



Julia Mihhailova

TEKSTIILIJÄÄTMETE PÜROLÜÜS

LÕPUTÖÖ

Tehnoloogia ja ringmajanduse instituut
Keskkonnatehnoloogia ja- juhtimine õppekava
Juhendaja: Deniss Klauson

Tallinn 2023

Mina Julia Mihhailova tõendan et lõputöö on minu/meie kirjutatud. Töö koostamisel kasutatud teiste autorite, sh juhendaja teostele on viidatud õiguspäraselt.

Kõik isiklikud ja varalised autoriõigused käesoleva lõputöö osas kuuluvad autorile ainuisikuliselt ning need on kaitstud autoriõiguse seadusega.

Juhendaja Deniss Klauson (allkirjastatud digitaalselt)

Lõputöö on kaitsmisele lubatud tehnoloogia ja ringmajanduse instituudi direktori korraldusega.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Julia Mihhailova

sünnikuupäev: 11.07.2000

annan Tallinna Tehnikakõrgkoolile (edaspidi kõrgkool) tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Tekstiilijäätmete pürolüüs

1. reprodutseerimiseks paberkandjal kõrgkooli raamatukogus avaldamise ja säilitamise eesmärgil;
2. elektroonseks avaldamiseks kõrgkooli repositooriumi kaudu;
3. kui lõputöö avaldamisele on instituudi direktori korraldusega kehtestatud tähtajaline piirang, lõputöö avaldada pärast piirangu lõppemist.

Olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile ja kinnitan, et:

1. lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid ega muid õigusi;
2. PDF-failina esitatud töö vastab täielikult kirjalikult esitatud tööle.

Tallinnas (allkirjastatud digitaalselt, kuupäev digiallkirjas)

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	4
1 TEKSTIILIJÄÄTMED	6
1.1 Tekstiiljäätmete mõju keskkonnale	7
2 TEKSTIILIJÄÄTMETE KÄITLEMISE VAJADUS	9
2.1 Tekstiiljäätmete ümbertöötlemise tehnoloogiad	10
3 PÜROLÜÜS.....	12
3.1 Katalüütiline pürolüüs	14
4 TEKSTIILIJÄÄTMETE PÜROLÜÜS	16
4.1 Tekstiiljäätmete pürolüüsil kasutatavad katalüsaatorid	20
KOKKUVÕTE.....	23
SUMMARY	25
VIIDATUD ALLIKAD.....	27

SISSEJUHATUS

Tänapäeval, tekstiilijäätmete koguse suurenemise tagajärjel, nende käitlemine ja mõju ümbritsevale keskkonnale tekitab üha rohkem muret. Inimesed kasutavad suurtes kogustes tekstiilist tehtud tooteid, mis edaspidi satuvad keskkonda ja aitavad kaasa selle saastamisele. Tekstiilijäätmetes sisalduvad esemed on enamasti rõivad, kingad, voodipesu, igasugused rätikud ja muud tekstiilist tehtud tooted.

Tekstiilitootmine on üks veereostuse põhjuseid. Vee saastumine tekstiilivärvainete ja kemikaalidega toob kaasa tõsise keskkonnaprobleemi, kuna väidetavalt on tekstiilide värvimine ja selle viimistlemine vastutav umbes 20% maailma veereostuse eest. Tuginedes Euroopa Liidu parlamendi kogutud andmetele ja statistikale, satub ookeanidesse umbes pool miljonit tonni sünteetilisest kangastest tekkinud mikrokiude aastas. [1] Jäätmete käitlemise eesmärk on tagada jäätmete ohutut taaskasutust, vähendada selle kogust ning sellest tulenevat keskkonnamõju ja just seetõttu on väga oluline.

Tekstiilijäätmete puhul kasutatakse mehaanilist, keemilist ja termilist ümbertöötlemist. Mehaaniline ümbertöötlemine on kõige sagedamini kasutatav meetod, mida kasutatakse piisavalt puhaste materjalide puhul, näiteks siis, kui puuvill on teistest tekstiilitüüpidest eraldatud. Puuvilla eraldamine teistest materjalidest aitab vältida selle värvimist ja pleegitust. Peale puuvilla eraldamist teistest materjalidest toimub selle jahvatamine ning seejärel saab purustatud puuvilla kasutada uute kiudude loomiseks. Sünteetiliste kiudude (polüester, nailon) või segatud kiudude (sünteetiline + looduslik) puhul kasutatakse tavaliselt keemilist ümbertöötlemist. See tehnoloogia pole veel laialdaselt kasutusele võetud, kuid on ettevõtteid, mis uurivad ja rakendavad sellist meetodit. [2] Termilise töötlemise eesmärk on tekstiilijäätmete põletamisel saadava soojusenergia taaskasutamine soojuse ja elektri kujul [3].

Termilise ümbertöötlemise tehnoloogia alla kuulub ka pürolüüs, mis on omakorda üks efektiivsemaid ning keskkonnasõbralikumaid alternatiive ja viise segatud või puhaste jäätmete ümbertöötlemiseks. Pürolüüsi käigus lagunevad ilma hapniku juurdepääsuta kõrgema temperatuuri mõjul suuremad molekulid väiksemateks. Pürolüüsil on ka palju eeliseid - see ei reosta keskkonda, kuna emissioonid peaaegu puuduvad ja võimaldab jäätmeid ümber töödelda kasulike toodete saamiseks. Selle protsessi tulemusena saadakse küttegaasi ja kütteõli. [4]

Tekstiili pürolüüsi abil saab tahkeid süsinikupõhiseid polümeere (looduslikud, sünteetilised ja nende segud) lagundada kolmeks pürolüüsiproduktiks: vedel (kütteõli), gaasiline (küttegaas) ja tahke

(kõrgmolekulaarne söetaoline orgaaniline aine ja tuhk). Pürolüüsi saab kasutada mitmesuguste kiudude puhul, mis ei ole eelnevalt sorteeritud, või segatud kiudude puhul. [5]

Pürolüüsi protsessi tõhususe parandamiseks ja pürolüüsiproduktide saagise tõstmiseks kasutatakse erinevat tüüpi katalüsaatoreid, kuid see protsess võib ka toimuda ilma nende abita. Kui aga kasutatakse katalüsaatoreid, siis neil on selles protsessis väga suur roll, sest neist oluliselt sõltub reaktsiooni kiirus, energiakulud ja efektiivsus. Katalüsaatorite abil saab suurendada teatud lõpptoodete kogust. Samuti katalüsaatori valik mõjutab reaktsiooni aega ja vähendab protsessi temperatuuri, mis omakorda teeb selle protsessi tõhusamaks. [6]

Esitatud töö eesmärgiks on uurida tekstiilijäätmete pürolüüsi protsessi ja teha lühiülevaade osade tekstiilijäätmete pürolüüsil kasutatavatest katalüsaatoritest ning nende mõjust pürolüüsitoodete saagisele. Eesmärgiks on välja selgitada, kuidas toimub pürolüüsiprotsess, millised tooted tekivad selle protsessi tulemusena ja kuidas üks või teine katalüsaator võib pürolüüsi käigus saadud lõpptoodete saagist mõjutada. Käesolevas lõputöös käsitletakse tekstiilijäätmeid, nende mõju keskkonnale, tekstiilijäätmete ümbertöötlemise tehnoloogiaid, tekstiilijäätmete pürolüüsi protsessi, selle eeliseid võrreldes teiste ümbertöötlemise tehnoloogiatega ja tekstiilijäätmete pürolüüsil kasutatavaid katalüsaatoreid ning nende rolli pürolüüsil.

1 TEKSTIILIJÄÄTMED

Tänu maailma rahvastiku kasvule ja elatustaseme paranemisele on tekstiilitootmine ja selle tarbimine viimastel aastal suurenenud. Lisaks on kiirmoe levik viinud sagedasemate asenduste tekkimiseni uuemate toodetega, suurendades seega tekstiilijäätmete kogust nii tootmises kui ka tarbimises. Selle tulemuseks on ka tekstiili tarbimise kasv inimese kohta. [7]

Tekstiilijäätmed on tekstiili- või rõivamaterjalid, mis ei ole enam kasutuskõlblikud või mida tarbija ei soovi enam kasutada. Tööstuses samuti tekib suur hulk tekstiilijäätmeid rõivaste ja aksessuaaride tootmisel ning neid ei kasutata pärast tootmist ja seetõttu visatakse need ära. [8] Tekstiilijäätmeid saab liigitada kolme kategooriasse [9]:

- Tootmisjärgsed tekstiilijäätmed;
- Tarbimiseelsed tekstiilijäätmed;
- Tarbimisjärgsed tekstiilijäätmed.

