

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Eglė Lekavičiūtė

**PLASTIKŲ ATLIEKŲ PIROLIZĖS ALYVOS PANAUDOJIMAS  
ALTERNATYVIŲ DEGALŲ GAMYBOJE**

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos  
Magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovė: prof. dr. Audronė Žukauskaitė

KLAIPĖDA, 2020

Klaipėdos Universitetas

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos magistro baigiamasis darbas

## **PLASTIKŲ ATLIEKŲ PIROLIZĖS ALYVOS PANAUDOJIMAS ALTERNATYVIŲ DEGALŲ GAMYBOJE**

Autorė: E. Lekavičiūtė

Darbo vadovė: prof. dr. Audronė Žukauskaitė

### **ANOTACIJA**

Plastikų gamybos apimtys nuo 1950 m. ženkliai išaugo ir 2017 metais siekė 348 milijonų tonų. Vis augantį plastikų populiarumą lemia tokios jų savybės, kaip lengvumas, patvarumas, nedidelės kainos ir platus pritaikymas. Daugiausia plastiko yra sunaudojama pakuočių, vienkartinė indų gamyboje. Šių produktų tarnavimo laikas nėra ilgas, todėl didžioji dalis atliekų greitai atsidūria sąvartynuose. Plastikų atliekos kelia vis didesnę susidomėjimą, kadangi plastikai nėra biologiškai skaidūs, jiems suirti reikia nuo kelių šimtų iki tūkstančio metų, plastikai teršia aplinką ir vandenynus, neigiamai veikia jų ekosistemą, žaloja gyvūnus. Pirolizė yra efektyvus būdas perdirbti plastiko atliekas ir tuo pačiu gauti naudingus produktus.

Tyrimo metu atliktos trijų skirtingų plastikų (HDPE, PP, PS) pirolizės. Gautoms alyvoms atlikta  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrinė analizė parodė, jog alyvų sudėtyje yra daug nesočių junginių, lemiančių mažą pirolizės alyvų oksidacinį stabilumą ir ribojantį alyvų panaudojimą alternatyvių degalų gamyboje. Atmosferinės distiliacijos metu gautos dyzelinės frakcijos yra stabilesnės už benzinines frakcijas. Sudaryti mišiniai iš distiliatų ir oksidacinį stabilumą gerinančių priedų (pirokateholio, fenolio, dumblių pirolizės alyvos). Visais atvejais mišinių su fenolio priedu oksidacinis stabilumas yra didesnis. PP dyzelinės frakcijos atveju, mišinio su fenoliu oksidacinis stabilumas siekia 32 minutes ir tai yra 36 proc. didesnis rezultatas, lyginant su dyzeline frakcija be fenolio.

Baigiamąjį darbą sudaro: 61 puslapis, 4 lentelės, 17 paveikslų.

**Raktiniai žodžiai:** polietilenas, polipropilenas, polistirenas, pirolizė, pirolizės alyva, benzininė ir dyzelinė frakcija, oksidacinis stabilumas, antioksidantai, pirokatecholis, fenolis.

# TURINYS

ĮVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	5
1.1. Plastikų paklausa pasaulyje.....	5
1.1.1. Plastikų gamybos apimtys .....	5
1.1.2. Populiariausi plastikai.....	6
1.1.3. Plastikų atliekos ir perdirbimas.....	7
1.2. Plastikų pirolizė.....	10
1.2.1. Veiksniai, lemiantys pirolizės proceso efektyvumą .....	10
1.2.2. Pirolizės reaktorių tipai .....	12
1.2.3. Plastikų pirolizės alyvos apdorojimo metodai .....	13
1.2.3.1. Fizikiniai metodai.....	14
1.2.3.2. Cheminiai metodai .....	14
1.3. Degalų stabilizavimas antioksidantais .....	16
2. TYRIMŲ METODAI.....	19
2.1. Pirolizės proceso aprašymas.....	20
2.2. Pirolizės alyvų atmosferinė distiliacija .....	21
2.3. Mišinių paruošimas .....	22
2.4. Pirolizės alyvų, distiliatų ir mišinių tyrimai .....	22
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	28
3.1. Plastikų pirolizė.....	28
3.2. HDPE, PP, PS pirolizės alyvų spektrinės analizė .....	30
3.2.1. HDPE pirolizės alyvos spektrinė analizė.....	30
3.2.2. PP pirolizės alyvos spektrinė analizė .....	32
3.2.3. PS pirolizės alyvos spektrinė analizė .....	34
3.3. Pirolizės alyvų savybių tyrimas.....	37
3.4. Pirolizės alyvų atmosferinė distiliacija .....	39
3.4.1. Distiliatų savybių tyrimas .....	41
3.4.2. Distiliatų su priedais tyrimas .....	46
3.5. Rezultatų apibendrinimas .....	49
IŠVADOS.....	51
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	53
SUMMARY .....	57
PRIEDAI .....	58

## ĮVADAS

Sparčiai besikeičiančiame pasaulyje plastikų gamybos apimtys vidutiniškai didėja po 8,4 proc. kasmet. Daugiausia plastiko yra sunaudojama pakuočių, vienkartinių indų gamyboje. Šių produktų tarnavimo laikas nėra ilgas, todėl didžioji dalis atliekų greitai atsiduria sąvartynuose. Plastikų atliekos yra opi problema, kadangi plastikai nėra biologiškai skaidūs, jiems suirti reikia nuo kelių šimtų iki tūkstančio metų, plastikai teršia aplinką ir vandenynus, neigiamai veikia jų ekosistemą, žaloja gyvūnus. Dėl to labai svarbu imtis veiksmų, kuriais būtų galima sumažinti atliekų kiekį, jas paverčiant naujais produktais ar energijos šaltiniu.

Šiuo metu didelio dėmesio susilaukia terminis plastikų atliekų perdirbimas, vadinamas pirolize, kuomet bedeguonėje aplinkoje ir esant aukštomis temperatūroms ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) polimerinė medžiaga yra suskaidoma į trumpesnes angliavandenilių grandines. Tokiu būdu gaunami dujiniai bei skystieji produktai ir kietos agregatinės būsenos liekana – anglis. Atliekant pirolizę gali būti naudojami ir katalizatoriai, kurie leidžia vykdyti procesą žemesnėje temperatūroje ir trumpesnį laiko tarpą. Pirolizė yra tinkamas būdas perdirbti sudėtingas polimerines atliekas, turinčias labai daug mišrių medžiagų ir nereikalaujantis išankstinio atliekų rūšiavimo.

Pirolizės metu gaunama skysta pirolizės alyva gali būti panaudojama kaip žaliava chemijos pramonėje, tačiau didesnio susidomėjimo sulaukia tyrimai, bandant ją pritaikyti alternatyvių degalų gamyboje. Nors plastikų pirolizės alyva pasižymi didele šilumine verte ( $>40\text{ MJ/kg}$ ), tačiau norint atitikti kitus komerciniams degalams keliamus reikalavimus, reikalingi papildomi pirolizės alyvos savybių gerinimo metodai (fizikiniai ir cheminiai). Dažniausiai šiais metodais siekiama padidinti alyvų oksidacinį stabilumą.

**Darbo tikslas:** Įvertinti plastikų atliekų pirolizės alyvų panaudojimo galimybes alternatyvių degalų gamyboje.

### Darbo uždaviniai:

- 1) Atlikti skirtingų plastikų pirolizę (PP, HDPE, PS), įvertinti gautų produktų išėigas ir fizikines savybes.
- 2) Nustatyti plastikų pirolizės alyvų chemines struktūras atliekant  $^1\text{H}$  BMR ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrinę analizę.
- 3) Išanalizuoti pirolizės alyvų frakcinę sudėtį ir ištirti atmosferinės distiliacijos metu gautų distiliatų savybes.
- 4) Nustatyti priedų (pirokateholio, fenolio bei dumblių pirolizės alyvos) įtaką distiliatų oksidaciniam stabilumui.
- 5) Įvertinti alyvų, jų distiliatų ir mišinių su priedais savybių tinkamumą alternatyvių degalų gamyboje.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Plastikų paklausa pasaulyje

Plastikai ir jų gaminiai yra neatsiejama šiuolaikinio gyvenimo dalis. Plastikų gamybos apimtys nuo 1950 m. gerokai išaugo ir 2017 m. siekė 348 milijonų tonų (Geyer et. al., 2018). Padidėjusi polimerinių medžiagų gamyba gali būti siejama su sparčiu pasaulio gyventojų skaičiaus didėjimu, kurį lydi ekonomikos augimas ir geresnės gyvenimo sąlygos. Be to, vis augantį plastikų populiarumą lemia tokios jų savybės, kaip lengvumas, patvarumas, nedidelės kainos ir platus pritaikymas. Iš plastikų yra gaminami įvairūs produktai: apsauginės pakuotės, automobilių dalys, mobilieji telefonai, pastatų izoliacinės medžiagos, medicinos prietaisai, namų apyvokos reikmenys, žaislai ir t.t.

### 1.1.1. Plastikų gamybos apimtys

Didžioji dalis plastikų yra pagaminama Kinijoje 29,4 proc., Vakarų Europoje 18,5 proc. ir Šiaurės Amerikoje 17,7 proc.. Šios šalys taip pat yra ir pagrindinės plastikų vartotojos. Kalbant apie plastiko sunaudojimą, Šiaurės Amerikoje ir Vakarų Europoje didelį plastiko sunaudojimą lemia plastikų kiekis, tenkantis vienam gyventojui, o Kinijoje tai lemia didelis gyventojų skaičius (Ryberg et. al, 2018). Plastiko suvartojimas vienam gyventojui Vakarų Europoje ir Šiaurės Amerikoje siekia 100 kilogramų. Azijoje šiuo metu vienam asmeniui sunaudojama tik 20 kg, tačiau tikima, kad šis skaičius ateityje sparčiai augs (Gourmelon, 2015).

2018 m. pasaulyje plastiko gaminių eksporto pardavimai siekė 79 milijardus JAV dolerių. Žvelgiant atskirai į žemynus, Europos šalių eksportuotų plastikinių gaminių vertė sudarė didžiausią dalį – 43,7 proc. Nuo Europos mažai atsiliko Azija, kurios plastiko pardavimai siekė 41,5 proc., o Šiaurės Amerikos tiekėjų – 13,3 proc. pasaulio eksporto. 1 lentelėje pateikta 10 šalių, kurių 2018 m. plastiko gaminių eksporto vertės (JAV doleriais) buvo didžiausios:

**1 lentelė.** Šalys, kurių plastiko gaminių eksportas 2018 m. buvo pelningiausias (Ryberg et. al., 2018)

Nr.	Šalis	Eksporto vertė, mln.	Eksporto dalis pasaulyje, proc.
1	Kinija	19,5	24,7
2	Vokietija	9,9	12,5
3	JAV	7,2	9,2
4	Italija	3,3	4,2
5	Prancūzija	3,0	3,8

<b>6</b>	Lenkija	2, 3	2, 9
<b>7</b>	Nyderlandai	2, 2	2, 8
<b>8</b>	Japonija	2, 2	2, 7
<b>9</b>	Čekija	2, 0	2, 5
<b>10</b>	Meksika	2, 0	2, 5

(1 lentelės tęsinys)

1 lentelėje išvardytos dešimt šalių 2018 m. sudarė beveik 70 proc. plastiko gaminių eksporto. Tarp minėtų didžiausių eksportuotojų plastikinių gaminių pardavimai už šalies ribų nuo 2014 m. sparčiausiai augo Lenkijoje, Čekijoje ir Meksikoje. Pasaulinė tendencija rodo, kad plastikų gamyba, jų taikymas bei naudojimas ir toliau didės visame pasaulyje (Geyer et. al., 2018).

### 1.1.2. Populiariausi plastikai

Yra žinoma apie 50 skirtingų rūšių plastikų ir įvairių jų atmainų, todėl Amerikos plastikų pramonės draugija sukūrė standartinę plastikų ženklavimo sistemą, kuri padeda vartotojams atpažinti ir rūšiuoti pagrindinius plastiko tipus. Plastikiniai gaminiai yra ženklinami specialiais trikampio ženklais ir yra suskirstyti į septynias grupes:

- 1) Polietilentereftalatą (PET),
- 2) Didelio tankio polietileną (HDPE),
- 3) Mažo tankio polietileną (LDPE) ir linijinį mažo tankio polietileną (LLDPE),
- 4) Polivinilchloridą (PVC),
- 5) Polipropileną (PP),
- 6) Polistireną (PS),
- 7) Kiti (OTHER) plastiko gaminiai, kuriems priskiriami polikarbonatas (PC), polimetilmetakrilatas (PMA), poliamidas (PA) ir kt. (Ozkan, 2015).

Dažniausiai naudojamos polimerinės medžiagos yra PP (16 proc.), LDPE, LLDPE (12 proc.), PVC (11 proc.), HDPE, (10 proc.) ir PET (5 proc.), kurie sudaro kiek daugiau nei 50 proc. visų pasaulyje naudojamų plastikų. 2017 m. Europoje PP buvo pagaminta 9,5 mln.t. Tuo pat metu LDPE buvo pagaminta kiek mažiau – 8,9 mln.t., HDPE – 6,3 mln.t., PVC – 5,2 mln.t., PET – 3,8 mln.t. ir mažiausiai PS – 1,9 mln.t. (Association of plastics manufacturers, 2018). Didžioji dalis plastikų yra sunaudojama pakuočių (30 proc.), statybinių medžiagų ir konstrukcijų (17 proc.) bei transporto dalių (14 proc.) gamybai (Ryberg et. al, 2018).

Pasaulyje populiariausias ir didžiausiais kiekiais gaminamas yra polipropilenas (PP). Jis yra laikomas vienu lengviausiu ir universaliausiu polimeru, gali būti formuojamas skirtingais būdais: injekciniu liejimu (*injection molding*), ekstruzija, liejimu išpučiant ir kt. Paprastai komercinis PP būna 75 proc. izotaktinio (pusiau kristalinio) ir 25 proc. ataktinio (amorfino) polimero mišinys. PP

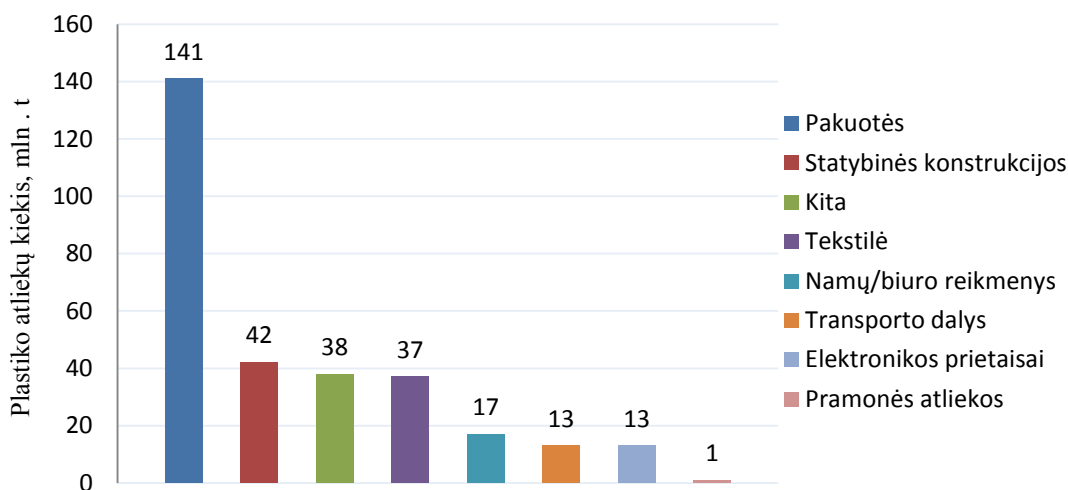
plačiai naudojamas dėl tokių savybių kaip atsparumas daugeliui rūgščių, šarmų ir tirpiklių, mažo tankio, didelis standumo, tvirtumo, atsparumo smūgiams ir karščiui bei skaidrumo. Iš šio plastiko yra gaminami vienkartinio bei daugkartinio naudojimo indai, maisto pakuotės, žaislai ir automobilių dalys. Polipropileno paklausa sparčiai didėja, todėl tai yra viena iš labiausiai paplitusių mikroplastikų rūšių, randamų jūrose ir vandenyuose (Blair, Quin, 2017).

Buityje naudojamą polietileną galima suskirstyti į mažo tankio polietileną (LDPE), didelio tankio polietileną (HDPE) bei linijinį mažo tankio polietileną (LLDPE). Iš trijų minėtų, HDPE pasižymi geresnėmis šiluminėmis, elektrinėmis ir mechaninėmis savybėmis, o LDPE ir LLDPE pasižymi geresniu lankstumu, atsparumu smūgiams ir tinkamumu formuoti plėvelėms. Dėl šių priežasčių LDPE ir LLDPE daugiausia naudojami įvairioms plėvelėms, pakuotėms gaminti. HDPE plastikas apibūdinamas kaip mažai šakota linijinė polimerinė grandinė, turinti aukštą kristališkumo laipsnį, kuris lemia medžiagos tvirtumą. Dėl minėtų savybių, HDPE yra plačiai naudojamas gaminant pieno, ploviklių ir kitos paskirties butelius, naftos talpyklas, žaislus ir kita. (Blair, Quin, 2017).

Polistirenas (PS) yra universalus plastikas, kuris gali būti naudojamas grynas arba kaip putplastis. Bendrosios paskirties polistirenas yra skaidrus, kietas ir trapus. Dėka skaidrumo PS sėkmingai yra naudojami medicinos ir maisto produktų pakuotėms, laboratoriniams įrenginiams bei elektronikos prietaisų dalims gaminti. Išputintas polistirenas (IPS) paprastai yra suspaudžiamas į lakštus ir karštyje formuojami padėklai mėsos, žuvies produktams ar kiaušiniams laikyti. Iš IPS taip pat gali būti tiesiogiai formuojami puodeliai ir įvairūs dubenėliai sausam maistui. Putplastis pasižymi tvirtumu ir puikia šilumos izoliacija, todėl yra plačiai naudojamas greito maisto restoranuose (McKeen, 2014).

### **1.1.3. Plastikų atliekos ir perdirbimas**

Auganti plastikų paklausa ir gamybos apimtys lemia vis didesnius plastiko atliekų kiekius visame pasaulyje (Devasahayam et. al., 2019). Bendrai plastikas sudaro apie 16 proc. komunalinių atliekų. 2 paveiksle pateikta, kokios plastikos atliekos ir kokiais kiekiais susidarė 2015 m. (Ritchie, Roser, 2018). Yra paskaičiuota, kad maždaug 33 proc. viso plastiko, pagaminamo kiekvienais metais, yra vienkartinio naudojimo ir paprastai per 12 mėnesių nuo pagaminimo atsiduria sąvartyne ir net 15–40 proc. panaudoto plastiko patenka į vandenynus (Blair, Quin, 2017). Aplinkai ir gyviesiems organizmams ypač pavojingos yra suskilusio plastiko nano- (<100 nm) ir mikro- (100 nm to 5 mm) dalelės, kurias praryja dauguma jūros ir sausumos gyvūnų. (Devasahayam, et al, 2019). Šios dalelės gali pažeisti gyvųjų organizmų ląsteles, sutrikdyti jų viduje vykstančius biocheminius procesus bei gyvybines funkcijas, todėl svarbu protingai atsikratyti nebenaudojamo plastiko.



**2 pav.** Skirtingos paskirties plastiko atliekų susidarymas pasaulyje 2015 m. (Ritchie, Roser, 2018)

Paprastai yra trys pagrindiniai plastiko atliekų tvarkymo būdai: mechaninis ir cheminis perdirbimas, deginimas bei vežimas į sąvartynus (Guo et. al., 2017). 2016 m. Europoje pirmą kartą buvo perdirbta daugiau plastiko atliekų (31,1 proc.), palyginti su kiekiu, išvežtu į sąvartynus (27,3 proc.). Vis dėl to, didžioji dalis plastikų (41,6 proc.) buvo sudeginta (Association of plastics manufacturers, 2017). Kai kuriuose šaltiniuose dar yra išskiriamas ketvirtasis plastiko atliekų tvarkymo būdas, kuris yra labiau prevencinis – tai plastikų naudojimo mažinimas, kuris gali būti pritaikytas tiek pramonėje, tiek buityje.

*Cheminis perdirbimas.* Viena iš galimybių tvarkyti plastiko atliekas yra jų pakartotinis panaudojimas arba perdirbimas į antrines medžiagas. Tokiu būdu galima perdirbti tik termoplastikus, kurie kaitinami išsilydo, o po to vėsinant formuojami nauji gaminiai. Jau panaudotų, dalinai užterštų plastikų lydalų maišymas leidžia pagaminti prastinės kokybės, žemesnius reikalavimus atitinkančius produktus. Siekiant patenkinti pramonės sektorių techninius reikalavimus, į lydalų mišinius dedami įvairūs užpildai ir priedai:

- talkas ( $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ ), kalcio karbonatas ( $CaCO_3$ ) ir titano dioksidas ( $TiO_2$ );
- termoplastinė guma, tokia kaip etileno-propileno-dieno monomeras (EPDM) arba stireno-butadieno kaučiukas (SBS);
- funkciniai priedai, tokie kaip antioksidantai ir ultravioletiniai (UV) stabilizatoriai.

Nepaisant lakiųjų teršalų, išsiskiriančių lydant plastiko atliekas (Huang et al., 2013), cheminis perdirbimas yra paprastai ekologiškiausias plastiko atliekų šalinimo būdas. Tokiu būdu prailginamas polimerinės medžiagos tarnavimo laikas, nors neišvengiama būsimų atliekų ateityje. Be to, cheminis plastiko perdirbimas yra ekonomiškai perspektyvi praktika, nes perdirbtas plastikas sutaupo 20–50 proc. rinkos kainos, lyginant su naujais gaminiiais (Guo et. al., 2017).

Termoplastinis polietilentereftalatas (PET) laikomas plačiausiai perdirbamu plastikumu, jo perdirbimas sudaro maždaug 75–80 proc. visų plastikų perdirbimo. Daugiausia butelių ir pakuočių gamybai naudojamas PET yra svarbus tuo, kad perdirbant jo atliekas susigrąžinama beveik 100 proc. plastiko žaliavos. Kitų plastikinių medžiagų perdirbimas yra sudėtingesnis ir ne toks efektyvus. Pavyzdžiui, daugiasluoksnių ir kompozicinių medžiagų perdirbimas gali būti nepaprastai brangus, nes kompozicinėse medžiagose vyrauja termoreaktingų plastikų, pluoštinių medžiagų ir kitų priemaišų, kurios apsunkina perdirbimo procesą. Taip pat sudėtinga perdirbti poliolefinus, tokius kaip polipropilenas, nes jie turi polinkį oksiduotis, todėl perdirbant šias medžiagas papildomai reikalingi antioksidantai, kurie kontroliuotų plastikų oksidaciją. Vis dėl to, plastikinės medžiagos gali būti perdirbtos tik ribotą kiekį kartų, nes po kiekvieno perdirbimo prastėja plastiko fizikinės savybės ir galiausiai jis vis tiek atsidūria sąvartyne ar yra sudeginamas (Blair, Quin, 2017).

*Deginimas.* Dažnai plastikų atliekos yra apdorojamos termiškai – sudeginamos. Deginant galima apdoroti ir pašalinti didelius atliekų kiekius, jų užimamą tūrį sumažinti 70 – 80 proc. Nors yra naujų technologijų, tokių kaip pirolizė, kurių metu iš plastiko atliekų išgaunama alyva alternatyviam kurui gaminti, tačiau įprastai, kaip energijos šaltinis yra naudojama šiluma, išsiskyrusi plastikų degimo metu. Plastikų šilumingumas viršija 40 MJ/kg dėl didelio anglies, vandenilio ir mažo pelenų kiekio (Devasahayam et al, 2019). Tai reiškia, kad vienas kilogramas plastiko atliekų turi tokią pačią šiluminę vertę, kaip ir vienas litras degalų, todėl energetiniu požiūriu, plastiko atliekas deginti naudinga.

Vis dėl to, deginant plastikines medžiagas išsiskiria ne tik šiluma, bet ir labai toksiškos cheminės medžiagos, tokios kaip furanai, dioksinai bei polichlorinti bifenilai, kurios gali turėti rimtų padarinių žmonių sveikatai ir aplinkai. Deginant PVC išsiskiria halogenai, kurie daro įtaką klimato kaitai, PS degimo produktai yra kenksmingi centrinei nervų sistemai. Plastikų degimo metu išsiskiriantys dioksinai nusėda vandenvietėse, pasėlių laukuose, vėliau patenka į mūsų maistą ir organizmą. Vienas pavojingiausių yra 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioksinas (TCDD), sukiantis vėžį ir neurologinius pažeidimus, sutrikdantis skydliaukės ir kvėpavimo sistemos veiklą. Taigi plastikinių atliekų deginimas padidina širdies ligų riziką, sukelia kvėpavimo takų negalavimus, tokius kaip astma ir emfizema, sukelia bėrimus, pykinimą, galvos skausmą bei daugelį kitų susirgimų (Verma et. al., 2016). Dėl žalingo poveikio žmonių sveikatai, plastiko atliekų deginimas nėra geriausias būdas spręsti atliekų klausimą, o jeigu šis būdas vis tiek pasirenkamas, plastikų deginimo procesas turėtų būti vykdomas atokiau nuo gyvenviečių.

*Sąvartynai.* Plastiko atliekų kaupimas sąvartynuose yra plačiai taikoma praktika visame pasaulyje, ypač mažiau išsivysčiusiose šalyse, nes tai yra pigesnis ir paprastesnis būdas, nei plastikų perdirbimas. Dėl to net 21–42proc. viso pasaulio plastiko atliekų sandėliuojama sąvartynuose (Jambeck et. al., 2015). Atviruose sąvartynuose polimerinės medžiagos yra veikiamos sudėtingu

aplinkos sąlygų: kintančios temperatūros, didelio druskingumo, fizinio krūvio ir mikrobu degradacijos, dujų susidarymo (pvz., CO<sub>2</sub> ir CH<sub>4</sub>), sąlyčio su vandeninga aplinka, kurios pH nuo 4,5 iki 9 (Nizzetto et al., 2016). Dėl minėtų veiksnių, laikui bėgant plastikai suyra į smulkesnes daleles, kurios lengviau gali patekti į dirvožemį, požeminį bei gruntinį vandenį ir pridaryti nemažai žalos aplinkai ar gyviesiems organizmams.

Kasmet pusė pagamintos kietojo plastiko produkcijos yra neatsakingai iššvaistoma. Tai reiškia neišnaudotas ekonomines galimybes, kurios vien tik JAV galėtų uždirbti daugiau nei 8 milijardų JAV dolerių per metus (Garcia, Robertson, 2017). Remiantis Europos teisės aktais, plastiko atliekų vežimas į sąvartynus turėtų būti paskutinis variantas, kai negalimos kitos alternatyvos. Dėl Europos strategijos pereiti prie žiedinės ekonomikos. veiksmai, mažinantys plastiko atliekų kiekį ir skatinantys jų antrinį panaudojimą, yra laikomi prioritetiniais.

## **1.2. Plastikų pirolizė**

Šiuo metu vienas iš patraukliausių, didžiausio susidomėjimo sulaukiančių plastiko atliekų perdirbimo būdų yra pirolizė, kai bedeguonėje arba mažai deguonies turinčioje aplinkoje, esant padidintoms temperatūroms (>400 °C) plastiko polimerinės grandinės yra suskaidomos į mažesnės molekulinės masės molekules nutraukiant C–C ir C–H jungtis (Budsareechai et. al., 2019). Plastikų terminio skilimo metu susidarę organiniai garai kondensuojami ir paverčiami skystu produktu – alyva. Nedideliais kiekiais, kaip šalutiniai pirolizės proceso produktai, susidaro kieta apanglėjusi medžiaga, kuri gali būti suaktyvinama ir naudojama vandens valymui, sunkiųjų metalų, dūmų ir kvapo pašalinimui bei H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> dujos, kurios gali būti panaudotos, kaip energijos šaltinis. Atliekų pavertimas naudingais energetiniais produktais užtrunka apie 2–4 valandas.

Pirolizė yra puikus būdas panaudoti mišrų ir nešvarų plastiką, kuris jau nėra tinkamas perdirbimui. Šis terminis procesas sėkmingai naudojama konvertuoti visų rūšių plastiko atliekas į skystą pirolizės alyvą, išskyrus PVC ir PET, nes jie sukelia korozijos procesus ir vamzdžių užsikimšimą pirolizės reaktoriuose. Yra atlikti tik keli tyrimai su PVC dėl pirolizės metu išsiskiriančių pavojingų chloro dujų susidarymo. Pirolizuojant PE taip pat iškyla sunkumų, nes vietoje skystos alyvos susidaro vaškas. Be to, pirolizė yra bene vienintelis būdas visiškai panaudoti PS atliekas kurio metu jos gali būti paverčiamos vertingesniais naftos produktais, o ne visam laikui patekti į sąvartynus, kadangi atskirti, rūšiuoti ir perdirbti PS putplastį dėl mažo tankio yra ekonomiškai nenaudinga (Sharuddin et. al., 2016).

### **1.2.1. Veiksniai, lemiantys pirolizės proceso efektyvumą**

Iš plastiko atliekų galima gauti iki 80 proc. skysto pirolizės alyvos. Jos išeiga priklauso nuo daugelio parametrų, tokių kaip temperatūra, slėgis, kaitinimo greitis, drėgmės kiekis žaliavoje,

išlaikymo laikas, plastiko rūšis ir dalelių dydis. Tinkamai parinkus plastikų pirolizės proceso sąlygas, galima pasiekti maksimalų efektyvumą, esant mažiausioms energijoms sąnaudoms.

*Temperatūra.* Skysto produkto išeiga sumažėja, o dujų išeiga padidėja didinant temperatūrą. Be to, temperatūra turi įtakos ir pagamintos alyvos kokybei. Žemesnėje temperatūroje susidaro ilgos angliavandenilių grandinės, o esant aukštesnei temperatūrai dėl C–C jungčių skilimo susidaro trumpesnės grandinės. Aukštoje temperatūroje (500–600 °C) vykdant PS pirolizę, stireno kiekis pirolizės alyvoje sumažėja (Miandad et. al., 2006). Tai rodo, kad stirenas aukštesnėje temperatūroje skyla į kitus junginius, tokius kaip toluenas ir etilbenzenas.

*Plastikas.* Plastiko rūšis turi reikšmingos įtakos pirolizės proceso metu gaminamos skysto alyvos kokybei ir kiekiui. Iš skirtingų žaliavų pagaminta skysta alyva turi skirtingas fizikines ir chemines savybes, tokias kaip klampa, tankis, kaloringumas, cheminė sudėtis ir kt. Anot Siddiqui ir Redhwi (2009), iš PS plastiko gaunama mažiau klampi skysta alyva dėl trumpesnių angliavandenilinių grandinių, susidarančių pirolizės proceso metu. Iš PE ir PP gaminama alyva pasižymi didesniu klampumu. Pastebėta, kad atliekant mišrių plastiko atliekų (PS, PP ir PE) pirolizę, esant 350 °C temperatūrai, susidaro apie 60 proc. aromatinių angliavandenilių. Pagaminta skysta alyva pasižymi panašiomis savybėmis kaip ir įprastas dyzelinas: tankiu  $\sim (0,8 \text{ kg/m}^3)$ , klampa (iki  $2,96 \text{ mm}^2/\text{s}$ ), drumstimosi temperatūra ( $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pliūpsnio temperatūra ( $30,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ir šilumine verte ( $41,58 \text{ MJ/kg}$ ) (Syamsiro et. al., 2014).

*Slėgis.* Pirolizės metu slėgis daro įtaką dujinių produktų išeigai. Esant aukštesnėms temperatūroms (virš  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ir didinant slėgį, dujinių produktų išeiga taip pat didėja. Anglies kiekis skystame pirolizės produkte (alyvoje) taip pat priklauso nuo slėgio – didesniame slėgyje susidaro mažesnės molekulinės masės alyva su trumpesnėmis angliavandenilių grandinėmis. Be to, slėgis tiesiogiai veikia polimerų C–C jungčių skilimo greitį. Pastebėta, kad padidinus slėgį, dvigubųjų jungčių susidarymo greitis sumažėja (Murata, 2014).

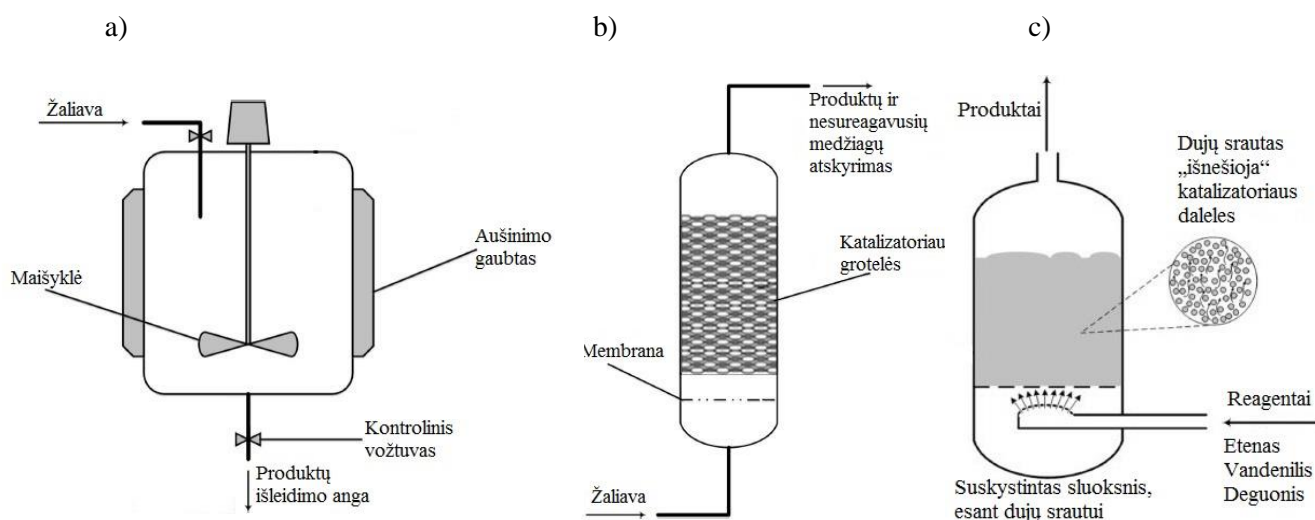
*Išlaikymo trukmė.* Šį parametą galima apibrėžti kaip vidutinį laiko tarpą, kurį žaliava praleidžia reaktoriuje ir kuris turi įtakos produkto kokybei. Ilgesnis žaliavos išlaikymas (pirolizės proceso vykdymas) padidina pirminio, termiškai stabilaus produkto, tokio kaip mažos molekulinės masės angliavandenilių, išėigą. Tačiau, išlaikymo trukmė yra reikšminga tik tam tikrame temperatūrų intervale. Nustatyta, kad didesnis skystos pirolizės alyvos kiekis, esant ilgesnei išlaikymo trukmei, yra gaunamas, kai temperatūra nėra aukštesnė, nei  $685 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todėl aukštesnėje nei  $685 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, žaliavos išlaikymo trukmė reaktoriuje turi mažesnę įtaką skysčių ir dujų išėigai (Sharuddin et. al., 2016)

*Katalizatorius.* Plastiko atliekų pirolizė gali būti atliekama dalyvaujant katalizatoriui (katalizinė pirolizė) arba nesant katalizatoriaus (terminė arba nekatalitinė pirolizė). Atliekant katalizinę pirolizę, katalizatorius padidina tikslinio produkto išėigą, sumažina reakcijos laiką ir

temperatūrą, pagerina skystos alyvos kokybę ir padidina bendrą proceso efektyvumą (Serrano ir kt., 2012). Paprastai plastikų pirolizei naudojami heterogeniniai katalizatoriai, nes po reakcijos juos lengviau atskirti nuo skysto pirolizės produkto. Heterogeniniai katalizatoriai yra skirstomi į nanokristalinius ceolitus, kietus rūgščių katalizatorius, mezostruktūrizuotų metalų katalizatorius, metalų ir metalų oksidų, užneštų ant anglies, katalizatorius. Paviršiaus plotas, rūgštingumas, porų dydis ir tūris yra pagrindinės bet kokio katalizatoriaus savybės, turinčios įtakos pirolizės procesui (Nizami et. al., 2016). Pavyzdžiui, didelio rūgštingumo katalizatorius padidina dujų išeigą skysto produkto sąskaita. (Miandad et. al., 2016). Plastikų pirolizei plačiai naudojami gamtiniai ir sintetiniai ceolitiniai (Y-ceolitas, HZSM, ZSM5) ar silicio-aliuminio katalizatoriai (Tulashie et. al, 2017).