Tootmisjärgsed tekstiilijäätmed tekivad tekstiili ja rõivaste tootmisel ning võivad hõlmata kangaid, paberit ja pakkematerjale. Nad koosnevad tavaliselt lõikejäätmetest, riide ülejääkidest ja defektsetest kangastest. [10] Tarbimiseelsed tekstiilijäätmed on materjalid, mida kõrvaldatakse või ära visatakse enne, kui nad on tarbijale kasutamiseks valmis. Samuti tarbimiseelseteks tekstiilijäätmeteks on defektsed või üleliigsed tooted, mida ei saa müüa ega kasutada. Tarbimisjärgsed tekstiilijäätmed tekivad siis, kui tarbija on mingi toote ära kasutanud. Need tooted võivad olla rõivad või majapidamistooted, mida enam ei kasutata mingil põhjusel (kahjustatud mööbel, katkised/kulunud/üleliigsed riided) või lihtsalt visatakse ära. [11]

Eeltoodust järeldub, et tarbimisjärgseid tekstiilijäätmeid, mis võivad olla päris heas seisundis, on mõistlikum ja kergem võtta ringlusse, müües seda oma sugulastele või annetades abi vajajatele. Riided, mida mõned inimesed peavad vanaks ja üleliigseks, võivad teistele meeldida. Tarbimisjärgseid tekstiilijäätmeid, mida ei saa enam parandada või nad on kasutuskõlbmatud, oleks otstarbekam suunata ümbertöötlemisele. Tootmisjärgsed tekstiilijäätmed tekivad igas tootmisprotsessi etapis ja seda peetakse "puhtaks jäätmeteks", mida saab taaskasutada ilma ümbertöötlemiseta, kuna nad ei sisalda eemaldamist vajavaid esemeid nagu nõobid ja lukud. Tarbimiseelsed tekstiilijäätmed ei saa müüa ega kasutada

(defektne kaup, ülejäägid) ning neid sageli saadetakse prügilasse, kui neid hooaja lõpuks ei müüda. Seda tüüpi tekstiiljätmeid saab ringlusse suunata, müües seda jaemüügipunktide kaudu. [12]

1.1 Tekstiiljätmete mõju keskkonnale

Euroopa Liidus visatakse igal aastal ära umbes kuus miljonit tonni tekstiili, see on umbes 11 kg inimese kohta. Euroopa Liidus on tekstiilitööstusel neljas suurim negatiivne mõju keskkonnale ja kliimamuutustele ning kolmas suurim negatiivne mõju vee- ja maakasutusele. [13]

Tekstiilitootmine kasutab palju vett ja ka maad puuvilla ja muude kiudude kasvatamiseks. 2015. aastal kasutas tekstiili -ja rõivatööstus maailmas ligikaudu 79 miljardit kuupmeetrit vett, mis moodustab peaaegu 30% kogu veevajadusest Euroopa Liidus. Ühe puuvillase t-särgi tootmiseks kulub 2700 liitrit magevett. Sellest vee kogusest piisab ühele inimesele peaaegu 2,5 aastaks. [14] Sünteetilised kiud, millest samuti valmistatakse riideid, on põhimõtteliselt plastik. See moodustab 60% riiete valmistamise jaoks kasutatud materjalist. Sünteetilised kiud on odavad ja seega neid kasutatakse rohkem ja palju sagedamini. Pisikesed riideniidid rebenevad ja pesumasina filtrid ei suuda neid osakesi kinni püüda, kuna need on väga väikesed. Pisikesed plastikkiud (mikroplast) läbivad kergelt ka reoveepuhasti. Puhastatud reovesi lastakse seejärel koos riidekiududega jõgedesse ja merre, saastades neid. [15]

Moetööstus on väidetavalt vastutav 10% maailma süsinikdioksiidi heitkoguste eest. Euroopa Keskkonnaagentuuri andmetel põhjustasid tekstiiliostud Euroopa Liidus 2017. aastal umbes 654 kg CO₂ heitkoguseid inimese kohta. [14] Enamik sünteetilisi tekstiile valmistatakse naftakeemiatest, näiteks sünteetilisest kiududest ja polümeeridest (akrüül, polüester, nailon), mille tootmisel eraldub suures koguses süsinikdioksiidi (CO₂) [16]. Polüetüleenitereftalaati (PET) kasutatakse tekstiili- ja rõivatööstuses ning selle tootmiseks kasutatakse fossiilkütuseid, mis omakorda mõjutab maailma ressursse. Võrreldes puuvillaga kasutab see aga vähem vett ja tekitab vähem jäätmeid, kuid aga PET-toodete valmistamiseks kasutatavates materjalides võib esineda saasteaineid. Nendeks on koobalt, mangaan, sool, mida kasutatakse materjali omaduste parandamiseks. Puuvilla kasvatamisel kasutatakse pestitsiide ja kastmisvett, mis suurendab vee ülekasutust. Pestitsiidide kasutamine omakorda toob kaasa erinevate ohtlike kemikaale eraldumise atmosfääri. Põllumajandusmasinate kasutamine ja tootmisetapp (nt saagi korjamine) nõuavad suurtes kogustes energiat, mille tulemuseks on CO₂ heitkogused. [17]

Sealhulgas, muutub ka viis, kuidas inimesed üleliigsetest riidest lahti saavad - need pigem visatakse ära, selle asemel, et neid ringlusse suunata. Alates 1996. aastast on rõivaste ostmine ühe inimese kohta Euroopa Liidus kasvanud 40% võrra. Selle põhjuseks on hindade järsk langus – riideid valmistatakse odavamatest materjalidest ja neid saab osta peaaegu kõikjalt. Euroopa Liidu keskmine elanik kasutab igal aastal umbes 26 kg tekstiili ja 11 kg sellest visatakse ära. Kasutatud riideid võib eksportida, kuid enamik põletatakse või ladestatakse prügilatesse. Kogu maailmas taaskasutatakse rõivaks vähem kui 1% tekstiilidest, mis on osaliselt tingitud kehvast ümbertöötlemise tehnoloogiast. [14] Peamised tekstiilijäätmete prügilasse ladestamise riskid on pinnase ja põhjavee saastumine raskmetallidega, mida kasutatakse sageli tekstiili tootmisprotsessis värvainete komponentidena [18].

Kahtlemata on tekstiilijäätmetel suur mõju paljudele keskkonnavaldkondadele, alates pinnasest kuni õhuni. Elukvaliteedi parandamiseks ja tekstiilijäätmete probleemide lahendamiseks on hädavajalik rakendada seadusi, direktiive ja määrusi. Näiteks, vastavalt jäätmeseaduse ja pakendiseaduse muutmise seadusele, peab Eestis hiljemalt aastaks 2025 iga kohaliku omavalitsuse üksus viima tekstiilijäätmete liigiti kogumise [19]. Selle eesmärk on vähendada rõivaste liigset tarbimist ning edendada selle korduvkasutust [20].

2 TEKSTIILIJÄÄTMETE KÄITLEMISE VAJADUS

Tekstiilitööstuse jäätmed kujutavad endast olulist keskkonnaprobleemi, kuna nende kõrvaldamiseks kasutatakse sageli tavalisi prügilaid, kus jäätmeid ei võeta nõuetekohaselt ringlusse. Looduslike kiudude biolagunemiseks prügilas võib kuluda aastakümneid. Samal ajal eraldub lagunemise käigus atmosfääri kasvuhoonegaasid, metaan (põhjustab kasvuhooneefekti) ja CO₂. Sünteetiliste kiudude lagunemine prügilas võtab aega suurusjärgu võrra kauem ning mürgised ained võivad sattuda pinnasesse ja põhjavette. [21]

Tekstiilijäätmete ümbertöötlemisel on toodete materjalide mitmekesisus üheks takistuseks. Enamik rõivaid on valmistatud looduslike ja sünteetiliste tekstiilide segust. Tekstiilijäätmed samuti koosnevad erilaadsetest komponentidest, ehk nad on heterogeensed. Tekstiil võib olla nii üks (näiteks puuvill) kui teine (polüester) või mõlema segu. See kujutab endast seetõttu suurt ringlussevõtu probleemi, kuna tõhusa ringlussevõtu võimaldamiseks tuleb kiud eraldada üksikuteks komponentideks. See kehtib nii nõopide, pandlagede ja nõöpnõelte kui ka erinevatest kangastest valmistatud toodete puhul. Probleemiks on ka kunstmaterjalid, näiteks sünteetilised materjalid, eelkõige seetõttu, et sünteetilised materjalid kujutavad endast mikroplasti allikat. [22]

Riiete ja teiste tekstiilitoodete valmistamisel, erineva värvi kangade väikesed tükid jäetakse ilma ringlussevõtu võimaluseta. Lõppkokkuvõttes ladestatakse need jäätmed prügilasse. [23] Samas aga võimaldab tekstiilijäätmete mõistlikum ja vastutustundlikum ringlussevõtt lühikese ajaga saavutada järgmised eesmärgid [4]:

- saasteainete vältimine;
- taaskasutatavate jäätmete vähendamine;
- jäätmete ladestamise prügilasse vältimine;
- tekstiilkiudude tõhus kasutamine sekundaarses tootmises.

Reeglina tegelevad erinevad rõivapoeid ja ka osa brändidest vananenud tekstiilide kogumise, sorteerimise ja edaspidi müümisega. Eestis tegeleb sellega Uuskasutuskeskus, kuhu saab annetada asju, mis on muutunud üleliigseks ja anda nendele uue väärtuse.