### 1.2.2. Pirolizės reaktorių tipai

Pirolizė yra atliekama skirtingo tipo reaktoriuose, kurių veikimo principas ir sukuriamos darbo sąlygos taip pat turi didelės reikšmės pirolizės proceso efektyvumui. Laboratorijos sąlygomis plastikų pirolizei dažniausiai naudojami vienkartinės įkrovos (*batch*) ir pusiau periodinio (*semi-batch*) veikimo reaktoriai, rečiau srautiniai (*continuous flow*) reaktoriai, tokie kaip suskystinto sluoksnio (*fluidized bed*) ar nejudančio sluoksnio (*fixed-bed*) reaktoriai. Kiekvienas jų turi atitinkamų privalumų ir trūkumų.



**3 pav.** Plastikų pirolizėje naudojami reaktoriai: a) vienkartinės įkrovos b) srautinis su nejudančiu katalizatoriaus sluoksniu c) srautinis su suskystintu katalizatoriaus sluoksniu.

(Sharuddin et. al., 2016).

Vienkartinės įkrovos reaktorius (žr. 3 pav.) yra uždara sistema, kurioje nėra žaliavos/produkto srauto į ar iš reaktoriaus, kol vyksta reakcija. Šio reaktoriaus vienas iš privalumų yra tai, kad pasiekiami didelė išeiga, nes reagentai (plastikai) ilgą laiką gali būti išlaikomi reaktingoje zonoje. Kita vertus, šio tipo reaktoriaus priežiūra reikalauja didelių laiko sąnaudų, kadangi produktai turi

būti periodiškai iškraunami ir pakraunama žaliava, dėl mažo našumo netinkamas pritaikyti masinei gamybei. Palyginimui, pusiau periodinio veikimo reaktoriuje galima pridėti reagentus ir pašalinti produktus tuo pačiu metu, kas sutaupo šiek tiek laiko. Reagentų pridėjimas bet kuriuo metu turi didelį pranašumą, norint gauti didesnę tikslinio produkto (alyvos) išėigą. Dėl paprasto dizaino ir galimybės valdyti reakcijos parametrus, abu minėti reaktoriai yra tinkami naudoti nedidelėse laboratorijose.

Nejudančio sluoksnio reaktoriuje katalizatorius paprastai būna patalpinamas tam tikruose padėkluose/grotelėse, kurie išdėstomi išilgai reaktoriaus. Tokio tipo reaktorių lengva suprojektuoti, tačiau kartais iškyla sunkumų su žaliavos padavimu į reaktorių, kai naudojamos skirtingos formos ir dydžio plastiko dalelės. Be to, katalizatoriaus paviršiaus plotas, kuris tiesiogiai gali kontaktuoti su žaliava ir pirolizės proceso metu susidarančiais junginiais, yra pakankamai ribotas. Tam tikromis sąlygomis, nejudančio sluoksnio reaktoriai yra naudojami tik kaip antrinės pirolizės reaktoriai, į kuriuos gali būti lengvai nukreipiami pirminės pirolizės metu gauti skysti ir dujiniai produktai.

Kai kurias problemas, kylančias nejudančio sluoksnio reaktoriuje, gali išspręsti skystojo sluoksnio reaktoriai. Čia katalizatorius patalpinamas virš paskirstymo plokštės (*distributor plate*), pro kurią įpurškiamos skystinančios dujos:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_4$ . Šios dujos išnešioja katalizatoriaus daleles taip padidinat jo užimamą plotą reaktoriaus viduje ir pagerinant sąlytį su žaliava. Dujų pagalba katalizatorius yra geriau sumaišomas, o tai sumažina proceso sąlygų kintamumą ir pagerina šilumos perdavimą. Be to, skystojo sluoksnio reaktoriai yra pranašesni ir už vienkartinės įkrovos reaktorius tuo, kad galima išvengti dažno žaliavų įkrovimo ir proceso nereikia dažnai stabdyti. Dėl mažesnių eksploataavimo išlaidų, skystojo sluoksnio reaktorius galėtų būti vienas tinkamesnių reaktorių tipų plastikų pirolizės gamyklai (Sharuddin et. al., 2016).

### 1.2.3. Plastikų pirolizės alyvos apdorojimo metodai

Plastikų pirolizės proceso pagrindinis produktas – pirolizės alyva – pasižymi panašiomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis, kaip ir automobiliniai degalai. Neapdorota pirolizės alyva paprastai yra angliavandenilių mišinys, sudarytas iš  $C_5$ – $C_{25}$  anglies atomų turinčių junginių, kurių dinaminė klampa svyruoja nuo 1,77 iki 1,90 mPa s, kinematinė klampa yra 1,92–2,09 cSt ribose, stingimo temperatūra patenka į 11–(–60 °C) intervalą, tankis gali varijuoti nuo 0,71 iki 0,92 g/cm<sup>3</sup>, pliūpsnio temperatūra siekti 28,1–30,2 °C. Dėl didelės šiluminės vertės (>40 MJ/Kg) plastikų alyva sulaukia ypatingo susidomėjimo alternatyvių degalų gamyboje (Miandad et. al., 2016). Pirolizės alyva turi būti apdorojama, modifikuojama tam, kad jos charakteristikos atitiktų standartizuotų degalų savybes. Modifikavimo metodais siekiama stabilizuoti žaliavinę pirolizės alyvą, sumažinti senėjimo potencialą bei pašalinti kietąsias daleles, kad alyva ar jos mišiniai būtų galimi naudoti dyzeliniuose varikliuose. Pirolizės alyva gali būti apdorojama fizikiniais ir cheminiais metodais.

### 1.2.3.1. Fizikiniai metodai

Fizikiniai metodai yra skirti pašalinti priemaišas iš pirolizės alyvos, ją išgryninti ir stabilizuoti. Pagrindiniai taikomi fizikiniai pirolizės alyvos apdorojimo metodai yra filtravimas, distiliavimas, tirpiklio pridėjimas bei emulsijų gaminimas (taikomas pirolizės alyvai iš biomasės).

- 1) Karštų garų filtravimas gali ženkliai sumažinti kietųjų priemaišų (pelenų ir anglies), kurios gali katalizuoti antrines reakcijas, kiekį. Be to, filtravimas pagerina pirolizės alyvos degimo savybes.
- 2) Distiliavimas dažniausiai taikomas fizikinis apdorojimo metodas. Atsižvelgiant į skirtingą komponentų virimo temperatūrą, pirolizės alyva gali būti išskirstyta į tariamo benzino, aviacinio žibalo ir dyzelino frakcijas. Pagrindinė frakcija yra vidutinių distiliatų frakcija (170–370 °C), kuri įprastai sudaro daugiau nei 60 masės proc. visos pirolizės alyvos. Nustatyta, kad pirolizės alyvos komponentas, verdantis žemiau 140 °C, yra labai aukštos kokybės (Majhi et. al., 2012).
- 3) Polinių tirpiklių, tokių kaip metanolis ar etanolis, pridėjimas keičia skystos pirolizės alyvos mikrostruktūrą ištirpinant mažiau tirpius junginius ir tokiu būdu dalinai stabilizuojant senėjimo procesą. Tirpikliai taip pat homogenizuoja pirolizės alyvą ir sumažina jos klampą.
- 4) Emulsijos dažniausiai yra gaminamos pirolizės alyvą maišant su dyzelinu. Poliniai junginiai, tokie kaip fenolis ir jo dariniai, aromatinės karboksirūgštys ir kiti junginiai, esantys pirolizės alyvos sudėtyje, labai apsunkina maišymosi procesą. Parinkus tinkamas paviršinio aktyvumo medžiagas (PAM), galima gauti homogenines emulsijas, kurios gali būti naudojamos vidaus degimo varikliuose (Yanga et. al., 2014), (Sharifzadeh et. al., 2019).

### 1.2.3.2. Cheminiai metodai

Cheminiai pirolizės alyvos apdorojimo metodai yra įvairesni ir sudėtingesni už fizikinius metodus. Šios technologijos labai skiriasi atsižvelgiant į eksploataavimo sąlygų sunkumą, reakcijų laiką, produktų išėigą bei papildomų žaliavų naudojimą. Cheminiai apdorojimo būdai yra skirstomi į katalitinį hidrinimą, katalitinį krekingą, dujinimą, garų riformingą, esterinimą ir superkritinių skysčių naudojimą.

*Hidrinimas.* Pagrindinis ir dažniausiai taikomas cheminis pirolizės alyvos apdorojimo būdas yra hidrinimas. Vykdoma katalitinė reakcija naudojant tauruosius metalus ir vandenilį gali ženkliai sumažinti deguonies (pasišalina H<sub>2</sub>O pavidalu) ir nesočių angliavandenilių kiekį pirolizės alyvoje. Optimaliausios sąlygos vykdant hidrinimo reakcijas yra ne mažesnis kaip 20 MPa slėgis ir

400 °C temperatūra. Šio metodo privalumas yra didelės išeigos ir gaunamas produktas su panašiomis į naftą savybėmis (Lødeng, Bergem, 2018). Vis dėlto, hidrinimas yra pakankamai brangus ir gali būti pavojingas, kadangi sunaudojami dideli vandenilio kiekiai. Be to, kaip nepageidautinas reiškinys yra įvardijamas anglies nusodinimas ir kokso susidarymas ant katalizatorių. Dėl to rekomenduojama pirmiausia stabilizuoti alyvą hidrinant žemesnėje temperatūroje, po to intensyviau esant aukštesnėms temperatūroms.

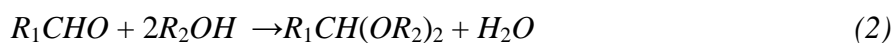
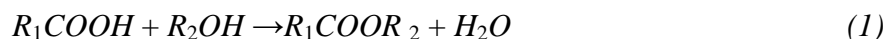
*Ceolitinis krekimas*, priešingai nei hidrinimas, pašalina deguonį CO<sub>2</sub> pavidalu, taip sumažinant alyvos komponentų molekulinę masę. Vykdytą katalitinį ceolitų krekimą nenaudojamas brangus vandenilis, tačiau gaunamos mažesnės produktų išeigos. Kaip alternatyva gali būti vykdomas krekimas esant vandeniliui – hidrokrekimas. Šis procesas vykdomas aukštesnėje nei 350 °C ir 0,7–14 MPa slėgyje – šiek tiek švelnesnėmis sąlygomis nei hidrinimas, tačiau yra didesnė kokso susidarymo rizika (Yang et. al., 2015).

*Superkritiniai skysčiai*. Neseniai pradėtas taikyti dar vienas cheminis apdorojimo būdas – hidroterminis apdorojimas arba superkritinių skysčių naudojimas. Superkritiniai skysčiai (*supercritical fluids*) – tai skysčiai, esantys tokioje temperatūroje ir slėgyje, kai nėra skirtingų fazių tarp skysčio ir dujų. Atlikus tyrimą su vandeniu, esant kritinėms sąlygoms, buvo įrodyta, kad mažiau nei per 30 min. galima pašalinti iki 30 proc. hidroksilo grupių, todėl ši technologija gali būti panaudojama trumpalaikiam pirminiam pirolizės alyvos apdorojimui (Park et. al., 2019). Be to, naudojamas superkritinis skystis gali atlikti ir vandenilio donoro vaidmenį pirolizės alyvos hidrinimui. Nepaisant minėtų privalumų, šios technologijos metu gauti produktai yra klampūs, o vandenyje netirpių junginių išeiga – mažesnė. Todėl yra atliekami tyrimai su įvairiais organiniais tirpikliais, įskaitant metanolį, etanolį, butanolį, acetoną, propanolį, glicerolį. Tyrimo uždavinys – nustatyti tirpiklius, kuriuos galima ekonomiškai ir dideliais kiekiais taikyti pirolizės alyvos apdorojimui.

*Dujinimas*. Neapdorota pirolizės alyva gali būti dujinama srautiniame reaktoriuje. Gautas produktas vėliau gali būti konvertuojamas į sintetinius vandenilius, dyzelino, benzino, žibalo ir suskystintų naftos dujas naudojant garų riformingą ir Fischer-Tropsch (FTS) reakcijas. Tačiau dujinimas nesusilaukia didelio susidomėjimo, kadangi gaunamų degalų išeiga yra santykinai maža. Taip pat gali atsirasti dervų susidarymas, kuris sukelia įrangos užsikimšimą ir kitus eksploatacijos sunkumus (Sharifzadeh et. al., 2019).

*Esterinimas*. Oksigenatai su karboksilinėmis funkcinėmis grupėmis (pvz.: skruzdžių, acto arba propiono rūgštys) mažina pirolizės alyvos (iš biomasės) energetinę vertę, suteikia korozinių savybių ir cheminį nestabilumą. Norint sumažinti pirolizės alyvos rūgštingumą, vandens kiekį ir klampumą bei padidinti cheminį stabilumą, atliekamas rūgštinių junginių esterinimas. Įrodyta, kad

organinių tirpiklių, pvz., metanolio (apie 10 proc.) įvedimas padidina pirolizės alyvos stabilumą 10 kartų susidarant esteriams (1) ir acetaliams (2) (Ciddor et. al., 2015):



### 1.3. Degalų stabilizavimas antioksidantais

Siekiant pagerinti degalų (įskaitant alternatyvių) savybes, sumažinti išmetamų teršalų kiekį, pagerinti variklio darbą, į juos yra dedami įvairūs priedai, tokie kaip deguoniniai junginiai – oksigenatai, antioksidantai, degimą gerinančios medžiagos, antidehtonaciniai junginiai ir kt. Ypatingas dėmesys skiriamas degalų stabilumui. Degalų stabilumas – tai kuro atsparumas skilimo procesams, kurie gali pakeisti degalų savybes, susidarant nepageidaujamiems produktams. Priklausomai nuo skilimo mechanizmo, degalų stabilumas gali būti skirstomas į 3 grupes (Hilten, Das, 2010):

- 1) **Oksidacinis stabilumas (OS)** - apibūdina santykinį degalų jautrumą skilimui oksidacijos būdu, taip pat reiškia degalų polinkį reaguoti su deguonimi aplinkos temperatūroje. Degalų oksidacinis stabilumas priklauso nuo daugelio veiksnių: žaliavos, gamybos metodo, priedų ir priemaišų bei laikymo sąlygų.
- 2) **Sandėliavimo stabilumas (SS)** - atsižvelgiama į bendrą kuro stabilumą, kai jis yra ilgai laikomas. SS apima vandens taršos ir mikrobu augimo problemas (labiau tinka biodegalams). Vanduo gali skatinti mikrobu augimą, sukelti emulsijų susidarymą, taip pat hidrolizę arba hidrolizinę oksidaciją.
- 3) **Šiluminis stabilumas (ŠS)** - reiškia atsparumą skilimui, kurį sukelia aukštesnė, nei aplinkos temperatūra.

Aukštesnieji olefinai yra pagrindinė priežastis, dėl ko vyksta polimerizacijos ir oksidacijos reakcijos degaluose, ko pasekoje pablogėja jų savybės – degalai patamsėja, klampėja, susidaro dervos, įvairios nuosėdos. Bėgant laikui degaluose, kaip ir plastikų pirolizės alyvoje, esantys nestabilūs junginiai (olefinai, dienai ir kt.), suformuoja laisvuosius radikalus, kurie gali jungtis su deguonimi susiformuojant dar daugiau laisvųjų radikalų, o šie toliau reaguoja su olefinais/alkenais susidarant įvairioms nuosėdoms, sąnašoms, dervoms ir pan. Toks nevaldomas laisvųjų radikalų susidarymas vyksta grandininės reakcijos principu, jų skaičius didėja eksponentiškai.

Degalų savybės pasikeičia vykstant autooksidacijai, hidrolizei, terminiai oksidacijai. Šie procesai dažniausiai vyksta trimis etapais (Shahabuddin et. al., 2012):

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| 1. Inicijavimas          | $RH + I \rightarrow R^\bullet + IH$  |
| 2. Grandinės augimas     | $R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$<br>$ROO^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$                 |
| 3. Grandinės nutraukimas | $R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R-R$<br>$ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow \text{Stabilūs produktai}$ |

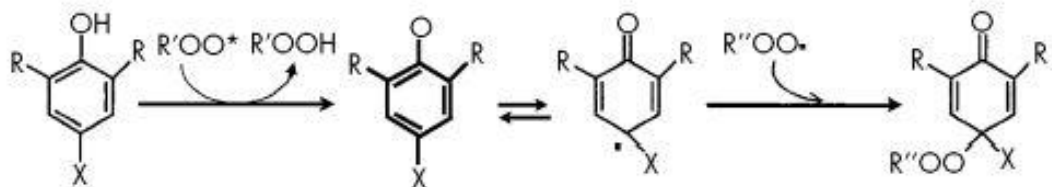
Inicijavimo reakcijų metu dėl šilumos, šviesos, ar drėgmės poveikio susidaro organinių junginių laisvieji radikalai ( $R^\bullet$ ). Grandinės augimas vyksta, kai laisvieji radikalai reaguoja su aplinkos deguonimi, suformuodami kitas reaktingas grupes – peroksido radikalus ( $ROO^\bullet$ ). Susidarę  $ROO^\bullet$  toliau reaguoja su organiniais junginiais  $RH$  ir sudaro hidroperoksidus ( $ROOH$ ) bei  $R^\bullet$ . Reakcijos nutraukimo metu laisvieji radikalai reaguoja tarpusavyje sudarydami stabilius oksidacijos proceso produktus:  $R-R$  ir  $ROOR$ . Iš pradžių  $ROOH$  koncentracija išlieka nedidelė, tačiau po indukcinio periodo  $ROOH$  lygis greitai padidėja, todėl vyksta oksidacijos reakcijos. Šių reakcijų metu paprastai susidaro dviejų rūšių produktai: riebaluose tirpūs junginiai (tokie kaip rūgštys, alkoholiai, aldehydai, esteriai, ketonai ir peroksidai) bei riebaluose netirpūs junginiai, turintys didelę molekulę masę (Shahabuddin et. al., 2012). Abi minėtos junginių grupės daro įtaką degalų rūgščių skaičiui, oksidaciniam stabilumui, klampumui ir kt.

Siekiant pagerinti degalų oksidacinį stabilumą, į juos dedama antioksidantų. Antioksidantai yra junginiai, slopinantys ir kontroliuojantys oksidacijos procesus bei mažinantys nepageidaujamų šalutinių reakcijų produktų išėigas. Pagal kilmę, antioksidantai gali būti skirstomi į sintetinius ir natūralius (Butnariu, Grozea, 2012). Pagal veikimo principą, antioksidantai yra skirstomi į dvi grupes:

- I. grandinės ardytojus (*chain breakers*) arba pirminius antioksidantus;
- II. hidroperoksidų skaidytojus (*hydro peroxide decomposers*) arba antrinius antioksidantus.

Pirminiai antioksidantai sulėtina arba nutraukia laisvųjų radikalų (ypač peroksidų) susidarymo reakcijas paaukodami labilų vandenilio atomą iš aktyviųjų  $-OH$  arba  $-NH$  grupių. Vandenilį atidavęs antioksidantas tampa laisvuoju radikalu, kuris yra arba stabilus, arba toliau reaguoja sudarydamas stabilią molekulę, kuri nedalyvauja oksidacijos procese. Šiai antioksidantų grupei priklausiančio dibutilhidroksitolueno veikimo mechanizmas pateiktas 4 paveiksle.

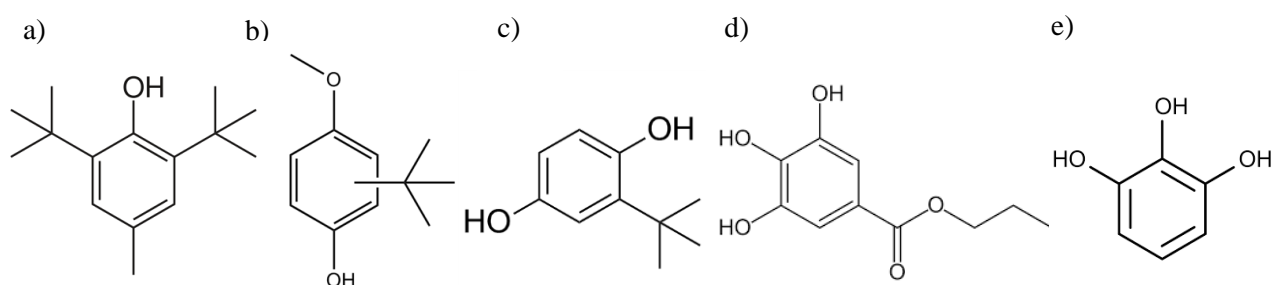
Atiduodami vandenilį ir prisijungdami laisvąjį radikalą antioksidantai nutraukia grandininę oksidacijos reakciją. Įvairūs fenoliniai junginiai, antriniai aromatiniai aminai ir tiofenoliai yra pagrindiniai pirminiai antioksidantai. Šiai grupei priskiriami natūralūs antioksidantai yra tokoferoliai ir flavonoidai.



**4 pav.** Dibutilhidroksitolueno (BHT) radikalų prijungimo mechanizmas (Kikuchi et. al., 2013).

Antriniai antioksidantai dar vadinami prevenciniais, kadangi jie skaido hidroperoksidus, regeneruoja pirminius antioksidantus bei pašalina laisvąjį deguonį. Šiai antioksidantų kategorijai priskiriami fosfitai ir įvairūs sieros junginiai, tokie kaip tioesteriai. Pastaraisiais metais vis labiau populiarėja hibridiniai arba bifunkciniai antioksidantai, tokie kaip aminofenoliai, hidroksihidrochinolinai ir hidroksilbenzimidazolai, dėl didesnio veiksmingumo stabilizuojant laisvuosius radikalus. Šių antioksidantų molekulinėje struktūroje yra ir –OH, ir –NH grupių, todėl jie gali paaugoti daugiau vandenilio peroksilo radikalams (Varatharajana, Pushparani, 2018).

Dėl kainos, prieinamumo ir efektyvumo kuro pramonėje degalams stabilizuoti paprastai naudojami fenoliniai antioksidantai. Populiariausi fenoliniai antioksidantai pateikti 5 paveiksle.



**5 pav.** Dažniausiai naudojami fenoliniai antioksidantai a) dibutilhidroksitoluenas (BHT) b) butilhidroksianizolas (BHA) c) tretbutilhidrochinonas (TBHQ) d) propilgalatas (PG) ir e) pirogalolas (PY) (Shameer, Ramesh, 2017)

Daugeliu atveju pastebėta, kad fenolinių antioksidantų efektyvumas išsidėsto tokia tvarka: TBHQ>PG>PY>BHA>BHT. Didinant antioksidantų kiekį iki 1000 ppm, degalų oksidacinis stabilumas taip pat didėja.

Antioksidantai turėtų būti dedami iškart po degalų (ar pirolizės alyvos) gamybos, nes jų pridėjimas yra mažiau efektyvus, jei degalai jau pradėjęs oksiduotis. Idealiūs antioksidantai turėtų atitikti šiuos reikalavimus: (1) būti netoksiški; (2) mažai lakūs; (3) efektyvūs, esant mažoms koncentracijoms; (4) stabilūs šilumos ir šviesos poveikyje; (5) prieinami; (6) gerai tirpūs; (7) išlikti efektyvūs ilgą laiko tarpą (8) būti nebrangūs. Techniškai puikus antioksidantas turėtų būti veiksmingas laisvųjų radikalų šalintojas ir tuo pat metu neturėtų sukelti jokių šalutinių reakcijų.

## 2. TYRIMŲ METODAI

Eksperimentas buvo atliekamas siekiant nustatyti skirtingų plastikų įtaką pirolizės alyvos kokybei ir įvertinti alyvų panaudojimo galimybes alternatyviųjų degalų gamyboje. Kaip žaliava pirolizei buvo naudojamos trys plastiko rūšys (žr. 6 pav.): didelio tankio polietilenas (HDPE), polipropilenas (PP) ir polistirenas (PS). HDPE gamybinės atliekos buvo surinktos įmonėje UAB „Retal Baltic”, PP plastikas buvo surinktas buityje, pagrindė tai įvairios maisto produktų pakuotės. PS pirolizei kaip žaliava naudotas putplastis ir vienkartiniai indai.



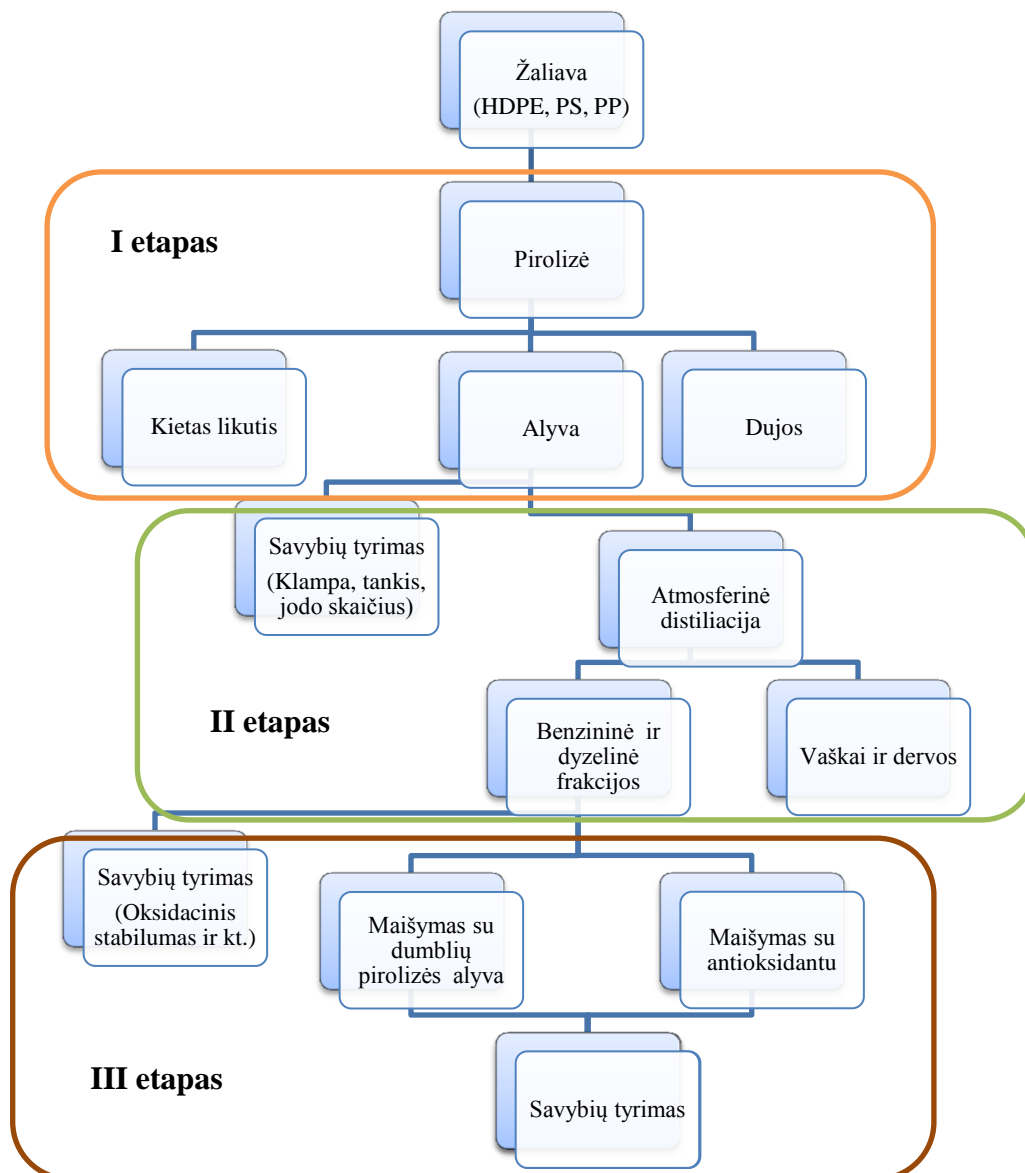
6 pav. Plastiko atliekos a) HDPE, b) PP, c) PS

Eksperimentas buvo vykdomas trimis etapais, eksperimento schema pateikta 7 paveiksle.

**I-ajame etape** buvo atliekama plastikų pirolizė, kurios metu gaunami produktai: skysta pirolizės alyva, kietasis likutis (apanglėjusi medžiaga) ir dujos. Tolimesniems tyrimams buvo naudojama tik pirolizės alyvos, tiriamos jų savybės. Kitiems produktams apskaičiuojama tik išeiga.

**II-ajame etape** atliekama alyvų atmosferinė distiliacija, alyvos išskirstomos į skirtingą virimo temperatūrą turinčius komponentus: benzininę frakciją (0–180 °C), dyzelinę frakciją (180–320 °C). Ištiriamos gautų distiliatų savybės.

**III-ajame etape** gaminami mišiniai iš distiliatų ir a) antioksidantų (pirokatecholio, fenolio) ir b) dumblių alyvos. Iš viso pagaminama 16 mišinių, nustatomas jų oksidacinis stabilumas ir jodo skaičiaus kitimas laike.

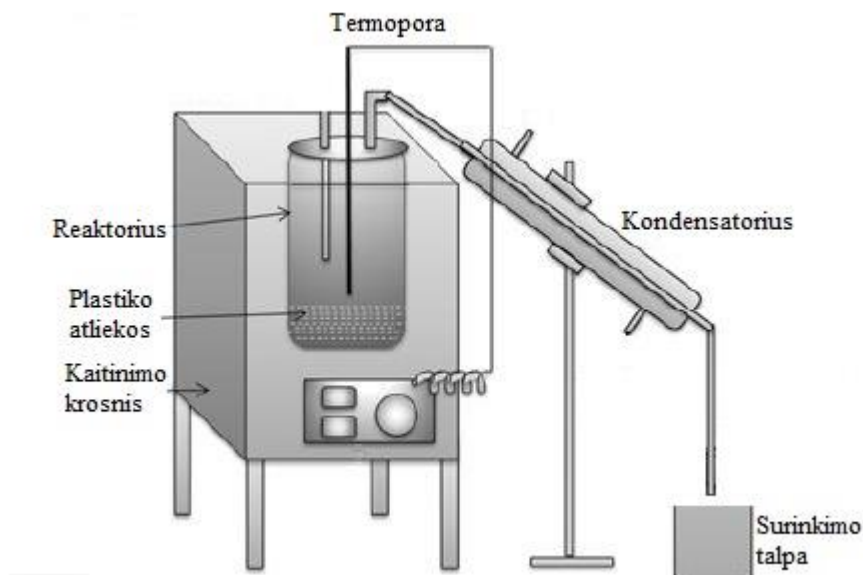


7 pav. Eksperimento schema

Plastikų pirolizė, atmosferinė distiliacija ir kiti eksperimento metu atlikti tyrimai vykdyti pagal nustatytus atitinkamus standartus ar metodinius aprašus.

### 2.1. Pirolizės proceso aprašymas

Vienkartinės įkrovos reaktorius, kuriame vykdoma plastikų pirolizė, sudarytas iš plieninio reaktoriaus, kaitinimo krosnies, vandens kondesatoriaus, termoporos. Principinė vienkartinio reaktoriaus schema pateikta 8 paveiksle. Susmulkintos plastiko atliekos pakraunamos į vienkartinės įkrovos pirolizės reaktorių, užpildant iki 90 proc. reaktoriaus tūrio. Priklausomai nuo žaliavos, į reaktorių pakraunama nuo 50 g (PS putplasčio atveju) iki 1200 g (HDPE atveju) plastiko atliekų.



**8 pav.** Principinė vienkartinės įkrovos reaktoriaus schema (Gaurh, Pramanik, 2018)

Pakrovus reaktorių, jis sandariai uždaromas ir įkeliamas į kaitinimo krosnį. Įjungus krosnį pradedamas pirolizės procesas, fiksuojama pradinė temperatūra, kurią matuoja termopora. Reaktoriuje temperatūra kyla lėtai, vidutiniškai 2,7–3,2 °C/min. Temperatūrai pasiekus žaliavos lydimosi temperatūrą, įjungiami aušinimo sistema. Kaip šaldantis agentas naudojamas nuolat cirkuliuojantis vanduo. Papildomai aušinti galima įjungus ventiliatorių. Plastiką, virtę angliavandenilių dujomis, kondensuojasi aušinimo sistemoje ir pradeda lašėti į surinkimo indą. Nesusikondensavusios dujos pašalinamos į aplinką, o kietasis likutis (apanglėjusi medžiaga) pašalinama iš reaktoriaus, pasibaigus pirolizės procesui ir atvėsus reaktoriui. Pirolizės procesas vykdomas tol, kol pirolizės alyva nustoja lašėti, įprastai tai trunka 2–3 valandas.

## 2.2. Pirolizės alyvų atmosferinė distiliacija

Tyrimas buvo atliktas pagal ASTM D 86-96 standartą.

**Naudojamos priemonės ir medžiagos:** rankinio valdymo distiliacijos aparatas; karščiui atspari apvaliadugnė distiliacijos kolba; termometras (0–350 °C); stikliniai cilindrai; tiriamas produktas; acetonas.

**Darbo eiga:** 100 mL tiriamojo produkto supilama į karščiui atsparią distiliacijos kolbą. Kolba sandariai užkemšama kamščiu su termometru ir įstatoma į distiliacijos aparatą taip, kad kolbos atvamzdis, skirtas garams išleisti, būtų įstatytas į tam skirtą angą. Distiliacijos aparatas yra įjungiamas ir paleidžiamas vanduo, skirtas produktui aušinti. Po antgaliu, skirtu distiliatui išleisti, pastatomas 100 ml talpos matavimo cilindras. Kylant temperatūrai, naftos produktas garuoja, susikondensavę garai surenkami į matavimo cilindrą. Nuolat stebima temperatūra ir fiksuojamas išsiskyrusio distiliato kiekis. Buvo surenkamos benzininės (iki 180 °C) ir dyzelinės (180–320 °C)

frakcijos. Distiliacija virš 320 °C temperatūros nebuvo vykdoma, o tai, kas liko kolboje nenusidistiliavę – vaškai ir dervos. Tyrimą pabaigus, prietaisas išjungiamas, išleidžiamas aušinimo vanduo, naudoti indai išvalomi acetonu, pamatuojamas kolboje esantis likutis.

### 2.3. Mišinių paruošimas

**Naudojamos priemonės bei medžiagos:** Magnetinė maišyklė, mechaninė maišyklė, analizinės svarstyklės, fenolis, pirokatecholis, dumblių pirolizės alyva.

**Darbo eiga:** Mišiniai ruošiami iš pirolizės alyvų distiliatų ir antioksidantų (fenolio, pirokatecholio) arba dumblių pirolizės alyvos. Ruošiant mišinius su antioksidantais, į 10–15 ml benzininę ar dyzelinę frakciją pridedama 0,5 proc. (skaičiuojant nuo distiliato masės) antioksidanto ir magnetine maišykle maišoma 5 min. arba tol, kol tirpinamoji medžiaga pilnai ištirpsta. Ruošiant mišinius su dumblių alyva, į 50–60 ml benzininę ar dyzelinę frakciją pridedama 5 proc. dumblių alyvos ir 30 min. maišoma mechanine maišykle 5 000 aps/min. greičiu.

### 2.4. Pirolizės alyvų, distiliatų ir mišinių tyrimai

#### **BMR spektrinė analizė.**

$^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrinė analizė buvo atlikta Vilniaus universitete VarianUnity Inova 300 spektrometru 302 K (29°C) temperatūroje. Pirolizės alyvos vandenilio ir anglies atomų cheminiai poslinkiai ( $\delta$ ) buvo fiksuojami lyginant juos su etaloniniu tetrametilsilanu (TMS,  $\delta = 0$  ppm) deuteruotame chloroforme –  $\text{CDCl}_3$ , kurio cheminis poslinkis  $\delta = 7,26$  ppm matuojant  $^1\text{H}$  BMR spektrams ir  $\delta = 77,0$  ppm matuojant  $^{13}\text{C}$  BMR spektrams.  $^{13}\text{C}$  BMR spektras buvo išskirstytas į  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ir  $\text{C}_{\text{quart}}$  grupes pritaikant ATP metodą, kai  $\text{CH}_3$  ir  $\text{CH}$  grupių signalai nukreipti į viršų, o  $\text{CH}_2$  ir  $\text{C}_{\text{quart}}$  signalai nukreipti į apačią. Sąveika tarp alifatinės anglies ir prie jos prisijungtų vandenilio atomų buvo aptikta naudojant HSQC BMR (Heteronuclear Single Quantum Correlation) spektrus.