Kui aga rääkida tekstiilijäätmete ümbertöötlemisest, siis näiteks Eestis tegeleb sellega ettevõtte Toom Tekstiil AS. Peamiselt on aga tegemist tekkide, madratsite ja tehniliste kangaste valmistamisel kangaste

ümbertöötlemisega taaskasutatavateks kangasteks. Tarbimisjärgsed tekstiiljäätmel sisaldavad sageli mittetekstiilseid materjale (nööbid, pandlad, klambrid jne), mida ei saa nende materjalist muuta nõutavate omadustega tööstuslikuks ringlusse võetavaks kangaks. Just seetõttu tarbimisjärgseid tekstiiltooteid ettevõtte ei kogu ega võta ringlusse. [24]

Tekstiiljäätmel professionaalne ringlussevõtt on kasulik mitte ainult utiliseerimiskulude vähendamise tõttu, vaid ka tootmistsüklisse tagastamise võimaluse seisukohalt. Taaskasutatud tekstiilkiud sobivad [25]:

- uute kangaste ja muude materjalide tootmiseks;
- pehme mööbli, mänguasjade ja madratsite täitmiseks;
- soojus- ja hüdroisolatsioonimaterjalide, põrandakatete jms tootmiseks.

2.1 Tekstiiljäätmel ümbertöötlemise tehnoloogiad

Tekstiiljäätmel ümbertöötlemiseks on mitmeid tehnoloogiaid, mille valik sõltub materjali koostisest ja omadustest. Sünteetilisi materjale, nagu polüestrit, saab töödelda pürolüüsi teel, kus materjali kuumutatakse hapniku puudumisel, mille tulemusena laguneb see väiksemateks molekulideks ning moodustab gaasilisi, vedelaid ja tahkeid tooteid. Looduslike materjalide (nt puuvill) töötlemiseks saab kasutada enim levinud mehaanilise ümbertöötlemise meetodit, mille käigus materjal purustatakse ja muudetakse kiududeks. Samuti saab tekstiiljäätmel ümber töödelda, kasutades muid meetodeid, nagu keemiline või termiline töötlemine. [26]

Tekstiili mehaaniline ümbertöötlemine on protsess, mille käigus muudetakse kangad kiududeks ilma kemikaalide kasutamiseta. See protsess hõlmab lihvimist ja kraasimist kiudude eraldamiseks kangast. Neid kiudusid saab ketrata lõngaks, mida saab seejärel kududa kangasteks. Kõigepealt lõigatakse kangajäätmel väikesteks tükkideks ja kiud eraldatakse spetsiaalses masinas. Masin teeb raske ja jämeda kraasimise, rebides kanga ja purustades selle osadeks. Saadud kiud segatakse seejärel toorkiududega eri proportsioonides. Mehaanilise ümbertöötlemise eeliseks on see, et puudub vajadus kiudude keemiliseks töötlemiseks värvimise näol, kuna kiududel on säilinud eelmisest värvimisest värv. Lisaks saab segu protsendi ja kiudude valiku muutmisega teha palju kangavalikuid erinevat tüüpi toodetele. Mehaanilise kiu töötlemise puuduseks on see, et kiudude kvaliteet ei ole nii kõrge kui esmaste kiudude puhul. Lõng muutub veidi jämedamaks ja seda ei saa kiu omaduste kadumise tõttu mitu korda ümber töödelda. [27]

Keemiline ümbertöötlemine lagundab materjali kiud väiksemateks fragmentideks, sh polümeeriahela oligo- ja monomeerideks. Tegemist on suletud protsessiga, mis on hästi kontrollitav ja tekitab vähe jäätmeid. Oligo- ja monomeere saab omakorda uuesti polümeriseeruda kvaliteetseks kiududeks. [28]

Tekstiilide keemiline ümbertöötlemine hõlmab [28]:

- mitmeid depolümeriseerimise keemilisi protsesse;
- kiudude lahustamist monomeeri või lahusti vormi, et saada uus kiuühend;
- uue ühendi ekstraheerimist segust.

Väljundtooted on enamasti sama kvaliteediga kui algsed, ilma et töötlemise ajal mehaanilised omadused saaksid märgatavalt kannatada. See annab palju kvaliteetsema tulemuse, kui mehaaniline ümbertöötlemine, kuna tegemist on kemikaale kasutatava tehnoloogiaga ning selle protsessi eeliseks on vähem piiranguid töödeldavale kangale. [28]

Tekstiilijäätmeid saab ka põletada, kuid seda pigem peetakse võimaluseks vähendada tekstiilijäätmete kogust prügilates. Põletamine ei ole eelistatud variant, kuna see avaldab väga suurt keskkonnamõju, mis tuleneb kasvuhoonegaaside, dioksiinide ja mürgiste ainete eraldumisest juhul, kui põletamist ei teostata nõuetele vastavalt. [29]

Mõistlikumaks ja keskkonnasõbralikumaks alternatiiviks oleks tekstiilijäätmete ümbertöötlemine pürolüüsi protsessiga kasulike toodete saamiseks. Konkreetsed tooted sõltuvad tekstiili materjalist ja protsessi tingimustest, nagu temperatuur, materjali viibimisaeg reaktoris ja kasutatavad katalüsaatorid. Tekstiilijäätmete pürolüüsil on võrreldes teiste tehnoloogiatega mitmeid eeliseid. Esiteks võimaldab see saada väärtuslikke tooteid, nagu kütused. Teiseks saab pürolüüsi rakendada erinevat tüüpi tekstiilijäätmete puhul, sealhulgas sünteetiliste materjalide puhul, mida võib olla raske muude meetoditega ümber töödelda. Kolmandaks võib pürolüüs olla keskkonnasäästlikum kui teised meetodid, kuna see võimaldab prügilasse ladestamise asemel kasutada jäätmeid ressursina. [30]

3 PÜROLÜÜS

Pürolüüs on termokeemiline töötlemine, mida saab rakendada igale süsinikku sisaldavale orgaanilisele ainele. Seda saab rakendada nii puhaste ainete kui ka segude puhul. Orgaanilised ühendid lagunevad osaliselt pürolüüsi käigus kõrgetel temperatuuridel hapnikuvabas või väga vähese hapnikusisaldusega keskkonnas. [31] Protsessi käigus tekib gaase, õli ja kivist (tahke jääk). Pürolüüsi temperatuur varieerub vahemikus 400-1000 °C ja sõltub valitud meetodist (Tabel 1). [32]

Tabel 1. Pürolüüsi meetodid [32]

Pürolüüsi meetod	Viibimisaeg, s	Keskmine temperatuur, °C
Tavaline/aeglane pürolüüs	300-1800	450
Kiire pürolüüs	0,5-2	725
Ülikiire/välg-pürolüüs	< 0,5	850

450-900 °C juures on gaasi saagis minimaalne, kuid õli saagis on maksimaalne. Võrreldes teiste meetoditega tekib kõige rohkem tahket jääki. Kõrgematel pürolüüsi temperatuuridel, üle 900 °C, on gaasi saagis maksimaalne ja õli ning tahke jäägi saagis minimaalne. Ülikiire/välg pürolüüs vähendab ka protsessi käigus tekkinud tahke jäägi kogust ja võrreldes teiste pürolüüsi meetodiga on ülikiirel pürolüüsil madal energiatarbimine. [33] Aeglane pürolüüs võib kesta mitu minutit või isegi tunde, samas kui kiire pürolüüs kestab vaid kaks sekundit ning seetõttu nõuab madalamat energiatarbimist.

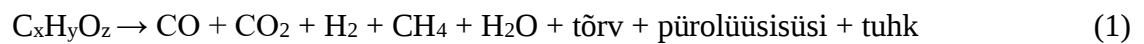
Pürolüüs läbib järgmised etapid [34]:

- soojuse eemaldamine soojusallikast protsessi temperatuuri tõstmiseks;
- esmaste kõrgetemperatuursete pürolüüsireaktsioonide algatamine;
- lenduvate ainete eraldumine;
- süsinikku sisaldavate jääkide moodustumine.

Orgaaniliste ühendite lagunemine toimub materjalide keemiliste sidemete katkemisel temperatuuri toimetel, kusjuures tekivad esialgsest ainest madalmolekulaarsemad ained, seega pürolüüs viib uute molekulide moodustumiseni. Näiteks, tekstiili puhul saab rakendada pürolüüsi protsessi, mille tulemusena, nagu varem mainitud, saab kütteõli, mis võib olla oma koostiselt sarnane diislikütusega. Niimoodi välditakse tekstiilijäätmete ladestamist prügilasse ja selle hilisemat negatiivset mõju ning

saadakse kütust, mida saab edaspidi kasutada ja müüa. Tänu sellele on pürolüüs muutumas kaasaegse tööstuse jaoks üha olulisemaks protsessiks, kuna see võimaldab tõsta tavapärase materjalide ja jäätmete väärtust. Erinevalt põlemisprotsessist, kus toimub materjali täielik või osaline oksüdatsioon energia saamiseks, põhineb pürolüüs kuumutamisel õhu puudumisel madalmolekulaarsemate produktide tootmisel. Hapniku juurdepääsu puudumisel kasutatakse hapnikku molekulidest endist. Erinevalt gaasistamise protsessile, toimub pürolüüs madalamal temperatuuril, ning selle eesmärk on eeskätt vedela kütteõli tootmine. [35]

Pürolüüsi protsessi saab kirjeldada järgmise reaktsiooniga [36]:



Hapnikupuuduse tõttu põlemist ei toimu ning pürolüüsitav aine laguneb termiliselt gaaside seguks ja kõrgmolekulaarseks jäägiks suurema süsiniku ja mineraalainete (tuha) sisaldusega e pürolüüsisöeks. Enamikku nendest gaasidest saab kondenseerida vedelikuks, mida nimetatakse pürolüüsiõliks, tegemist on kütteväärtusega orgaaniliste ühendite seguga. Osa pürolüüsi saadustest on ka madalatel temperatuuridel gaasid (CO_2 , CO , H_2 , CH_4). Osa pürolüüsigaasist -ja/või õlist saab protsessi jaoks soojust saamiseks põletada. Seega saadakse orgaanilise aine pürolüüsil kolm toodet: pürolüüsiõli, pürolüüsigaas ja tahke jääk. Nende toodete osakaal sõltub mitmetest teguritest, sealhulgas lähteaine koostisest ja protsessi parameetritest, kuid aga näiteks kütteõli saamise optimaalne pürolüüsi temperatuur on umbes 500 °C. [32]

Pürolüüsi protsess ise sõltub järgmistest teguritest [32]:

- töödeldava materjali koostisest ja omadustest;
- protsessi temperatuurist;
- materjali osakeste suurusest ja struktuurist;
- töödeldava materjali viibimisajast pürolüüsahjus.