#### **Klampos nustatymas.**

Tyrimas atliktas pagal EN ISO 3104 standartą.

**Naudojamos priemonės bei medžiagos:** kapiliarinis stiklinis viskozimetras, kurio diametras priklauso nuo mėginio klampos; termostatas; etanolis; distiliuotas vanduo; džiovavimo spinta; filtravimo popierius; piltuvėlis; tiriamasis produktas.

**Darbo eiga:** prieš pradėdant atlikti tyrimą, viskozimetras yra išplaunamas ir išdžiovinamas džiovavimo spintoje. Tiriamas produktas prieš bandymą yra filtruojamas, o termostate nustatoma tyrimui reikiama temperatūra.

Viskozimetras užpildomas tiriamuoju produktu, o ant vamzdelio viršaus užmaunama guminė žarnelė. Užspaudus vamzdelį ir apvertus viskozimetą, vamzdelis įmerkiamas į naftos produktą.

Gumine kriaušė, kuri užmaunama ant vamzdelio, sudaromas slėgis ir naftos produktas iš lėto siurbiamas iki atžymos  $M_2$ . Po to viskozimetras apverčiamas ir nuo vamzdelio pašalinamas perteklinis skystis. 30 minučių laikomas užpildytas viskozimetras, siekiant temperatūros nusistovėjimo.

Gumine kriaušė tiriamo produkto stulpelis viskozimetro kapiliare yra pakeliamas 5 mm aukščiau atžymos  $M_1$ . Po to vamzdelis išhermetizuojamas ir nustatomas skysčio menisko judėjimo laikas nuo žymos  $M_1$  iki  $M_2$ . Kinematinis klampis skaičiuojamas pagal lygtį:

$$v = C \cdot \tau \quad (3)$$

kur:  $C$  – viskozimetro konstanta,  $\text{cSt/s}$  ( $\text{mm}^2/\text{s}^2$ );

$\tau$  – skysčio ištekėjimo trukmė, s.

### **Tankio nustatymas areometru.**

Tyrimas atliktas pagal EN ISO 3675 standartą.

**Naudojamos priemonės ir medžiagos:** areometrų komplektas, termometras (0–100 °C, skalės gradavimas 1 °C); skaidraus stiklo 100 ml cilindras tiriamas naftos produktas.

**Darbo eiga:** Tiriamasis produktas įpilamas į stiklinį cilindrą ir išmatuojama skysčio temperatūra. Prieš tai skystis kurį laiką paliekamas patalpoje, kad nusistovėtų temperatūra, kuriai esant bus nustatomas jo tankis. Po to nustatoma, kurio tipo areometras bus tinkamas tyrimui: naudojamas mažiausiam tankiui matuoti skirtas areometras, nes paėmus didesniam tankiui skirtą areometrą jis gali nuskęsti. Areometras keičiamas didesniam tankiui matuoti, kol areometras nusileidžia į tiriamąjį skystį tiek, kad skysčio paviršius bus ties areometro tankio reikšmių skale. Areometrui nustojus svyruoti, pagal skysčio paviršiaus viršutinį kraštą yra nustatomas skysčio tankis esamoje kambario temperatūroje.

Kai temperatūra skiriasi nuo normalios (20 °C), areometru nustatytą tankį reikia perskaičiuoti normalioms sąlygoms pagal formulę:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma \cdot (t - 20) \quad (4)$$

Čia:  $\rho_4^t$  – išmatuotas skysčio tankis, esant temperatūrai  $t$ , °C;

$\gamma$  – temperatūrinė tankio pataisa,  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} / \text{K}$ .

Tankis bet kurioje temperatūroje apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\rho_4^{t_1} = \rho_4^t + \gamma \cdot (t - t_1) \quad (5)$$

Čia:  $\rho_4^{t_1}$  – skysčio tankis mums rūpimoje temperatūroje  $t_1$ , °C;

$t$  – esama temperatūra, °C;

$t_1$  – reikalinga temperatūra, °C.

### **Stingimo temperatūros nustatymas.**

Tyrimas atliktas pagal LST ISO 3016:1999 standartą.

**Darbo eiga:** Tyrimui naudojami du skirtingo diametro stikliniai mėgintuvėliai. Mažesniojo skersmens mėgintuvėlis įstatomas į didesniojo skersmens mėgintuvėlį. Į siauresnį mėgintuvėlį atsargiai įpilamas pasirinktas (5–10 ml) kiekis tiriamo skystojo produkto. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu su termometru ir statomas į šaldymo įrenginį pripildyta šaldančiojo agento. Mėgintuvėlius įstačius į šaldomąją vonelę, stebimas temperatūros kritimas bei mėginio būseną. Laikoma, jog mėginys pasiekė savo stingimo temperatūrą tuomet, kai mėgintuvėlį palenkus 90 ° kampu, tiriamas skystasis produktas yra nebetakus. Atliekami trys paraleliniai matavimai ir išvedamas aritmetinis rezultatų vidurkis.

### **Pelenų kiekio nustatymas.**

Tyrimas atliktas pagal standartą EN ISO 6245.

**Naudojamos priemonės ir medžiagos:** tigliai; druskos rūgštis; stiklinis indas; distiliuotas vanduo; mufelinė krosnis; eksikatorius; analitinės svarstyklės; tiriamas naftos produktas.

**Darbo eiga:** Pirmiausia tigliai plaunami į juos įpilant atskiestos druskos rūgštis ir virinant keletą minučių. Vėliau tigliai plaunami distiliuotu vandeniu ir kaitinami mufelinėje krosnyje iki 600 °C temperatūros. Po 10 min tigliai išimami ir atšaldomi (5 min ore, 30 min eksikatoriuje). Atšaldyti tigliai pasveriami 0,0002 g tikslumu. Tuomet tigliai vėl kaitinami, aušinami ir sveriami. Procesas kartojamas tol, kol du gretimi svėrimai nesiskiria daugiau nei 0,0004 g.

Prieš pradėdant tyrimą tiriamas skystas produktas gerai sumaišomas plakant 5 min. Jeigu jis klampus, reikia pašildyti iki 50–60 °C. Į paruoštus tiglius įdedami nepeleningi filtrai, glotniai juos prispaudžiant prie dugno ir šonų. Tigliai su filtrais pasveriami ir į juos įpilama  $4 \pm 2$  arba  $25 \pm 2$  g tiriamo produkto, priklausomai nuo to, su priedais ar be priedų yra tiriamas produktas. Antrieji filtrai sulenkiami pusiau ir iš jų padaromi kūgiai. Jų viršūnės nukerpamos ir filtrai įstatomi į tiglius. Nukirptos kūgių viršūnės taip pat įmetamos į tiglius. Filtrui sudrėkus, jis uždegamas. Deginama tol, kol lieka sausa anglinga medžiaga. Jeigu tiriamajame mėginyje yra vandens, tiglius reikia iškaitinti ant plytelės, kol mėginys nustoja putoti. Temperatūra kaitinant neturi viršyti 120 °C. Ji kontroliuojama termometru. Pastarasis įstatomas į tiriamą mėginį, kuris įpilamas į atskirą tiglių.

Po to tigliai dedami į mufelinę krosnį ir laikomi 1,5 – 2 h 600 °C temperatūroje, kol sudega anglinga liekana. Išimti tigliai atšaldomi 5 min ore ir 30 min eksikatoriuje bei pasveriami anksčiau nurodytu tikslumu. Vėliau tigliai kaitinami 15 min, aušinami ir sveriami, kol nebesikeičia jų masė.

Pelenų kiekis (X) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \quad (6)$$

kur: X – pelenų kiekis, proc.;

$m_1$  – tiglio su pelenais masė, g;

$m_2$  – tuščio tiglio masė, g;

m – mėginio masė, g.

Galutinis pelenų kiekis skaičiuojamas iš dviejų matavimų išvedant aritmetinį vidurkį. Tiriamos medžiagos pelenų kiekiui esant iki 0,002 proc., medžiaga vertinama kaip nepeleninga.

### **Jodo skaičiaus nustatymas.**

Tyrimas atliktas pagal ASTM INTERNATIONAL, 2010 (7), p. 1-8 aprašytą metodiką.

**Naudojamos priemonės ir medžiagos:** titravimo biuretė (50 ml); 400 ml Erlenmėjerio kolbos (3 vnt.); magnetinė maišyklė; 0,1 mol/l jodo tirpalas etanolyje (96 proc.); 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalas distiliuotame vandenyje, 1 proc. krakmolo tirpalas distiliuotame vandenyje, chloroformas, Pastero pipetė, 5 ml ir 10 ml pipetės.

**Darbo eiga:** Pasvertas 0,1 – 0,15 g tiriamas produktas perkeliama į Erlenmėjerio kolbą ir ištirpinama 15 ml chloroforme. Mišinys magnetine maišykle maišomas 5 min. 300 aps/min greičiu. Praėjus 5 min. maišymas stabdomas ir įpilama 20 ml 0,1 mol/l jodo tirpalo. Maišymas vėl tęsiamas. Po 5 min. į mišinį įpilama 200 ml šalto (apie 5 °C temperatūros) distiliuoto vandens ir vėl maišoma. Viso maišymo metu Erlenmejerio kolba yra užkimšta kamščiu, kad susidarę jodo garai  $\text{I}_2$  nepatektų į aplinką. Paruoštas mėginys titruojamas 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalu tol, kol mišinio spalva tampa gelsva. Tuomet į titruojamą mėginį įpilama 3 ml 1 proc. krakmolo tirpalo. Titravimas baigiamas tada, kai dingsta titruojamo tirpalo mėlyna spalva – jis tampa bespalviu. Titravimo metu titruojamas mišinys nuolat maišomas.

Kiekvieno tiriamo produkto atveju titruojami du mėginiai. Trečiasis titravimas atliekamas tuščiam mėginiui be tiriamo produkto. Jodo skaičius apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\frac{(B - A) \cdot C \cdot 12,69}{m} \quad (7)$$

kur: B –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalo kiekis, sunaudotas titruojant tuščią mėginį, ml;

A –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalo kiekis, sunaudotas titruojant mėginį su tiriamuoju produktu, ml;

C –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalo koncentracija, mol/l

m – titravimui pasverto mėginio masė, g.

### **Pliūpsnio temperatūros nustatymas.**

Tyrimas atliktas pagal EN ISO 2719 standartą.

**Naudojamos priemonės ir medžiagos:** pliūpsnio temperatūros nustatymo prietaisas FP93

5G2; tigli; tiriamasis naftos produktas; acetonas.

**Darbo eiga:** įjungiamas prietaisas su įstatytu tigliu. Naftos produktas visą laiką turi būti maišomas maišykle, įmontuota tiglio dangtelyje. Kai naftos produkto temperatūra būna 10 °C žemesnė negu laukiamoji pliūpsnio temperatūra, naftos produktas pradedamas uždeginėti. Pasiekus pliūpsnio temperatūrą, matoma kibirkštis ir girdimas garsus signalas. Prietaiso ekrane parodytas rezultatas yra užfiksuojamas. Po to tigliis yra atidaromas, atvėsinamas bei išimamas tirtas naftos produktas. Proceso pabaigoje naudoti indai išvalomi acetonu.

#### **Oksidacinio stabilumo nustatymas.**

Tyrimas buvo atliktas pagal EN ISO 7536 standartą.

**Naudojamos priemonės ir medžiagos:** automatinis oksidacinio stabilumo analizatorius „Petro OXY“; pipetė; sandarinimo žiedas; etanolis; servetėlės.

**Darbo eiga:** įjungiamas prietaiso maitinimas ir atidaromas apsauginis dangtis. Prietaisui atlikus patikrą, spaudžiame „Next“. Pagrindiniame meniu pasirenkama „Test run“ funkcija ir mygtuku „Set“ pereinama į pasirinkimų meniu ir pasirenkama programa. Įvedamas bandinio pavadinimas. Bandymas pradedamas „Run“ mygtuku. Į prietaiso rezervuarą pipete įpilama 5 mL tiriamo kuro, įdedamas sandarinimo žiedas, užsukamas dangtelis. Toliau spaudžiamas mygtukas „Ready“ ir po paspaudimo uždaromas apsauginis dangtis, kuris nuleidžiamas žemyn mygtuku su rodykle. Kai prietaisas paruoštas, vyksta automatinis užpildymas deguonimi. Pradedamas skaičiuoti laikas, kai pasiekiamą nustatyta 140 °C temperatūra ir slėgis virš 700 kPa. Bandymo eigą galima stebėti ekrane. Bandymas stabdomas, kai fiksuojamas 10 proc. slėgio pokytis (sumažėjimas). Tuomet vyksta kameros aušinimas ir slėgio mažinimas. Bandymo rezultatai parodomi „Test finished“ ekrane. Bandymo rezultatas užfiksuojamas ir paspaudžiame „Next“. Atidaromas apsauginis dangtis, atsukamas dangtelis, išimamas sandarinimo žiedas. Su pipete išimamas mėginys, rezervuaras valomas servetėle, sudrėkinta etanoliu. Virš konteinerio uždedama servetėlė ir paspaudžiamas mygtukas „Ready“. Paleidžiamas automatinis prapūtimas.

#### **Šilumingumo nustatymas.**

Tyrimas buvo atliktas pagal EN ISO 8217 standartą.

**Naudojamos priemonės ir medžiagos:** didelio tikslumo svarstyklės (0,1 mg tikslumas); tigliis; kalorimetrinė bomba; kalibruotas siūlas (50 J); kalorimetras IKA; tiriamasis naftos produktas.

**Darbo eiga:** tyrimas pradedamas pasvėrus tyrimui naudojamą tiglių aukšto tikslumo svarstyklėmis ir fiksuojant jo rezultata. Į tiglių įpilamas kuro mėginys ir svėrimas yra pakartojamas. Iš suminės kuro ir tiglio masės yra atimama tiglio masė ir gautas rezultatas – gryna kuro masė.

Tigliis su kuro mėginiu įstatomas į kalorimetrinę bombą. Prie uždegimo vielos pririšamas kalibruotas medvilninis siūlas (jo kaloringumas žinomas ir automatiškai įvedamas į skaičiavimus).

Laisvas siūlo galas įmerkiamas į mėginį. Į kalorimetrinę bombą, siekiant užtikrinti eksperimento saugumą, įpilama 5 mL distiliuoto vandens. Kondensacijos metu į vandenį susigeria degimo metu susidaranti įvairios degimo produktų dujos. Kalorimetrinė bomba sandariai uždaroma ir įstatoma į kalorimetrą.

Kompiuterinėje kalorimetro programoje įvedamas mėginio pavadinimas ir svoris, pradedamas šiluminės vertės matavimas. Kalorimetrinė bomba automatiškai nuleidžiama į kalorimetro vidų ir vidinis indas užpildomas vandeniu. Kalorimetras užpildo kalorimetrinę bombą deguonimi (99,95 proc.). Kuras uždegamas, matuojamas vandens temperatūros pokytis. Bandymo pabaigoje grafiniame ekrane yra parodomas aukštutinis kuro kaloringumas. Nubraižomas vandens temperatūros kitimo priklausomai nuo laiko funkcijos grafikas.

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Plastikų pirolizė

Siekiant įvertinti plastikų įtaką pirolizės proceso efektyvumui ir alyvos kokybei, buvo atliekamos skirtingų plastikų pirolizės: HDPE, PP ir PS. Kaip HDPE žaliava buvo pasirinkta ~0,7 x 0,7cm dydžio granulės, naudojamos butelių kamštelių gamybai. PP plastikas buvo surinktas buityje, pagrinde tai nuo įvairių maisto produktų (jogurto, lydyto sūrelio, mėsos) liekančios pakuotės, kurios buvo susmulkintos į ~ 1,5 x 1,5 cm dydžio gabaliukus. PS pirolizei kaip žaliava iš pradžių buvo naudotas putplastis, tačiau dėl mažo tankio ir atitinkamai mažos skystos alyvos išeigos, buvo vykdoma pakartotinė PS pirolizė, kurios metu buvo naudojami susmulkinti (~1,5 x 1,5 cm dydžio gabaliukais) vienkartiniai PS indai, grietinės indeliai, skaidrios PS pakuotės nuo konditerijos gaminių.

Kiekvienu atveju į pirolizės reaktorių buvo pakraunamas skirtingas kiekis plastiko dėl nevienodo jų tankio ir smulkumo, atitinkamai, gauti ir skirtingi kiekiai produktų. Pirolizės reaktoriuje temperatūra kyla lėtai (2,7–3,2 °C/min.), todėl vykdomas pirolizės procesas, kuris paprastai trunka nuo 2 iki 3 h, yra priskiriamas lėtai pirolizei. Norint pasiekti maksimalią skysto produkto išeigą, plastikų pirolizė buvo vykdoma tol, kol skystas produktas (alyva) nustodavo lašėti į surinkimo tarą. Visų vykdytų pirolizės procesų rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. HDPE, PP ir PS pirolizės procesų rezultatai

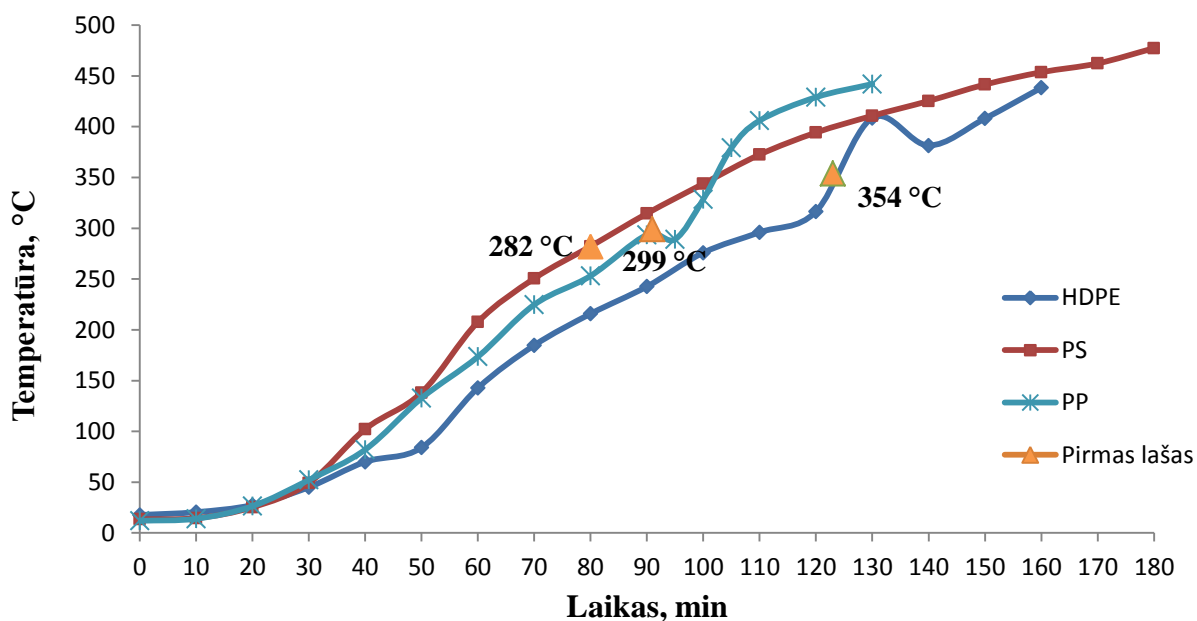
Nr.	Plastiko rūšis	Žaliavos kiekis, g	Maksimali temperatūra, °C	Trukmė, min	Alyvos išeiga, proc.	Kieto likučio išeiga, proc.	Dujų išeiga, proc.
1.	HDPE	1250,5	438,3	160	90,0	0,17	9,83
2.	PP	429,36	416,5	130	88,58	0,63	10,79
3.	PS (putplastis)	54,32	477,3	180	58,5	4,6	36,9
4.	PS	477,4	384,3	120	81,6	9,95	8,45

Didžiausia pirolizės tikslinio produkto – alyvos – išeiga (90 proc.) (žr. 1 lentelę) gauta iš HDPE plastiko. Kiek mažesnės skysto produkto išeigos (88,58 proc. ir 81,6 proc.) pasiektos naudojant PP ir PS plastikus. Atlikti pirolizės eksperimentai rodo, kad plastikų pirolizei kaip žaliavą naudoti išputintą PS yra neefektyvu ir ekonomiškai nenaudinga, kadangi jis yra labai lengvas, savo tūryje talpina nemažai oro, užima daug vietos reaktoriuje, todėl reikėtų atlikti 12 pirolizės tyrimų, norint gauti tą patį kiekį alyvos, kaip iš gryno (neišputinto) PS plastiko. Be to, putplasčio pirolizės

dujinių produktų išėiga, kuri yra net 36,9 proc., tik patvirtina, kad nemažą dalį šio plastiko sudaro oras.

Moksliniuose straipsniuose aprašytos plastikų pirolizės alyvos išėigos daugeliu atvejų neviršija 83 proc. Vykdytą pirolizę iš mišrių plastiko atliekų, gauto skysto produkto – alyvos išėiga siekia 81 proc. (Tulashie et. al., 2019). Atliekant skirtingų plastikų pirolizę, gaunamos skirtingos alyvos išėigos: PS – 80,8 proc., PP – 42 proc., HDPE – 25 proc. (Miandad et. al., 2017). Kitame straipsnyje (Owusu et. al., 2019) kaip žaliavą pirolizei naudojant tuos pačius plastikus (PS, PP, HDPE) gautos didesnės pirolizės alyvos išėigos, atitinkamai 80 proc., 82,6 proc. ir 80 proc. Tikslinio pirolizės produkto (alyvos) išėiga priklauso nuo daugelio veiksnių: naudojamo reaktoriaus tipo, proceso temperatūros ir jos kilimo greičio, vykdyto proceso trukmės ir pan., todėl žaliavai naudojant tuos pačius plastikus, pirolizės produktų išėigos vis tiek gali labai skirtis.

Vykdytą plastikų pirolizę, buvo registruojamas temperatūrų kitimas laike ir pažymima temperatūra, kuomet pasirodo pirmas pirolizės alyvos lašas. Kaip kinta temperatūra pirolizės proceso metu pavaizduota 9 paveiksle.



9 pav. Pirolizės proceso temperatūros kitimas

9 paveiksle matyti, kad PS ir PP alyvų pirmi lašai pasirodo artėjant prie 300 °C temperatūros, o HDPE – 354 °C temperatūroje, likus 40 min. iki pirolizės pabaigos. Pirolizės alyva susidaro jau gerokai įpusėjus pirolizės procesui todėl, kad žaliavos išsilydimas, virtimas garais ir jų kondensacija užtrunka nemažai laiko, be to, skiriasi plastikų lydymosi temperatūros. PS lydymosi temperatūros intervalas yra nuo 70 iki 115 °C (priklausomai nuo plastiko žaliavos), HDPE lydymosi temperatūra siekia apie 130 °C, o PP – apie 160 – 170 °C. Nors PP lydymosi temperatūra yra aukščiausia, tačiau vykdytą plastikų pirolizę, HDPE alyvos lašai pasirodė vėliausiai (aukštesnėje temperatūroje)

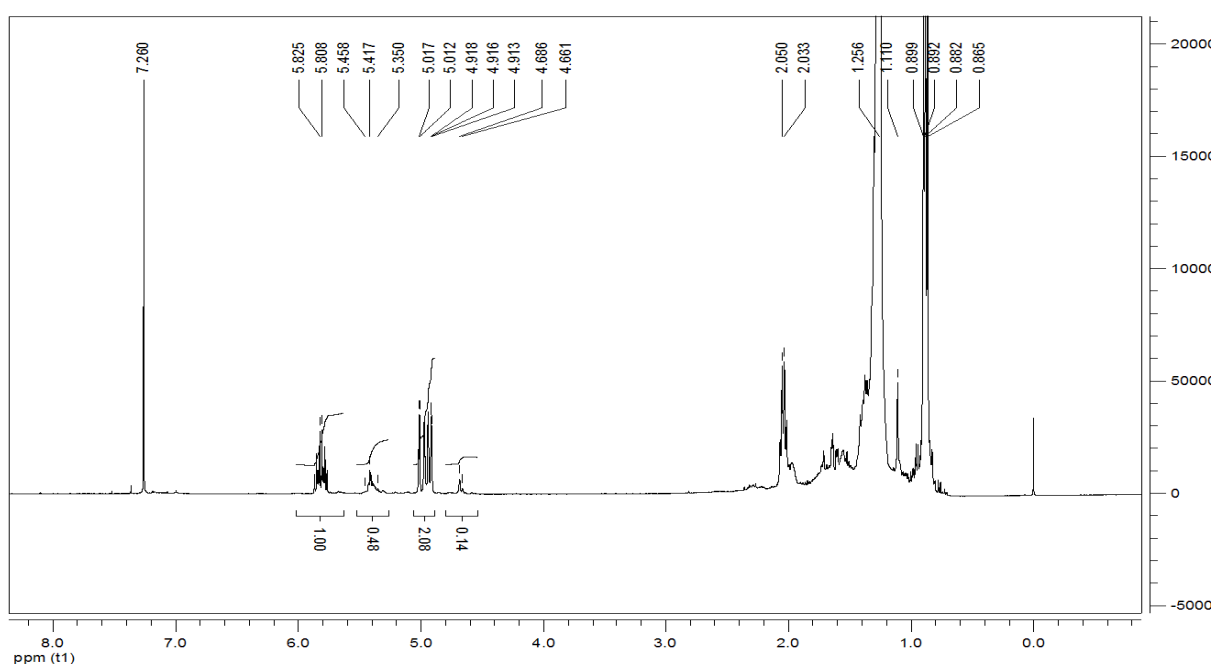
tikėtina todėl, jog HDPE žaliavos pirolizės reaktoriuje buvo pakrauta beveik tris kartus daugiau, nei PP.

### 3.2. HDPE, PP, PS pirolizės alyvų spektrinės analizė

Norint nustatyti HDPE, PP, PS pirolizės alyvų cheminę struktūrą ir įvertinti iš kokių cheminių grupių medžiaga sudaryta, buvo atlikta spektrinė alyvų analizė. Gauti spektrai palyginti su žinomų medžiagų spektrais, aprašyta kiekvienos pirolizės alyvos tikėtina sudėtis, reikalinga įvertinti produkto kokybę.

#### 3.2.1. HDPE pirolizės alyvos spektrinė analizė

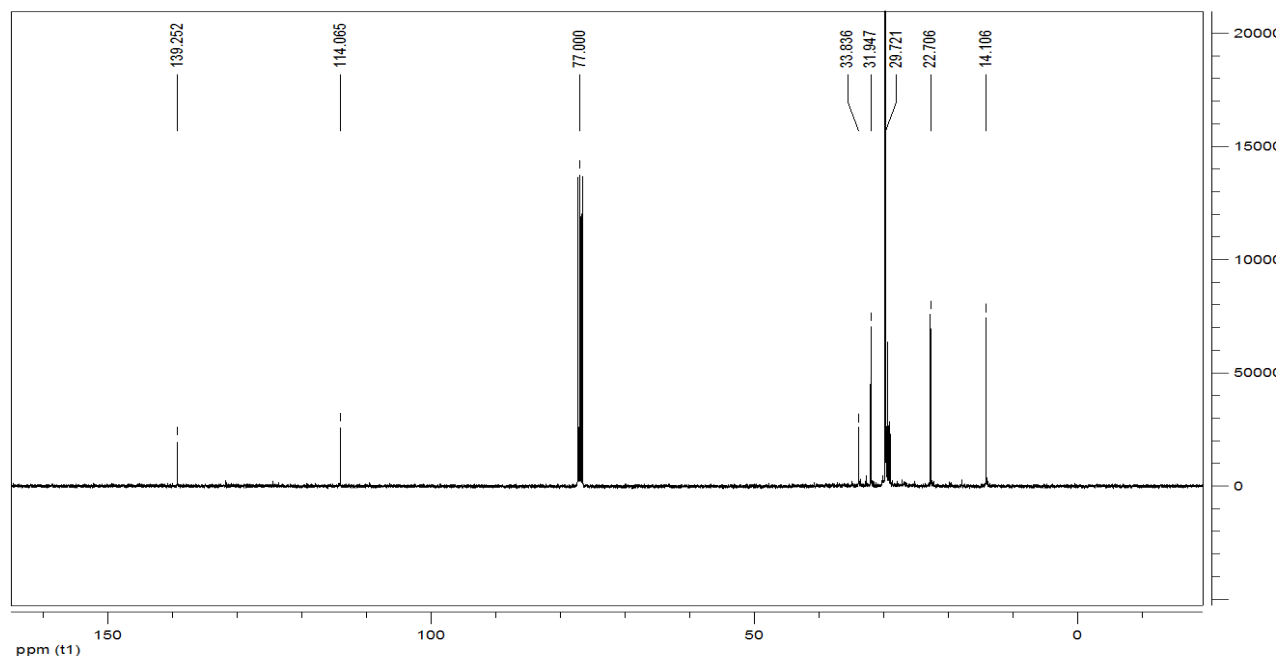
HDPE pirolizės alyvos  $^1\text{H}$  BMR spektro duomenys pavaizduoti 10 paveiksle.



10 pav. HDPE pirolizės alyvos  $^1\text{H}$  BMR spektras

Žvelgiant į 10 paveiksle pateiktą HDPE pirolizės alyvos spektrą, matyti, kad alyvos protonų cheminiai poslinkiai yra srityje nuo 0,75 iki 5,85 ppm. Intensyvūs signalai yra stebimi 0,75–2,05 ppm srityje ir jie yra priskiriami alkaninėms grupėms, o mažiau intensyvūs signalai su chemiais poslinkiais nuo 4,66 iki 5,85 ppm – olefinams. Yra žinoma, kad signalai, turintys cheminius poslinkius nuo 4,91 iki 5,01 ir nuo 5,80 iki 5,82 ppm priklauso galinėms etileninėms grupėms (Gresley et. al., 2019). Kaip matyti iš spektro, gautas šios grupės protonų santykis yra 2:1 (2,08:1,0). Spektro srityje nuo 6,5 iki 8,0 ppm nepastebėta signalų, kurie galėtų būti siejami su aromatiniais protonais, vadinasi, HDPE pirolizės alyvoje nėra aromatinių junginių arba jų kiekis yra labai mažas.

11 paveiksle pateiktas HDPE pirolizės alyvos  $^{13}\text{C}$  BMR spektras.



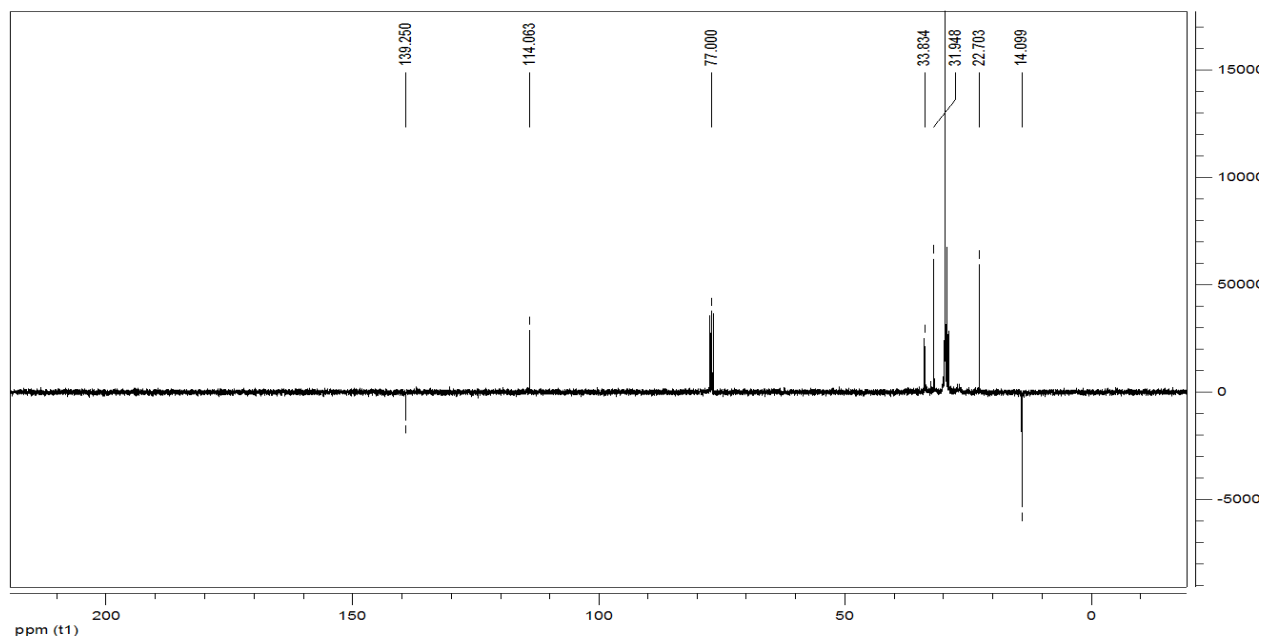
**11 pav.** HDPE pirolizės alyvos  $^{13}\text{C}$  BMR spektras

HDPE  $^{13}\text{C}$  BMR spektre (11 pav.) galima pastebėti, kad anglies cheminiai poslinkiai yra nuo 14,1 iki 33,8 ppm ir jie yra priskiriami  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  ir  $\text{C}$  parafininėms grupėms, o signalai su cheminiais poslinkiais 114,0 ir 139,2 ppm gali būti priskirti galinei alkeninei grupei. Priklausomai nuo dvigubos jungties padėties, gana ryškūs skirtumai yra stebimi tarp alkenų grupių signalų, pvz. kai  $n=3$ , o dviguboji jungtis yra:

- a) prie pirmojo C atomo ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ ), tuomet anglies cheminis poslinkis  $\delta = 115,1$  ir  $139,6$  ppm;
  - b) prie antrojo C atomo ( $\text{CH}_3\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ , tuomet  $\delta = 125,7$  ir  $131,7$  ppm;
  - c) prie trečiojo C atomo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ ), tuomet  $\delta = 129,9$  ir  $132,8$  ppm.
- (Gonzalez-Perez et. al., 2015).

Spektriniai duomenys yra identiški pateiktiems literatūroje, todėl galima daryti prielaidą, jog gauti signalai yra alkenų grupės  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ , kurių koncentracija pirolizės alyvoje yra labai didelė.

Siekiant patvirtinti šią hipotezę, buvo užrašytas HDPE pirolizės alyvos  $^{13}\text{C}$ -APT (*attached proton test*) spektras, pavaizduotas 12 paveiksle. Šiame spektre yra matomi du neigiami signalai su cheminiais poslinkiais 14,1 ir 139,2 ppm. Minėti signalai parodo, kad tiriamoje medžiagoje yra grupės, turinčios lyginį protonų skaičių prie anglies atomo arba ketvirtinę anglį su pakaitais (be vandenilio).



**12 pav.** HDPE pirolizės alyvos  $^{13}\text{C}$ -APT spektras

Signalas, kurio cheminis poslinkis yra 14,1 ppm, rodo alkanų  $-\text{CH}_2$  ar  $-\text{C}(\text{R})_4$  grupių buvimą, o signalas su cheminiu poslinkiu 139,2 ppm reiškia alkenų su  $=\text{CH}_2-$  grupių buvimą. Kiti teigiami signalai vaizduoja grupes su nelyginiu protonų skaičiumi prie anglies atomo:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}$ .

Atlikta HDPE pirolizės alyvos spektrinė analizė parodė, kad alyva sudaryta tik iš angliavandenilių (nerasta heteroatomų, bloginančių degalų kokybę), kurių tarpe nėra aromatinių junginių, o didžiąją dalį angliavandenilių sudaro alkenai su dvigubą jungtimi prie pirmojo anglies atomo.