Süsivesinike lagunemine pürolüüsil toimub radikaalse mehhanismiga. Reaktsiooniahela initsieerimine toimub nõrgema C-C sideme homolüütilise lõhenemisega temperatuuri toimetel ja vabade radikaalide moodustumisega. Tekkinud radikaalid liituvad teiste orgaanilise aine molekuliga, tekitades uusi radikaale, sh vesinikradikaale tertsiaarsete süsinikuaatomite kõrval asetsevatest funktsionaalrühmadest

vesinikuaatomite eraldamisel süsivesiniku molekulist. Saadud pikkade ahelate primaarsed radikaalid on ebastabiilsed, ja reageerivad edasi, kuni moodustuvad suhteliselt stabiilsed madalmolekulaarsed metüül-, etüül- jt radikaalid, mis saavad omakorda rekombineeruda, tekitades madalmolekulaarseid alkaane, mis on vähem reaktsioonivõimelised. Ühe või mitme radikaali moodustumise tõenäosus ahela jätkumise etapis sõltub süsivesiniku molekulaarstruktuurist. [37]

3.1 Katalüütiline pürolüüs

Pürolüüs võib toimuda nii katalüsaatoriga kui ka ilma selleta. Pürolüüsi ilma katalüsaatori abita nimetatakse termiliseks pürolüüsiks ja see nõuab tavaliselt kõrgemaid temperatuure. Katalüütilise pürolüüsi puhul toimub lagunemine katalüsaatorite abil ja see nõuab suhteliselt madalamaid temperatuure. Katalüütiline pürolüüs toimub valdavalt ioonse mehhanismiga, läbi karbokatioonide teket, kuid olulist rolli mängivad ka radikaalsed reaktsioonid. Kahe reaktsioonimehhanismi erinevus avaldub praktilises mõttes nendes tekkinud produktides. Ioonse mehhanismiga pürolüüsireaktsioonidel tekkivad primaarsed ja sekundaarsed karbokatioonid saavad oma radikaalildest pikkema eluea jooksul ennast stabiliseerimiseks ümber korraldada, moodustades tertsiaarsed karbokatioonid, milles üks süsinikuaatom on seotud kolme süsinikuaatomiga. Tulemusena on suurem isomeriseeritud ahelaga produktide osakaal, mis nnab kõrge oktaanarvuga. Radikaalreaktsioonidel süsivesinikahela isomeriseerimist ei toimu. Lisaks võivad ioonsetes reaktsioonides tekkivad karbokatioonid liituda kordsetele sidemetele, suurema ja sageli stabiilsema karbokatiooni moodustamiseks. Karbkatioonide tekkega kulgevad reaktsioonid on eelis just hargnenud ahelaga süsivesinikude moodustamiseks, mis tagavad kõrge oktaanarvu bensiinis. Reaktsioonimehhanismide erinevus põhjendab termilisel ja katalüütilisel pürolüüsil saadavate süsivesinikude struktuuri erinevusi. [38]

Katalüüs on erinevate keemiliste protsesside võti, kuna see soodustab reaktsiooni kulgemist ja tõstab reaktsiooni kiirust. Katalüsaatorid mängivad olulist rolli paljude kemikaalide sünteesil, seetõttu katalüütilisi reaktsioone kasutatakse paljudes tööstusharudes, nagu toiduainetetööstus, farmaatsia, tekstiilitööstus jne. Tänapäeva maailmas katalüsaatoreid kasutatakse enam kui 90% keemilistest tootmisprotsessidest. Vajadus paremate katalüsaatorite järele on tingitud nii suurendatud keskkonnakoormusest kui ka kasvavatest nõudmistest puhtama energia ja jäätmete kõrvaldamise järele. [39]

Katalüütiline pürolüüs täiendab termilise pürolüüsi protsessi toimimist ja tulemuslikkust ning võimaldab toota kvaliteetsemaid ja tõhusamaid vedelaid naftasaadusi kui termiline pürolüüs. Samal ajal vähenevad energiakulud. Katalüsaatorite kasutamine mängib olulist rolli õli või selle fraktsioonide destruktiivse töötlemisel ja sellele järgnevate krakkimisreaktsioonide kiiruse ja saagise suurendamisel, et saada soovitatavaid tooteid. [40]

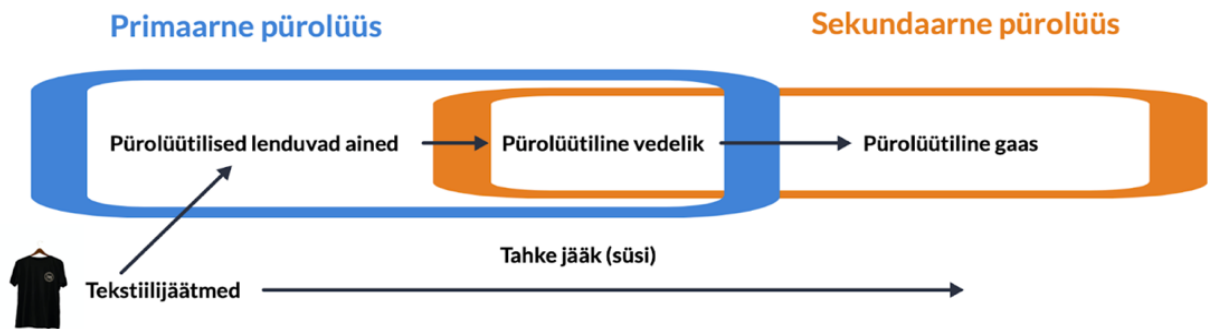
4 TEKSTIILIJÄÄTMETE PÜROLÜÜS

Tekstiili pürolüüs algab jäätmete laadimisega pürolüüsireaktoris. Reaktoris kuumutatakse jäätmeid ilma hapniku juurdepääsuta väga kõrge temperatuurini, mis võib ulatuda kuni 1000 °C-ni. Sellistel kõrgetel temperatuuridel kiudude pürolüüsi käigus hakkavad polümeeri makromolekulid lagunema väiksemateks molekulideks. Pürolüüsi protsessis laguneb tekstiilide kõrgmolekulaarne orgaaniline aine erinevateks pürolüüsiproduktideks, mis saavad olla kolmes agregaatolekutes: gaas, vedel ja tahke aine. [23]

Gaasiliste pürolüüsiproduktide koostiseks on enamasti CO_2 , CO , H_2 , CH_4 ja muud kerged süsivesinikud. Ülejäänud on vedelkütused ja süsinikujäägid. [23] Pürolüüsigaasi (eeskätt H_2 ja CO) saab kasutada otsese kütusena ja/või toorainena teiste süsivesinike ja alkoholidel sünteesil [34]. Mõned saadud tekstiili pürolüüsitooted on kütused. Kuna erinevaid kiude valmistatakse erinevatest polümeeridest, sõltub saadud kütuse kogus, koostis ja omadused kiu tüübist. [23] Pürolüüsikütus on väga perspektiivikas vedelkütus, mille saagis on maksimaalne kiire pürolüüsi tingimustes. See on reeglina hapnikusisaldavate orgaaniliste ühendite segu, mis koosneb pikema ahelaga süsivesinikest. Seda saab kasutada katlamajade või transpordivahendite kütusena. [34]

Pürolüüsi saab rakendada tekstiilide puhul, mis ei ole eelnevalt sorteeritud või koosnevad mitmetest komponentidest. Pürolüüsiprotsess ei vaja eeltötlust ning sobib määrdunud ja/või segatud tekstiilijäätmete ümbertöötlemiseks, k.a. prügilates ladestatud tekstiili ümbertöötlemiseks. Pürolüüs saab olla tõhusam kui teised ümbertöötlemise tehnoloogiad, sest näiteks mehaaniline ümbertöötlemine nõuab ringlusse võetavate kiudude eraldamist teistest materjalidest, samas kui keemilise ümbertöötlemise puhul kasutatakse kemikaale, mis ei ole keskkonna suhtes eriti sõbralikud. Nendeks on näiteks happed ja leelised, mis võivad olla keskkonnaohtlikud, kui ümbertöötlemist ei teostata vastavalt nõutele. Pürolüüs on tertsiaarne ümbertöötlemise tehnoloogia, st jäätmed muudetakse täiesti uueks tooteks. Nii saab tekstiilijäätmetes sisalduvast süsinikust täiesti uut keemilist ainet. [41]

Nagu varem mainitud, pürolüüsi tulemusena saame tahked, vedelad ja gaasilised tooted. Esimesena lagunevad primaarse pürolüüsi etapis tekkinud lenduvad ained pürolüütiliseks vedelikuks. Sekundaarse pürolüüsi etapi käigus lagundatakse pürolüütilised vedelikud termiliselt kergemateks molekulideks, saades lisaks ka pürolüütilist gaasi. Pärast kõigi pürolüütiliste lenduvate ainete vabanemist tekib kolmas faas, nimelt tahke jääk. (Joonis 1)



Joonis 1. Pürolüüsi käigus tekkivad ained [42]

Pürolüüsitoodete kogused ja koostised sõltuvad tugevalt töödeldavast materjalist ja pürolüüsi tingimustest. [42] Tavaliselt on tekstiilijäätmetest saadud vedelad tooted hapnikurikkad ühendid, mis sisaldavad süsivesinikke, nagu alkoholid, aldehüüdid, ketoonid ja karboksüülhapped. [43] Pürolüüsi toodete saagised sõltuvad ka pürolüüsi valitud meetodist ning mõõtühikuks on enamasti massiprotsent (e %). Massiprotsent näitab teatud komponendi massi suhet aine kogumassile.