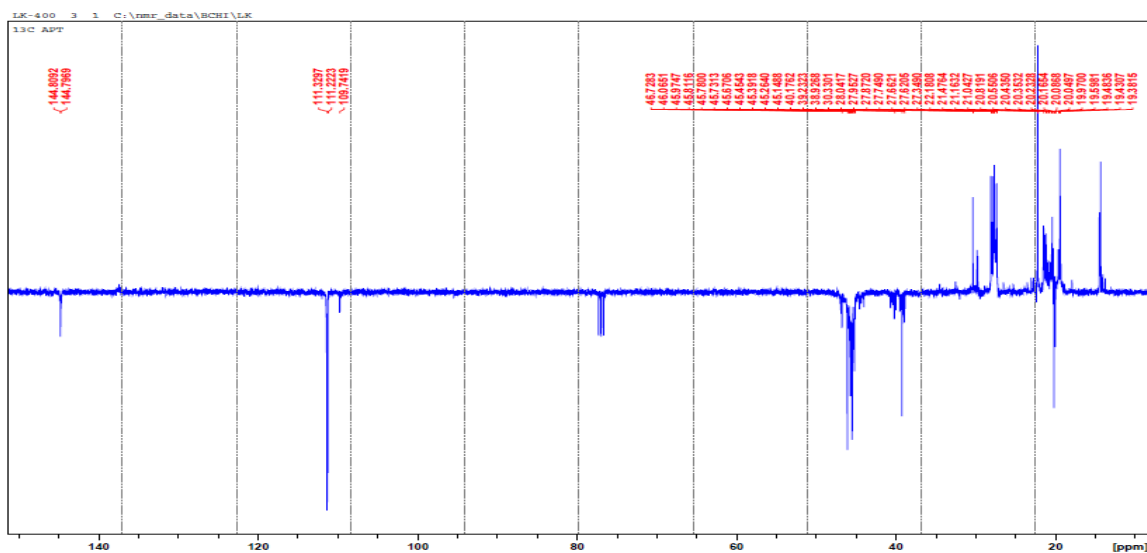
### 3.2.2. PP pirolizės alyvos spektrinė analizė

Susidariusių PP pirolizės skilimo produktų cheminių struktūrų nustatymui atlikta pirolizės alyvos spektrinė analizė. 13 paveiksle pavaizduotame PP pirolizės alyvos  $^1\text{H}$  BMR spektre matyti, jog protonų cheminiai poslinkiai yra intervale nuo 0,89 iki 4,77 ppm. Spektre nėra pastebėti signalų, kurie galėtų būti siejami su aromatiniais protonais. Tai reiškia, kad PP pirolizės alyvoje, kaip ir HDPE pirolizės alyvoje, nėra aromatinių junginių. PP pirolizės skilimo produktų  $^1\text{H}$  BMR spektre stebimi du lygiaverčiai signalai (protonų signalų santykis yra 1:1), kurių cheminiai poslinkiai yra 4,70 ir 4,77 ppm. Iš literatūros yra žinoma, jog tokie signalai vaizduoja galinius dvigubos jungties protonus  $=\text{CH}_2$  (Singh, et. al., 2018).



grupių signalų yra stebimi gana ryškūs skirtumai. Be to, alkil pakeistuose alkenuose  $sp^2$  anglies atomai su alkil pakaitais  $=C(R)_2$  yra mažiau ekranuoti, nei  $CH_2=$  grupė su vandenilio atomais.

Gauti spektriniai duomenys parodo, kad PP pirolizės skilimo produktuose yra daug nesočių junginių. Remiantis literatūra, signalus su cheminiu poslinkiu nuo 100 iki 150 ppm galima priskirti alkenams, turintiems savo struktūroje  $CH_2=$  ir  $=C(R)_2$  grupes (Kumari et. al., 2019). Norint patvirtinti šią prielaidą buvo užrašytas  $^{13}C$ -APT spektras, kuris pateiktas 15 paveiksle:



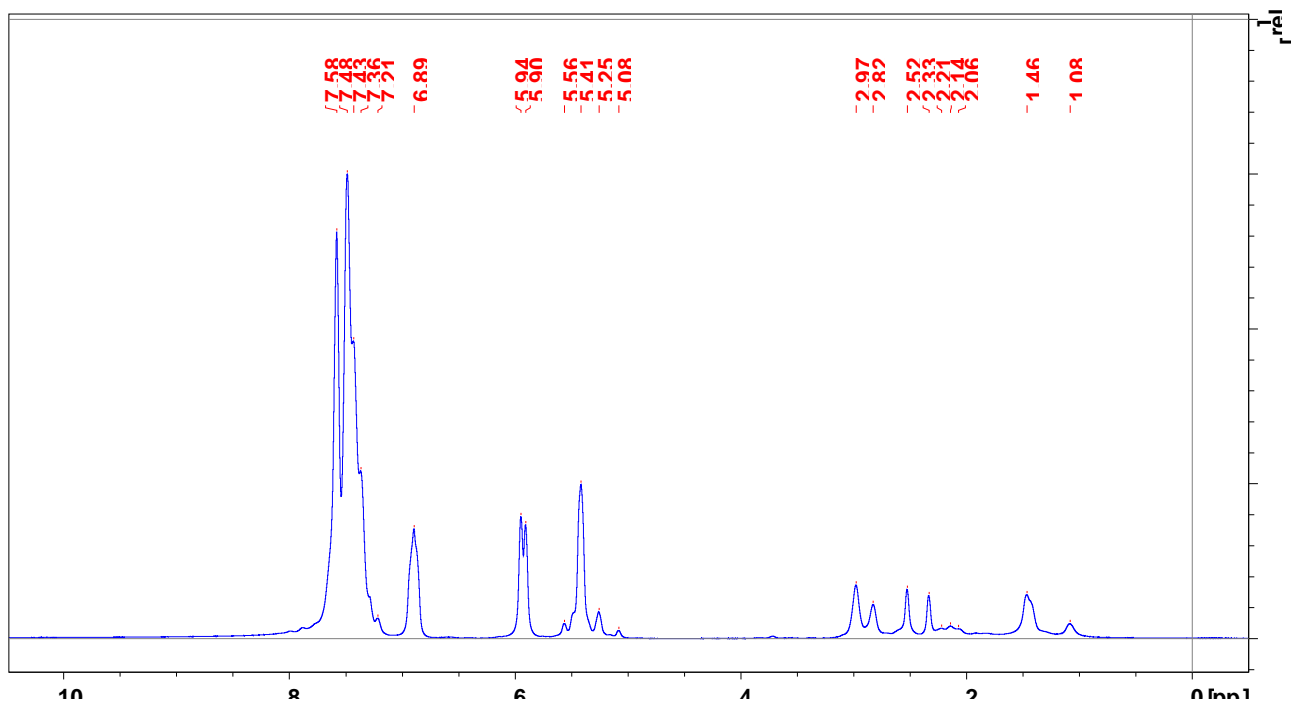
**15 pav.** PP pirolizės alyvos  $^{13}C$  BMR – APT spektras

Gautame  $^{13}C$  BMR–APT spektre neigiami signalai (nukreipti į apačią) virš 100 ppm patvirtina, kad nesočią jungtį sudaro  $H_2C=$  ir  $=C(R)_2$  anglies atomai, nes minėti signalai parodo, jog PP pirolizės proceso metu susidaro alkenai-1 (alkenai su dvigubą jungtimi prie pirmojo C atomo). Pirolizės procese 1-alkenai susidaro  $\beta$ -skilimo reakcijų metu, tuo tarpu inicijavimo ir nutraukimo reakcijų metu yra gaunami sotieji junginiai. Sočiųjų junginių kiekis produkte rodo inicijavimo ir nutraukimo reakcijų mastą, o 1-alkenų kiekis rodo galimybes  $\beta$ -skilimo reakcijoms vykti. Atlikta PP pirolizės alyvos spektrinė analizė parodo, kad PP pirolizės metu vyksta ne tik  $\beta$ -skilimas, bet ir kitokios reakcijos, kai susidaro daug skirtingos cheminės struktūros junginių, tai patvirtina, kad procesas vyksta pagal terminio krekingo mechanizmą.

### 3.2.3. PS pirolizės alyvos spektrinė analizė

Susidariusių PS pirolizės skilimo produktų cheminių struktūrų nustatymui, buvo atlikta pirolizės alyvos spektrinė analizė. PS pirolizės alyvos  $^1H$  BMR spektras pavaizduotas 16 paveiksle. PS pirolizės alyvos protonų cheminiai poslinkiai yra nuo 1,08 iki 7,58 ppm srityje ir skiriasi nuo HDPE ir PP pirolizės alyvų  $^1H$  BMR spektrų, nes turi ne tik alkilinių ar alkeninių, bet ir aromatinių protonų. Silpnai išreikšti signalai PS  $^1H$  BMR spektre, su cheminiais poslinkiais 1,08–2,98 ppm srityje, priskirti skilimo produktų alkilinėms grupėms, tuo tarpu HDPE ir PP  $^1H$  BMR spektruose

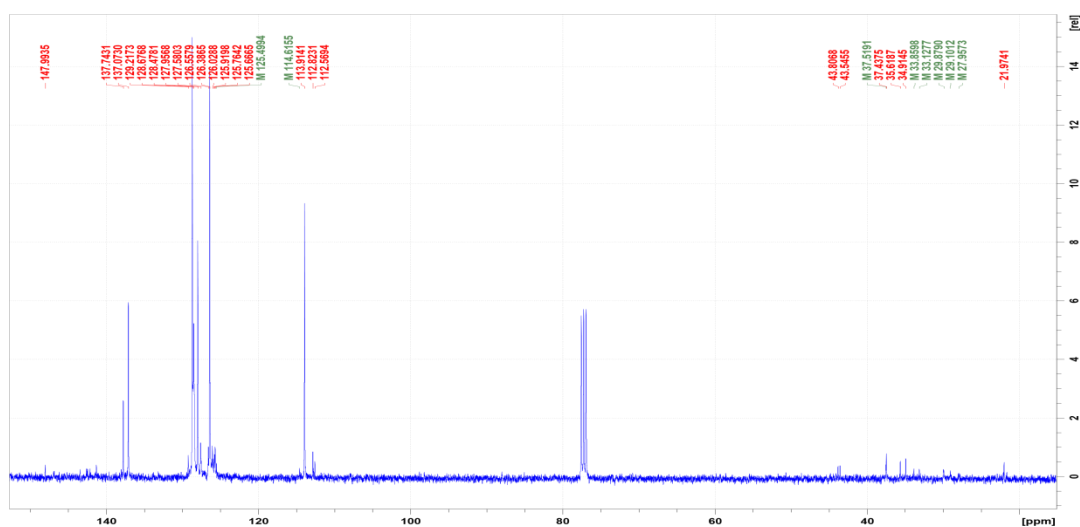
šių grupių signalai yra stipriausi. Protonai su cheminiais poslinkiais nuo 5,08 iki 5,94 ppm yra priskirti olefinams, o intensyviausia spektro dalis priklauso aromatiniams protonams, kurių cheminiai poslinkiai yra 7,22–7,78 ppm intervale. Signalų multiplietiškumas parodo, kad alyvoje yra skirtingų aromatinių junginių, labiausiai tikėtina, kad tai yra stireno, tolueno ir etilbenzeno mišinys (Miandad et. al., 2006).



**16 pav.** PS pirolizės alyvos <sup>1</sup>H BMR spektras

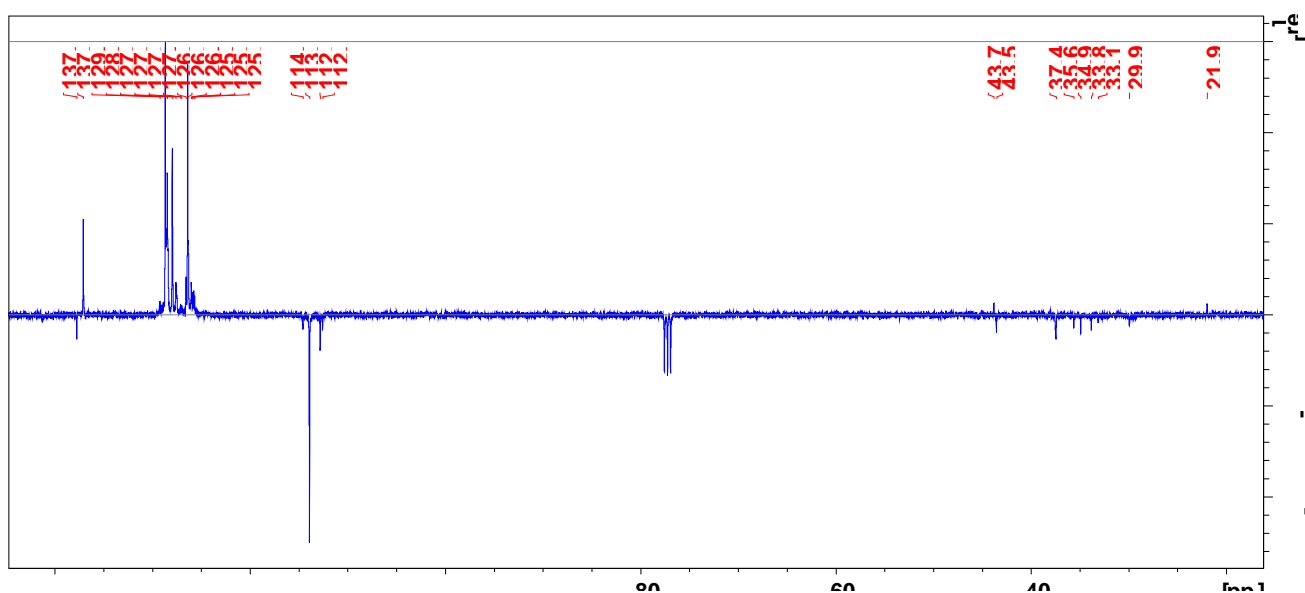
Nagrinėjant <sup>13</sup>C BMR spektrą (17 pav.) galima patvirtinti, kad PS pirolizės alyvos sudėtyje yra labai maža alkilinių grupių koncentracija, nes cheminiai poslinkiai sočių sp<sup>3</sup> hibridizacijos anglies atomų signalai fiksuojami iki 70 ppm, tačiau jie nėra labai intensyvūs. Alkenų sp<sup>2</sup> hibridizacijos anglies atomai spektre pasirodo tarp 100 ir 150 ppm. Reikia pabrėžti, kad ši spektro dalis būdinga visiems nesoties junginiams su dviguba jungtimi: alifatiniams, cikliniams ir aromatiniams.

<sup>13</sup>C BMR spektras rodo, kad PS pirolizės alyvos anglies atomai su cheminiais poslinkiais nuo 22,0 iki 45,8 ppm yra priskiriami CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> CH ir C parafininėms sp<sup>3</sup> hibridizacijos grupėms, o signalai su cheminiais poslinkiais nuo 112,6 iki 148,0 ppm gali būti priskirti sp<sup>2</sup> hibridizacijos atomų signalams. Kaip ir galima tikėtis, sp<sup>2</sup> hibridizacijos spektro dalis yra intensyvi, nes PS alyvos sudėtyje yra daug aromatikos.



17 pav. PS pirolizės alyvos  $^{13}\text{C}$  BMR spektras

Tam, kad būtų plačiau išanalizuota gautų PS pirolizės produktų cheminė sudėtis, užrašytas  $^{13}\text{C}$  BMR–APT spektras (žr. 18 pav.). Iš  $^{13}\text{C}$ –APT spektro matyti, kad alyvos beveik visi  $\text{sp}^3$  hibridizacijos anglies atomai turi porinį protonų skaičių prie anglies atomo, o  $\text{sp}^2$  hibridizacijos tik anglies atomai su chemiais poslinkiais 112,6, 112,8, 113,9, 114,6 ir 137,7ppm. Stipriausi signalai (126–127 ppm) priklauso =CH– grupėms.



18 pav. PS pirolizės alyvos  $^{13}\text{C}$ -APT spektras

Polistirenas – tai polimerinė medžiaga, sudarytas iš tarpusavyje sujungtų, daug kartų pasikartojančių stireno molekulių grandžių. Vykdamas pirolizę, PS skyla į aromatinius junginius. Didelė aromatinių junginių koncentracija PS alyvoje yra todėl, kad šie junginiai pasižymi dideliu stabilumu, kuris neleidžia arba labai apsunkina tolimesnį skilimą į parafinus ir olefinus. PS pirolizės metu gaunama alyva, daugiausia sudaryta iš stireno, tolueno ir etilbenzeno mišinio (Miandad et. al., 2017).

### 3.3. Pirolizės alyvų savybių tyrimas

Skirtingų plastikų pirolizės alyvoms nustatyti tokie rodikliai, kaip klampa, tankis, pelenų kiekis, kurie leidžia daryti pirmines prielaidas dėl alyvų tinkamumo naudoti jas kaip žaliavą degalų gamyboje. Taip pat nustatyta alyvų stingimo temperatūra, kuri leidžia įvertinti alyvų tekumą žemoje temperatūroje bei jodo skaičius, nurodantis, kiek gramų jodo prisijungia 100 g mėginio ir leidžiantis įvertinti mėginio nesotumo laipsnį arba kiek dvigubųjų jungčių turinčių junginių yra mėginyje. Nustatyti alyvų rodikliai pateikti 3 lentelėje:

**3 lentelė.** Plastikų pirolizės alyvų savybės

	<b>HDPE</b>	<b>PP</b>	<b>PS</b>
<b>Tankis, kg/m<sup>3</sup></b>	829	773	928
<b>Kinematinė klampa, mm<sup>2</sup>/s</b>	–	2,216	1,454
<b>Jodo sk., g/100 g mėginio</b>	70	41	77
<b>Pelenų kiekis, proc.</b>	0,019	0,017	0,019
<b>Stingimo temperatūra, °C</b>	35	– 10	– 64 (Miandad et. al., 2016)

Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad didžiausias nustatytas tankis yra PS alyvos, mažiausias – PP, o HDPE alyvos tankis yra 829 kg/m<sup>3</sup>. Naftos produktų tankis priklauso nuo jų cheminės sudėties. Kadangi vandenilio atominė masė yra daug mažesnė negu anglies, tai tankis yra mažesnis tų angliavandenilių, kurių molekulėse daugiau vandenilio atomų ir mažiau anglies atomų. Tokių angliavandenilių būna žemesnė virimo temperatūra ir didesnis šilumingumas. Kalbant apie vieną iš pagrindinių degalų ir alyvų tekumą apibūdinančių rodiklių, kinematinę klampą, PS alyvos klampa yra mažiausia, o HDPE alyvos nepavyko nustatyti dėl jos aukštos stingimo temperatūros (35 °C). PP stingimo temperatūra yra –10 °C, o PS alyva –30 °C temperatūroje vis dar buvo nesustingusi (matuoti žemesnėje temperatūroje laboratorijos sąlygos neleidžia), todėl 4 lentelėje pateikta PS stingimo temperatūra, kuri buvo nurodyta straipsnyje (Mindad et. al., 2016). Tai leidžia manyti, jog PS alyvą būtų galima naudoti itin atšiauriomis sąlygomis.