Tabel 2 näitab mitmete uuringute tulemusi ja andmeid erinevatest tekstiilijäätmetest saadud pürolüüsitoodete keskmise saagise kohta. Arvesse võeti vastavat pürolüüsi keskmist temperatuuri, protsessis katalüsaatoreid ei kasutatud. Kõik uuringud on näidanud, et pürolüüsitoodete saagised sõltusid tugevalt materjali tüübist ja pürolüüsi tingimustest. [42] Tabelis kirjeldatud materjalid kuuluvad enim kasutatavate kangaste hulka. Nendeks on kindlasti puuvill (puhas ja kammitud), mustad ja sinised teksad, sünteetilised kiud, sh akrüülkiud, looduslikud kiud, ja segakiud.

Tabel 2. Erinevatest tekstiilijäätmetest saadud pürolüüsitoodete saagised [42]

Tekstiil	Keskmine temperatuur, (°C)	Pürolüütilise gaasi saagis, %	Pürolüütilise õli saagis, %	Tahke jäägi saagis, %
Puhas puuvill	800	-	-	8,5
Kammitud puuvill	525	59,9	21,6	21
Akrüülkiud	700	5,5	41	53
Looduslik kiud	625	22	48,5	26,3
Sinised teksad	800	43,3	38,4	18,4
Mustad teksad	800	46	36,8	17,2
Segatud kiud	600	80	-	20
Lina	450	28,7	44,6	28,5

Uuringud on näidanud, et saadud pürolüütiline gaas koosnes peamiselt põlevatest gaasidest nagu CO, H₂, süsivesinikud C₁–C₄, ja lisaks see sisaldas CO₂. Tabel 3 näitab mõnedest tekstiilijäätmetest saadud gaasi koostised. [42] Pürolüüsigaasi peetakse tänapäeval kogu maailmas peamiselt alternatiivseks säästlikuks soojusenergia allikaks. Mõnedes Euroopa riikides on pürolüüsigaasist saanud tavaline kütus, mida kasutatakse vett soojendavates seadmetes (küttesüsteemide jaoks). Pürolüüsigaasi saab kasutada erinevates tööstusharudes: küttegaasina, sisepõlemismootorites, elektri tootmiseks. [44]

Tabel 3. Erinevatest tekstiilijäätmetest saadud gaasi koostised [42]

Tekstiilijäätmete tooraine	Pürolüüsi teel saadud gaasi koostised
Lina	H ₂ : 0.09%; CO: 13.78%; CO ₂ : 74.51%; C ₁ –C ₄ : 9.41%
Džuut	H ₂ : 0.01%; CO: 15.03%; CO ₂ : 78.74%; C ₁ –C ₄ : 7.87%
Mustad teksad	H ₂ : 32%; CO: 9%; CO ₂ : 51%; C ₁ –C ₃ : 8 %
Süntetiline kiud	H ₂ : ~11 mol%; CO: ~15 mol %; CH ₄ : ~3 mol%; CO ₂ : ~ 71 mol%

Tekstiilijäätmetest saadava pürolüüsigaasi koostis oli tihedalt seotud pürolüüsi temperatuuri ja töödeldava tekstiili iseloomuga. Pürolüüsil saadud õlid kujutavad endast mitmesuguste keemiliste ühendite segusid, sealhulgas alifaatsed ja aromaatsed ühendid, fenoolid, karboksüülhapped, aldehüüdid,

alkoholid ning muud hapnikusisaldavad orgaanilised ühendid. Ilma täiendava töötlemiseta saab pürolüüsikütust kasutada põletamiseks näiteks katlamajades. Seda saab kasutada ka väikese hoonete küttesüsteemides. Pürolüüsikütus sobib eramaja või suvila kütmiseks. Selle protsessi tulemusena saadud toode ei sisalda agressiivseid aineid, kuna igasugused raskmetallid lähevad tuhaks. Kuna pürolüüsi peamiseks tooraineks on erinevad jäätmed, mis võivad mõjutada keskkonda, siis lahendatakse ka keskkonnaprobleemi. Pürolüüsikütust saab kasutada ka diislikütuse analoogina. Esimene on teisest raskem, kuid mitte oluliselt. Edasise töötlemisega, mis hõlmab destilleerimist fraktsioonideks, saab pürolüüsikütusest saada diislikütust. [45]

Tahke jäägina saadud söetaolist materjali saab sõltuvalt koostisest ja tuhasisaldusest kasutada adsorbendina saasteainete eemaldamiseks või näiteks tsemendi täiteainetena. Sõltuvalt kasutusala vajavad pürolüüsi tahked jäägid erinevat eeltötlust, nt mehhaanilist purustamist ja pooride pinna aktiveerimist auruga kasutamisel adsorbendina. [42] Suur pindala ja piisavad pooride suurus on väga olulised tahke jäägi toimimiseks konkreetsetes rakendusala.

Tekstiilijäätmate materjal mõjutab gaaside teket. Näiteks kui kangad on valmistatud puhas puuvillast, mis on omakorda peaaegu puhas tselluloosiallikas (puuvill koosneb tavaliselt 88–96 % tselluloosist, ülejäänud on valk, pektiinained ja vaha), tekitab pürolüüs kõigi teiste materjalidega võrreldes liiga vähe süsinikujääke. Sel juhul ei täheldata pürolüüsikütuse või gaasi moodustumist üldse. Huvitav on siinjuures see, et varasemad uuringud on näidanud, et pürolüüsi tulemusena saadud energia hulk sõltub suuresti tselluloosi kontsentratsioonist tooraines. [46] Kõikide tselluloosipõhiste komponentide hulgas on tekstiilijäätmed liigitatud rikkaimaks tselluloosiallikaks, seega võib tekstiilijäätmate energiaks ümbertöötlemine tagada osalise energiakatte paljudes maailma linnades. [47] Samas pürolüüsi tulemused kammitud puuvilla puhul näitavad, et protsessi jaoks vajalik temperatuur on madalam ja pürolüüsitoodete saagised on kõrgemad. Võrreldes tavalise puuvillaga on kammitud puuvill ülipehme puuvillane variant, mis on kvaliteetsem ja sobib paremini pürolüüsiks. Kammitud puuvilla pürolüüsi tulemuseks on kõrge pürolüüsigaasi saagis ning peaaegu samad õli ja tahke jäägi saagised.

Tekstiilijäätmate kiuline olemus võimaldab toota nende pürolüüsil ka kiulist aktiivsütt. Kiulisel aktiivsöel on olenevalt rakendusala olulisi eeliseid teiste aktiivsöe vormide, näiteks granuleeritud ja pulbrilise aktiivsöe ees. Lisaks võimaldab kiulise aktiivsöe olemus toota monoliite, kangaid ja vilte. Akrüültekstiilijäätmeid saab tõhusalt kasutada toorainena, et saada aktiivsüsi. Akrüülmaterjali puhul rakendati termilist töötlemist, et toota pürolüüsi abil kõrgema kvaliteediga aktiivsütt. [48] Kiud immutati

kemikaaliga, nagu tsinkkloriid ja fosforhape, ja seejärel karboniseeriti, kasutades pürolüüsiprotsessi söe füüsiliseks aktiveerimiseks. Akrüül andis suurima tahke jäägi saagise. Samal eesmärgil aktiivsöe saamiseks viidi looduslike kiudude pürolüüsi staatilises reaktoris ja saadud kivisütt uuriti sõltuvalt protsessi tingimustest mitmete omaduste järgi. Söestunud osakestel oli väike kuni keskmine pindala ja need olid suures osas mikropoorsed. [49]

2019. aasta artiklis räägitakse sellest, kuidas pürolüüsi objektideks valiti sama koostisega (puuvill/polüester), kuid erineva värviga (must ja sinine) teksad. Erinevad värvid nõuavad erinevaid metallilisandeid, milleks on Fe, Cu, Al, Zn, Ni jne. Kõige huvitavam on see, et teksade pürolüüsil on tekstiilivärvides sisaldavaid metalle saab kasutada katalüsaatoritena, mis tõstavad konversiooniastet ja vähendavad pürolüüsi protsessi aega. [50] Mõlemal juhul oli pürolüüsigaasi saagis kõige suurem võrreldes õli ja tahke jäägi saagisega. Kõik saadud pürolüüsiproduktid olid peaaegu sama saagisega nii mustade kui ka siniste teksade puhul, mis omakorda lubab järeldada, et musta ja sinise teksase puhul kasutatakse värvaineid, mis ei erine oma metallide koostise poolest väga drastiliselt, ning mõlema värvi teksad annavad pürolüüsiprotsessis peaaegu sarnased tulemused. Mustade teksade pürolüüsi gaasisaagis oli 2,7% suurem kui siniste teksade puhul. Õli ja tahke jäägi saagis erines vastavalt 1,6% ja 1,2%.

Üks 2016. aasta uuring oli suunatud segaküü pürolüüsile. Segaküü puhul rakendati pürolüüsi kolme erineva temperatuuriga (500 °C, 600°C ja 700 °C). Vedelgaasi ja tahke jäägi kõrgeim konversiooniaste saavutati temperatuuril 700 °C. Pürolüüsigaase ekstraheeriti iga 8 minuti järel ja tuvastati neis sisalduvad põhikomponendid. Koostises leiti CO, CO₂, CH₄ ja H₂. [51] Tabel 2 näitab, et segaküü pürolüüsil on pürolüütilise gaasi saagis võrreldes teiste tekstiilidega kõige suurim.

4.1 Tekstiilijäätmete pürolüüsil kasutatavad katalüsaatorid

Tekstiilijäätmete pürolüüsil lisatakse koos jäätmetega pürolüüsireaktoris ka katalüsaatorid. Katalüsaatorid võivad oluliselt tõsta pürolüüsiprotsessi efektiivsust, kiirendades reaktsiooni ning suurendades pürolüüsiproduktide saagist. [6] Tabel 4 näitab tekstiilijäätmeid, mille pürolüüsil kasutati katalüsaatoreid.

Tabel 4. Tekstiilijäätmete pürolüüsil kasutatavad katalüsaatorid ja vastavad produktide saagised [42]

Tekstiil	Katalüsaator	Keskmine temperatuur, (°C)	Pürolüütilise gaasi saagis, %	Pürolüütilise õli saagis, %	Tahke jäägi saagis, %
Džuut	Al ₂ O ₃	650	12,8	73	14,3
Kammitud puuvill	CaCO ₃	525	44,75	24,8	28,3
Kammitud puuvill	Na ₂ CO ₃	525	49,4	51,4	24,5
Süntetiline kiud	Co	720	73,9	7,1	19,1
Süntetiline kiud	SiO ₂	720	80,9	1,4	17,6

Süntetiliste kiudude puhul kasutati katalüsaatoreid Co ja SiO₂. Gaaside saagis oli õli omaga võrreldes tunduvalt kõrgem. Co katalüsaatoreid kasutatakse heitgaaside puhastamiseks. SiO₂ katalüsaatorit kasutatakse reaktsiooni kiiruse suurendamiseks ja selle temperatuuri alandamiseks. See aitab kaasa orgaaniliste ühendite lagunemisele vähem keerukateks molekulideks, mis lihtsustab nende eraldamist ja töötlemist. [42]

Kammitud puuvilla pürolüüsil saadud õli saagist saab tõsta katalüsaatorite abil: nt katsete tulemused näitavad, et katalüsaatorina on pesusooda ehk Na₂CO₃ tõhusam kui CaCO₃. Samuti näitas kõrgeid tulemusi tooraine kütteväärtus. CaCO₃ katalüsaatori roll on vähendada tahke jäägi teket ja vähendada soovimatute kõrvalsaaduste teket. CaCO₃ teeb seda, soodustades suurte molekulide lagunemist väiksemateks, mis suurema tõenäosusega moodustavad soovitud produkti. Kammitud puuvilla pürolüüsil ilma katalüsaatorit kasutamata oli suur pürolüüsigaasi saagis, kuid katalüsaatori lisamise tõttu vähenes gaasi saagis oluliselt. Katalüsaator omakorda aitas suurendada õli ja tahkete ainete saagist. Katalüsaatori kasutamisel oli pürolüüsiõli saagis maksimaalne. Saadud vedela toote omaduste analüüs näitas selle koostises furaane, ketoone, aldehüüde, harvemini karboksüülhappeid ja süsivesinikke. [52]

Samuti uuringud on tõestanud, et puuvillase tekstiilijäätmete puhul on katalüütiline pürolüüs väga keskkonnasõbralik ja kõrge konversiooniga, tekitades vedelkütust ja süsiniku. Naftast pärinevate tekstiilijäätmete (akrüül) puhul on pürolüüs puuvillaste kangaste pürolüüsiga võrreldes energiamahukam

ja vähem keskkonnasõbralik, kuna see tekitab ohtlikke kemikaale (benseeni derivaadid, polüakrüülsüvesinikud). [42]

Džuut on üks tekstiilitööstuses enim kasutatavaid looduslikke kiude. Seda saadakse taime koorest, mis tähendab seda, et džuuat on looduslik kiud. Katalüsaatorite (ZnO , Al_2O_3 , CuO , Fe_2O_3) lisamisega on võimalik tõsta pürolüüsiõli saagist ja selle kvaliteeti. Tabel 2 näitab, et loodusliku kiu pürolüüsi puhul saadakse vaid 41% õli. Kui aga kasutada džuuat pürolüüsil Al_2O_3 katalüsaatorit, siis pürolüüsiõli saagis tõuseb 73%-ni. Mitteväärismetallist katalüsaator suurendab pürolüüsigaasis põlevate gaaside saagist, nende hulka kuuluvad näiteks H_2 ja CO . [42]

KOKKUVÕTE

Lõputöös uuriti ja analüüsiti tekstiilijäätmete pürolüüsi protsessi ja selles kasutatavaid katalüsaatoreid. Kirjanduse ülevaate põhjal võeti kokku ja käsitleti tänapäevaseid saavutusi pürolüüsil põhineva tekstiilijäätmete ümbertöötlemisel.

Tekstiilijäätmete ümbertöötlemine ja keskkonnasäästlikum käitlemine võib oluliselt vähendada mõju keskkonnale. Tekstiilijäätmete ümbertöötlemiseks on mitmeid tehnoloogiaid, kuid pürolüüsi näol süsiniku ja energia ammutamine kasutatud tekstiilidest on paljutootav perspektiiv. Sellel on mitmeid eeliseid. Pürolüüs on tõhus viis tekstiilijäätmete ümbertöötlemiseks ja nende kõrvaldamiseks, mis vähendab prügilasse suunatavate või põletatavate jäätmete hulka. See võimaldab saada tooteid ja kütuseid, mida saab edaspidi kasutada erinevates tööstusprotsessides. Näiteks pürolüüsigaasi saab kasutada küttegaasina, sisepõlemismootorites ja elektri tootmiseks. Ilma täiendava töötlemiseta saab pürolüüsikütust kasutada põletamiseks katlamajades.

Kuigi pürolüüs võiks olla üks parimaid tehnoloogiaid tekstiilijäätmete ümbertöötlemiseks, on endiselt probleeme ja küsimusi. Kindlasti tuleks teadlikkuse tõstmiseks läbi viia täiendavaid uuringuid tekstiilijäätmete pürolüüsiprotsessi kohta. Hetkel ei ole sellel teemal palju uuringuid läbi viidud ja osa nendest on tehtud mõni aeg tagasi, nii et palju võis juba muutuda. Rohkem tähelepanu tuleks pöörata ümbertöödeldava tekstiilmaterjali koostisele. Enamikes praegustes uuringutes on kasutatud sama tüüpi tekstiilijäätmekasutajaid, kuid aga tekstiilid koosnevad peamiselt looduslikest ja sünteetilistest kiududest, nagu puuvill, polüester ja nailon. Lisaks võib tekstiil sisaldada muid lisandeid (nt valgendi), mis võivad mõjutada pürolüüsiprotsessi tõhusust ja kulgu. Arvestades, et praktiliselt saab pürolüüsiprotsessi rakendada keerukama koostisega tekstiilijäätmekasutajate puhul, võib nii tekstiilijäätmekasutajate erinev koostis, kui ka lisandite mõju uurimine tekstiilijäätmekasutajate pürolüüsil olla oluline tulevane töö.

Tekstiilijäätmekasutajate pürolüüsis kasutatakse mitut tüüpi katalüsaatoreid. Nende lisamine mõjutab oluliselt pürolüüsitoote kvaliteeti ja saagist ning protsessi aega. Näiteks võib pürolüüsi reaktsiooni kiirendamiseks kasutada metallkatalüsaatoreid, nagu raud, vask, nikkel ja koobalt. Milline katalüsaator on konkreetsete tekstiilijäätmekasutajate pürolüüsi jaoks parim, võib sõltuda tekstiili koostisest ja omadustest ning nõuab üksikasjalikumalt uurimist. Praegustes uuringutes ei kasutatud katalüsaatoreid kõikide tekstiilijäätmekasutajate puhul, vaid ainult teatud tekstiilide puhul. Tuleb rohkem uurida pürolüüsiprotsessi, kasutades katalüsaatoreid erinevate tekstiilijäätmekasutajate puhul.

Pürolüüsiproduktide saagis ja koostis sõltuvad tugevalt pürolüüsi protsessi parameetritest (nagu temperatuur, lähteaine materjal). Peaaegu kõik praegused uuringud kasutasid ühte parameetrite komplekti, mis omakorda ei anna pürolüüsi teel saadud toodetest täpsemat ja põhjalikumat ülevaadet. Lõpptoodetega seotud tekstiilijäätmete pürolüüsi protsessi parameetreid tuleb optimeerida ja põhjalikumalt uurida, et veelgi parendada saadud toodete kvaliteeti.

Vaja on põhjalikke uuringuid tekstiilijäätmete pürolüüsi protsessi energeetilise ja majandusliku analüüsi kohta. Energia- ja majandushinnangud on kasulikud tekstiilijäätmetest saadud pürolüütiliste toodete keskkonnavalade kasu demonstreerimiseks. Tuleks samuti välja töötada matemaatilised mudelid ja valemid, et uurida erinevate pürolüüsi protsessi tingimuste ja muude asjakohaste tegurite mõju keskkonnale ja majandusele. Kogu protsessi võimalike kulude hindamiseks tuleb läbi viia tekstiilijäätmete tarnimise teostatavus/olelusringi täielik analüüs. Lisaks sellele tuleb arvesse võtta, et muud tööstuslikud vajadused ja valitsuse õigusaktid võivad veelgi mõjutada tekstiilijäätmete ringlussevõtu tehnoloogiate elujõulisust pürolüüsi kaudu.

Võrreldes põletamisega on pürolüüsil olulisi eeliseid. Peamine eelis on see, et pürolüüs ei saastu keskkonda ega kahjusta inimeste tervist. Praegu on keskkonnaprobleemid ja nende mõju inimeste tervisele väga teravad, mis tähendab, et kõik nendele probleemidele sobivad lahendused aitavad kaasa inimeste elukvaliteedi parandamisele ning aitavad vältida või vähendada globaalseid keskkonnaprobleeme.

Tekstiilijäätmete heterogeensus ja keerukus küll muudab ringlussevõtu majanduslikult keeruliseks ülesandeks. Vaatamata nendele väljakutsetele on pürolüüs tõhus tekstiilijäätmete ümbertöötlemise tehnoloogia, kui toimub pidev teadus- ja arendustegevus. Seni käsitletakse tekstiilijäätmete pürolüüsi protsessiga seotud probleeme ja soovitusi pürolüüsi edaspidiseks uurimiseks.

Autor usub, et selle töö praktiline rakendamine võib leida aset Tallinna Tehnikakõrgkooli loengutel. Materjale saab kasutada jäätmekäitluse loengute raames. Mainides tekstiilijäätmeid ja nende ümbertöötlemise tehnoloogiaid, võib ühe alternatiivina välja tuua pürolüüsimetodi.

SUMMARY

Nowadays, with the increase in textile waste, its treatment and environmental impact are becoming a huge concern. People use a lot of textile products that later end up in the environment and contribute to its pollution. Textile production is one of the causes of water pollution and has many other negative impacts on the environment. Textile waste management is very important, because it ensures the safe recycling of it, reduces its quantity and the associated environmental impact.

Pyrolysis, in turn, can be considered as an alternative to other methods of textile recycling. It is a thermal decomposition of organic and many inorganic compounds in the absence of oxygen. As a result of pyrolysis, three products are formed in different aggregate states: pyrolysis gas, fuel oil and solid residue.

The title of this graduation thesis is Pyrolysis of Textile Waste. The aim of the presented work is to study the process of pyrolysis of textile waste and to make a brief overview of the catalysts used in the pyrolysis of some textile waste and their effect on the yield of pyrolysis products. The goal is to find out how the pyrolysis process works, which products are produced as a result of this process, and how one or another catalyst can affect the yield of the final products obtained during pyrolysis. The author of this thesis decided to focus on textile waste, its impact on the environment, textile waste recycling technologies, the textile waste pyrolysis process and the catalysts used in the pyrolysis of textile waste.

The first chapter reviews textile waste and its impact on the environment. The author describes post-industrial, pre-consumer and post-consumer textile waste. In the part about the impact of textile waste on the environment, general statistical facts are given, namely how much water goes into textile industry, how much CO₂ emissions result from textile purchases, the number of textiles thrown away per capita etc. In the second chapter, attention is paid to the needs of textile waste management, as well as possible ways to recycle textile waste. Author reaches the conclusion that more responsible textile waste management helps to achieve many goals in a short time. This includes avoidance of the pollutants, reduction of recyclable waste, prevention of landfilling the textile waste and efficient use of textile in secondary production. Reviewing all possible ways of recycling textile waste, including mechanical, chemical, and thermal recycling, the author concludes that pyrolysis is one of the best and promising textile recycling technology. In the third chapter, the author describes in detail the process of pyrolysis, and in chapter four, reviews the pyrolysis of the textile waste themselves.

The author has studied many articles and researches about the pyrolysis of textile waste, and also described the improvement of this process by adding catalysts. Catalysts complement the performance and efficiency of the thermal pyrolysis process and enable the production of higher quality and more efficient liquid petroleum products than thermal pyrolysis. Several types of catalysts are used in the catalytic pyrolysis of textile waste. For example, metal catalysts can be used to accelerate the pyrolysis reaction.

The results of the research showed that although pyrolysis could be one of the best technologies for more efficient and environmentally friendly recycling of textile waste, there are still problems and questions. Certainly, further research on the pyrolysis process of textile waste should be conducted to raise awareness. Until now, not many studies have been conducted on this topic, and many of them were done some time ago, so a lot could already change. Which catalyst is best for the pyrolysis of a particular textile waste may depend on its composition and properties and requires more comprehensive study. It can give a more detailed overview of the catalysts used in pyrolysis and the process itself.

More attention should be definitely paid to the composition of the recycled textile material. Most current studies have used the same type of textile waste, but textiles are mainly composed of natural and synthetic fibers. Considering that in practice the pyrolysis process can be applied to textile waste with a more complex composition, the investigation on the pyrolysis of different compositions of textile waste can be an important future research.

Compared to incineration of textile waste, pyrolysis has significant advantages. The main factor is that all combustion products do not enter the environment, nature is not polluted and people's health is not harmed. Currently, environmental problems and their impact on human health are very acute, which means that any suitable solutions will help improve people's quality of life and help prevent or reduce global problems. The heterogeneity and complexity of textile waste makes recycling an economically challenging task. Despite these challenges, pyrolysis is an effective option for disposal of textile waste, subject to continuous research and development. So far, problems related to the pyrolysis process of textile waste and recommendations for future pyrolysis research are discussed.

VIIDATUD ALLIKAD

- [1] Euroopa Parlament Uudised, „Tekstiilitootmise ja -jäätmete mõju keskkonnale (infograafik)“, jaanuar 2021.
<https://www.europarl.europa.eu/news/et/headlines/society/20201208STO93327/tekstiilitootmise-ja-jaatmete-moju-keskkonnale-infograafik> (vaadatud jaanuar 14, 2023).
- [2] Wikipedia, „Textile recycling“. https://en.wikipedia.org/wiki/Textile_recycling. (vaadatud jaanuar 16, 2023).
- [3] R. Gadkari ja M. Burji, „TEXTILES WASTE RECYCLING“, juuni 2014.
<https://textilevaluechain.in/in-depth-analysis/articles/textile-articles/textiles-waste-recycling/> (vaadatud aprill 04, 2023).
- [4] О. А. Амиркулов, „Переработка отходов методом пиролиза“, Universum: технические науки, kd. 5, nr 86, pp. 59-61, mai 2021, doi: 10.32743/UniTech.2021.86.5.
- [5] D. Damayanti, „Possibility Routes for Textile Recycling Technology“, Polymers, kd. 13, nr 21, pp. 14-16, november 2021, doi: 10.3390/polym13213834.
- [6] A. Pattiya, „Catalytic pyrolysis“, pp. 29-64, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-101029-7.00002-3.
- [7] B. Zamani, „Life cycle assessment of clothing libraries: can collaborative consumption reduce the environmental impact of fast fashion?“, Journal of Cleaner Production, kd. 162, pp. 1368-1375, september 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.128.
- [8] Audaces, „How to properly dispose of your clothing company’s textile waste?“. <https://audaces.com/en/blog/textile-waste> (vaadatud märts 22, 2023).
- [9] M. Kivisoo, Tekstiiljäätmete käitlemine Eestis, Bakalaureusetöö, Eesti Maaülikool, Tartu, 2020.
- [10] D. G. K. Dissanayake, „Managing post-industrial textile waste: current status and prospects for Sri Lanka“, The Journal of The Textile Institute, kd. 112, nr 11, pp. 1804-1810, november 2020, doi:10.1080/00405000.2020.1845461.
- [11] BlazonRevstance, „Post-consumer textile products recycling“. <https://blazon.revstance.com/post-consumer-textile-products-recycling/> (vaadatud veebruar 25, 2023).

- [12] „Textile waste: putting a solution to a worldwide problem“, august 2022.
<https://recoverfiber.com/newsroom/textile-waste-putting-a-solution-to-a-worldwide-problem>
(vaadatud aprill 04, 2023).
- [13] „EU Strategy for Sustainable and Circular Textiles“. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52022DC0141> 2022 (vaadatud veebruar 15, 2023).
- [14] EL Reporter korrespondent, „Tekstiilitootmise ja jäätmete mõju keskkonnale“, detsember 2020.
<https://et.eureporter.co/frontpage/2020/12/29/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment/> (vaadatud märts 27, 2023).
- [15] И. Воробьева, „Как ваша одежда загрязняет Мировой океан“, jaanuar 2019.
<https://style.rbc.ru/health/5c40838d9a7947e36251985e> (vaadatud aprill 18, 2023).
- [16] C. A. Echeverria, W. Handoko, F. Pahlevani ja V. Sahajwalla, „Cascading use of textile waste for the advancement of fibre reinforced composites for building applications“, Journal of Cleaner Production, kd. 208, pp. 1524-1536, jaanuar 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.227.
- [17] S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf, A. Krief, L. Kebler ja K. Kümmerer, „Material circularity and the role of the chemical sciences as a key enabler of a sustainable post-trash age“, Sustainable Chemistry and Pharmacy, kd. 17, september 2020, doi: 10.1016/j.scp.2020.100312.
- [18] X. Liang, X.-a. Ning, G. Chen, M. Lin, J. Liu ja Y. Wang, „Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants“, Ecotoxicology and Environmental Safety, kd. 98, pp. 128-134, detsember 2013, doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.09.012.
- [19] „Jäätmeseaduse ja pakendiseaduse muutmise seadus“.
<https://www.riigiteataja.ee/akt/105052021001> (vaadatud märts 27, 2023).
- [20] I.-M. Einmaa, „Eestil pole veel võimekust moetoöstuse tekstiilijääke ümber töödelda“, oktoober 2022. <https://www.err.ee/1608771688/eestil-pole-veel-voimekust-moetoostuse-tekstiilijaake-umber-toodelda> (vaadatud märts 27, 2023).
- [21] Y. P. Rago, D. Surroop ja R. Mohee, „Torrefaction of textile waste for production of energy-dense biochar using mass loss as a synthetic indicator“, Journal of Environmental Chemical Engineering, kd. 6, nr 1, pp. 811-822, veebruar 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.055.
- [22] Keskkonnaministeerium, „Tekstiil ringlusse!“, november 2021. <https://envir.ee/et/tekstiilringlusse> (vaadatud veebruar 18, 2023).

- [23] R. Miranda, C. Sosa_Blanco, D. Bustos-Martínez ja C. Vasile, „Pyrolysis of textile wastes: I. Kinetics and yields“, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, kd. 80, nr 2, pp. 489-495, oktoober 2023, doi: 10.1016/j.jaap.2007.03.008.
- [24] K. Jõgisaar, „Toom Tekstiil aitab uuele elule teki-, madratsi- ja tehniliste tekstiilide tootmisel tekkivad jäätmed“, detsember 2018. <https://www.bioneer.ee/toom-tekstiil-aitab-ueele-elule-teki-madratsi-ja-tehniliste-tekstiilide-tootmisel%C2%A0tekkivad-j%C3%A4%C3%A4tmed> (vaadatud veebruar 21, 2023).
- [25] „Переработка текстиля: почему она становится все популярнее“. <https://nporecycle.ru/articles/pererabotka-tekstilya-pochemu-ona-stanovitsya-vsye-populyarnee/> (vaadatud märts 01, 2023).
- [26] О. Кадникова, „Методы и устройства переработки отходов швейно – трикотажной промышленности“, 2017. https://biblio.rii.kz/wp-content/uploads/2019/04/cadnicova-metody_ystroystvo.pdf (vaadatud aprill 03, 2023).
- [27] S. Saha, „Textile Recycling: The Mechanical Recycling of Textiles Wastes“, august 2020. <https://www.onlineclothingstudy.com/2020/08/textile-recycling-mechanical-recycling.html> (vaadatud aprill 03, 2023).
- [28] S. Saha, „Textile Recycling: The Chemical Recycling Process of Textiles“, august 2020. <https://www.onlineclothingstudy.com/2020/08/textile-recycling-chemical-recycling.html> (vaadatud aprill 03, 2023).
- [29] „Incineration of Textile Waste“. <https://sustainfashion.info/incineration-of-textile-waste/> (vaadatud aprill 04, 2023).
- [30] „Пиролиз твердых бытовых отходов“. <https://masakarton.com/piroliz-tverdyh-bytovyh-othodov/> (vaadatud aprill 03, 2023).
- [31] „Что такое пиролиз?“. <https://dymohod-pech.ru/polezno-znat/chto-takoe-piroliz.html> (vaadatud märts 29, 2023).
- [32] „Biomass Pyrolysis“. <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537> (vaadatud märts 29, 2023).

- [33] „Пиролиз: понятие, технология, процесс, схема, продукты“. <https://ztbo.ru/o-tbo/stati/piroliz/piroliz-ponyatie-tehnologiya-protsess-skheama-produkty> (vaadatud aprill 25, 2023).
- [34] „What Is Pyrolysis?“, oktoober 2021. <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/wyndmoor-pa/eastern-regional-research-center/docs/biomass-pyrolysis-research-1/what-is-pyrolysis/> (vaadatud aprill 27, 2023).
- [35] „What is pyrolysis process?“. <https://www.biogreen-energy.com/what-is-pyrolysis> (vaadatud märts 29, 2023).
- [36] J. Rittfors, „Thermochemical textile recycling“, Magistritöö, Chalmersi tehnikaülikool, Rootsi, 2020.
- [37] „Термическое разложение при пиролизе“. <https://proofoil.ru/Oilrefining/Oilrefining56.html> (vaadatud aprill 04, 2023).
- [38] E. O. Osung, „Techno-Economic Evaluation of Thermal and Catalytic Pyrolysis Plants for the Conversion of Heterogeneous Waste Plastics to Liquid Fuels in Nigeria“, Journal of Power and Energy Engineering, kd. 10, nr 7, juuli 2022, doi: 10.4236/jpee.2022.107004.
- [39] P. Parthasarathy, S. Zuhar, T. Al-Ansari ja G. McKay, „A review on catalytic CO₂ pyrolysis of organic wastes to high-value products“, Fuel, kd. 335, märts 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.127073.
- [40] O. Oyeleke, O. Ohunakin ja D. Adelekan, „Catalytic Pyrolysis in Waste to Energy Recovery Applications: A Review“, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, kd. 1107, 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1107/1/012226.
- [41] Scholarly Community Encyclopedia, "Chemical Treatment for Textile Waste". <https://encyclopedia.pub/entry/29139> (vaadatud aprill 25, 2023).
- [42] H. S. Lee, S. Jung, K.-Y. A. Lin, E. Kwon ja J. Lee, „Upcycling textile waste using pyrolysis process“, Science of The Total Environment, kd. 859, nr 2, veebruar 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160393.
- [43] A. Molino, S. Chianese ja D. Musmarra, „Biomass gasification technology: The state of the art overview“, Journal of Energy Chemistry, kd. 25, nr 1, pp. 10-25, jaanuar 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2015.11.005.

- [44] „Пиролизный газ: получение, температура горения, использование“. <https://autogear.ru/article/462/772/piroliznyi-gaz-poluchenie-temperatura-goreniya-primenenie/> (vaadatud mai 04, 2023).
- [45] „Получение пиролизного топлива“. <https://pirolizator.ru/your-benefit/received-products-after-waste-processing/getting-pyrolysis-oil/> (vaadatud mai 04, 2023).
- [46] A. Jeihanipour, K. Karimi, C. Niklasson ja M. Taherzade, „A novel process for ethanol or biogas production from cellulose in blended-fibers waste textiles“, Waste Management, kd. 30, nr 12, pp. 2504-2509, detsember 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2010.06.026.
- [47] L. Nunes, „Economic and environmental benefits of using textile waste for the production of thermal energy“, Journal of Cleaner Production, kd. 171, pp. 1353-1360, jaanuar 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.154.
- [48] M. A. Nahil ja P. T. Williams, „Activated carbons from acrylic textile waste“, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, kd. 89, nr 1, pp. 51-59, september 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.05.005.
- [49] P. T. Williams ja A. R. Reed, „Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste“, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, kd. 70, nr 2, pp. 563-577, detsember 2003, doi: 10.1016/S0165-2370(03)00026-3.
- [50] S. Yousefa, J. Eimontas, N. Striūgasb, M. Tatariantsc, M. A. Abdelnabyd, S. Tuckutee ja K. Linas, „A sustainable bioenergy conversion strategy for textile waste with self- catalysts using mini-pyrolysis plant“, Energy Conversion and Management, kd. 196, pp. 688-704, september 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.06.050.
- [51] C. Balcik-Canbolat, B. Ozbey, N. Dizge ja B. Keskinler, „Pyrolysis of commingled waste textile fibers in a batch reactor: Analysis of the pyrolysis gases and solid product“, International Journal of Green Energy , kd. 14, nr 3, novemver, 2016, doi: 10.1080/15435075.2016.1255634.
- [52] S. Barışçı ja M. S. Öncel, „The Disposal of Combed Cotton Wastes by Pyrolysis“, International Journal of Green Energy , kd. 11, nr 3, pp. 255-266, september 2013, doi:10.1080/15435075.2013.772516.