Visose plastikų alyvose pelenų kiekis (proc.) viršija – 0,01 proc. Didžiausia jodo skaičiaus reikšmė išmatuota PS alyvoje, o mažiausia – PP alyvos. Tai leidžia daryti prielaidą, kad PP alyva stabilesnė, nei kitos dvi alyvos, kadangi mažesnis jodo skaičius reiškia ir mažiau dvigubųjų jungčių,

kurios turi neigiamos įtakos oksidaciniam medžiagų stabilumui. Norint patikslinti jodo skaičiaus matavimo rezultatus, buvo atliktas alyvų oksidacinio stabilumo tyrimas. Papildomai dar buvo matuota alyvų pliūpsnio temperatūra ir šilumingumas, rezultatai surašyti 4 lentelėje:

**4 lentelė.** Plastikų pirolizės alyvų oksidacinio stabilumo, šilumingumo bei pliūpsnio temperatūros rezultatai

Alyva	HDPE	PP	PS
<b>Oksidacinis stabilumas, min</b>	6,09	9,45	8,18
<b>Šilumingumas, MJ/kg</b>	46,99	45,84	42,41
<b>Pliūpsnio temperatūra, °C</b>	48,2	51,2	37,2

Didžiausia išmatuota oksidacinio stabilumo vertė yra PP alyvos – 9,45 min. 1 minute ir 27 sekundėmis nuo prieš tai minėto rezultato atsilieka PS alyva su išmatuota oksidacinio stabilumo reikšme – 8,18 min, o mažiausia oksidacinio stabilumo vertė nustatyta HDPE alyvai (6,09 min.). Lyginant šiuos rezultatus su prieš tai nustatytais jodo skaičiaus vertėmis, matyti, kad PP alyvos matuotos charakteristikos (oksidacinio stabilumo ir jodo skaičiaus) koreliuoja tarpusavyje ir leidžia manyti, jog ši alyva aplinkos poveikyje yra stabilesnė už kitas.

Vienas svarbiausių rodiklių, apibūdinančių degalų kokybę yra šilumingumas – tai šilumos kiekis, išsiskiriantis, visiškai sudegus 1 kg medžiagos. Kuo šis skaičius didesnis, tuo degalai (ar kita kuro rūšis) turi didesnę energetinę vertę ir yra labiau vertinami. Didžiausiu šilumingumu – 46,99 MJ/kg pasižymi HDPE alyva (žr. 4 lentelę), o mažiausiu – PS alyva, kurios šiluminė vertė 42,41 MJ/kg. Miandad ir kitų mokslininkų 2017 m. straipsnyje aprašyta PE, PP, PS atliekų ir jų mišinio katalizinė pirolizė naudojant ceolito katalizatorių. Gautoms pirolizės alyvoms nustatyta šiluminė vertė: HDPE – 45,0 MJ/kg, PP – 41,7 MJ/kg, PS – 41,9 MJ/kg, HDPE/PP/PS mišinio – 41,7 MJ/kg. Pagal straipsnyje pateiktus duomenis ir šiame darbe gautus rezultatus, galima daryti išvadą, jog energetiniu ir ekonominiu požiūriu, HDPE alyvą deginti labiau apsimokėtų, nes išsiskirtų daugiau šilumos iš to pačio kiekio alyvos, lyginant su PS ar PP alyva.

Dar vienas ne mažiau svarbus degalų rodiklis, apibūdinantis jų gaisro pavojingumą yra pliūpsnio temperatūra. Tai pati žemiausia degiosios medžiagos temperatūra, kai jos paviršiuje susidaro garai arba dujos, kurie pliūpteli esant liepsnos šaltiniui, bet jų susidarymo greitis per mažas, kad įsiliepsnotų. Plastikų pirolizės alyvų pliūpsnio temperatūrų matavimo rezultatai parodė, jog didžiausia pliūpsnio temperatūra – 51,2 °C pasižymi PP alyva. Žvelgiant į 4 lentelėje pateiktus

pliūpsnio temperatūros rezultatus, matyti, jog pavojingiausia būtų naudoti PS alyvą, ypač vasaros sezonu, kadangi pliūpsnio temperatūra siekia tik 37,2 °C.

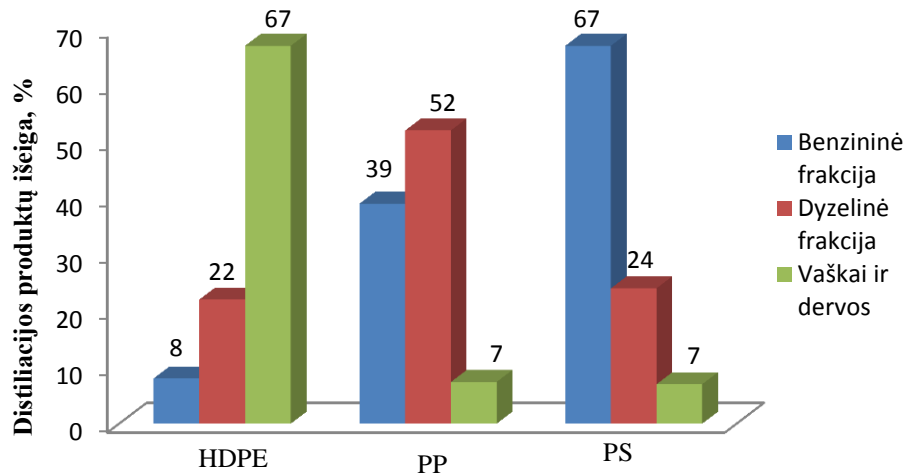
Sharuddin ir kt. autorių (2016) aprašytos HDPE, PP ir PS pirolizės alyvų šilumingumo vertės (HDPE: 40,5 MJ/kg; PP: 40,8 MJ/kg; PS: 43,0 MJ/kg) yra mažesnės už šiame darbe nustatytas, išskyrus PS atveju, kur vertės yra panašios (43 MJ/kg ir 42,6 MJ/kg). Tame pačiame straipsnyje nustatytos alyvų pliūpsnio temperatūros (48 °C, 30 °C 26,8 °C), tarp kurių HDPE alyvos pliūpsnio temperatūra yra panašiausia į šiame darbe išmatuotą – 48,2 °C. Minėtame straipsnyje taip pat nurodytas alyvų tankis (890 kg/m<sup>3</sup>, 860 kg/m<sup>3</sup>, 850 kg/m<sup>3</sup>), stingimo temperatūros (–5 °C, –9 °C, –67°C). Lyginant straipsnyje pateiktas alyvų tankio vertes su šiame darbe nustatytomis (2 lentelė), matyti, jog jos labai skiriasi, artimiausia reikšmė yra HDPE alyvos (6,85 proc. mažesnė už pateiktą straipsnyje). Tuo tarpu nustatyta artimiausia stingimo temperatūra (–10 °C) yra PP alyvos.

PP (2,216 mm<sup>2</sup>/s) ir PS (1,454 mm<sup>2</sup>/s) alyvoms išmatuotos kinetamitinės klampos vertės yra artimos vertėms (PP – 2,115 mm<sup>2</sup>/s, PS – 1,461 mm<sup>2</sup>/s), aprašytoms Owusu et. al., 2017. Maža PS kinematinė klampa rodo, kad alyvoje yra didelis kiekis lengvųjų frakcijų. Tame pačiame straipsnyje išmatuoti HDPE, PP ir PS alyvų tankiai yra: 796 kg/m<sup>3</sup>, 786 kg/m<sup>3</sup>, ir 894 kg/m<sup>3</sup>. Iš nurodytų duomenų, matyti, jog PS alyvos tankis yra didžiausias, analogiškai, kaip ir šiame darbe matuotos PS alyvos, kurios tankis siekia 928 kg/m<sup>3</sup>. Norint šią alyvą panaudoti kaip degalus, ją reikėtų maišyti su lengvesnėmis alyvomis arba naudoti kaip priedą tradiciniuose degaluose.

Apibendrinant atliktų tyrimų rezultatus ir moksliniuose straipsniuose pateiktus duomenis, pastebėta kad grynų plastikų pirolizės alyvų charakteristikos, tokios kaip tankis ar klampa yra panašios į žaliavinės naftos savybes. Be to, alyvos pasižymi puikiu kalingumu – sudeginus tą patį kiekį, gaunama tiek pat šilumos, kiek ir iš komercinių degalų (>40 MJ/kg). Vis dėl to, alyvų pritaikymą degalų gamyboje labiausiai riboja jų oksidacinis stabilumas. Norint jį padidinti, reikėtų taikyti tolimesnius plastikų pirolizės alyvų savybių gerinimo (alyvų apdorojimo) metodus, pvz., tokius kaip atmosferinė distiliacija.

### **3.4. Pirolizės alyvų atmosferinė distiliacija**

Atmosferinė distiliacija yra vienas iš dažniausiai taikomų fizikinių pirolizės alyvų apdorojimo būdų, kuomet alyva yra išskirstoma į skirtingą virimo temperatūrą turinčius komponentus – frakcijas. Atliekant HDPE, PP ir PS alyvų atmosferinę distiliaciją, buvo surenkamos benzininės (iki 180 °C) ir dyzelinės (180 – 320 °C) frakcijos, tikėtasi, kad viena frakcija bus stabilesnė už kitą. Distiliacija virš 320 °C temperatūros nebuvo vykdoma, o tai, kas liko kolboje nenusidistiliavę – vašakai ir dervos. Pirolizės alyvų frakcinė sudėtis pateikta 11 paveiksle.

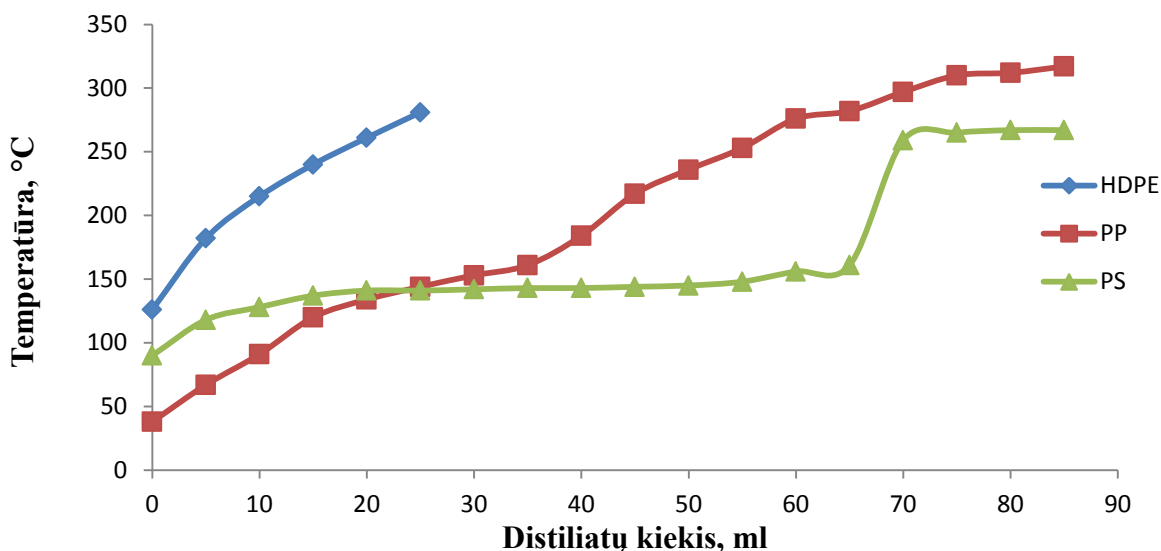


**11 pav.** HDPE, PP ir PS pirolizės alyvos frakcinė sudėtis

11 paveiksle aiškiai matyti, kad skirtingų plastikų pirolizės alyvų frakcinė sudėtis tarpusavyje labai skiriasi. Pavyzdžiui, daugiau nei 60 proc. PS alyvos sudaro benzininė frakcija, kai tuo tarpu PP alyvoje yra beveik 50 proc. dyzelinės frakcijos (180–320 °C temperatūrų intervale verdančių junginių). Distiliuojant 100 ml HDPE alyvos gauta tik 8 ml benzininės frakcijos ir 22 ml dyzelinės frakcijos, todėl norint turėti didesnę kiekį (ml) mėginių tolimesniems tyrimams, HDPE alyvos distiliacija buvo atlikta 10 kartų. Žvelgiant į skirtingų alyvų lengvųjų ir vidutinių frakcijų išėigas, galima teigti, jog labiausiai tikslinga atlikti PP ir PS alyvų distiliacijas, nes gaunama didžiausia lengvųjų ir vidutinių frakcijų išėiga – 91 proc.

Mišrių plastiko atliekų pirolizės alyvos distiliacija (Bezergianni et. al., 2017) buvo vykdoma pagal ASTM D86 standartą, gauti produktai išskirstomi į tris frakcijas: benzininę arba lengvųjų distiliatų frakciją (0–170 °C), dyzelinę arba vidutinių distiliatų frakciją (170–370 °C) ir vaškų arba sunkiųjų distiliatų frakciją (>370 °C). Distiliacijos rezultatai parodė, kad pirolizės alyvoje daugiausia (68,5 proc.) buvo dyzelinės frakcijos, benzininės frakcijos buvo gerokai mažiau – 26,5 proc., o vaškų – tik 4 proc. Šio tyrimo rezultatai yra artimiausi PP pirolizės alyvos frakcinei sudėčiai, kuri buvo nustatyta šiame darbe.

Vykdamat atmosferinę distiliaciją, taip pat buvo fiksuojama distiliuojamo mišinio (pirolizės alyvos) temperatūra susidarant distiliatui kas 5 ml. Iš viso atlikta 10 HDPE alyvos, 3 PP alyvos ir 3 PS alyvos distiliacijos, apskaičiuoti gautų rezultatų vidurkiai. Distiliato kiekio priklausomybė nuo temperatūros pateikta 12 paveiksle, kur taškai prie 0 ml žymi temperatūrą, kurioje susidaro pirmas lašas distiliato. Kuo ši temperatūra žemesnė, tuo daugiau lakių komponentų yra distiliuojamoje alyvoje, šiuo atveju tai PP alyva. Žvelgiant į 12 paveisklo kreives, vaizduojančias distiliato kiekio priklausomybę nuo temperatūros, matyti, jog distiliuojant PS alyvą, 140–150 °C temperatūrų ribose



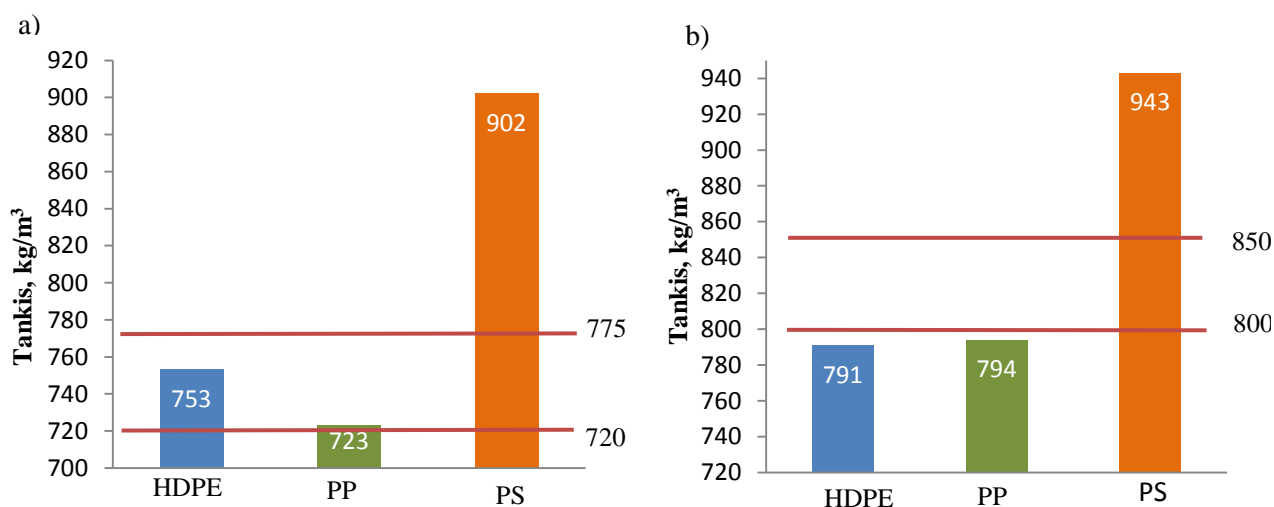
12 pav. Distiliato kiekio priklausomybė nuo temperatūros

susidaro beveik 40 ml distiliato. Yra žinoma, jog stireno virimo temperatūra yra 145 °C, todėl galima teigti, kad anksčiau minėtame temperatūrų intervale gaunama stireno frakcija.

### 3.4.1. Distiliatų savybių tyrimas

Po atmosferinės pirolizės alyvų distiliacijos, kuomet buvo atskirtos benzininės ir dyzelinės frakcijos, buvo tiriamos šių frakcijų savybės – nustatyti svarbiausi rodikliai, charakterizuojantys standartizuotų benzininių ir dyzelinių degalų savybes, t.y.: tankis, klampa, oksidacinis stabilumas, šilumingumas bei pliūpsnio temperatūra.

Žinant tankį, galima spręsti apie naftos produktų cheminę ir frakcinę sudėtį, naftos produkto rūšį, užterštumą kitos rūšies produktais. Tankiu naudojamosi, kai reikia nustatyti naftos produktų masę, žinant tūrį, ir atvirkščiai. Išmatuotos benzininių bei dyzelinių frakcijų tankio vertės palygintos su LST EN 228:2012, LST EN 590:2013 standartais, rezultatai pateikti 13 paveiksle.

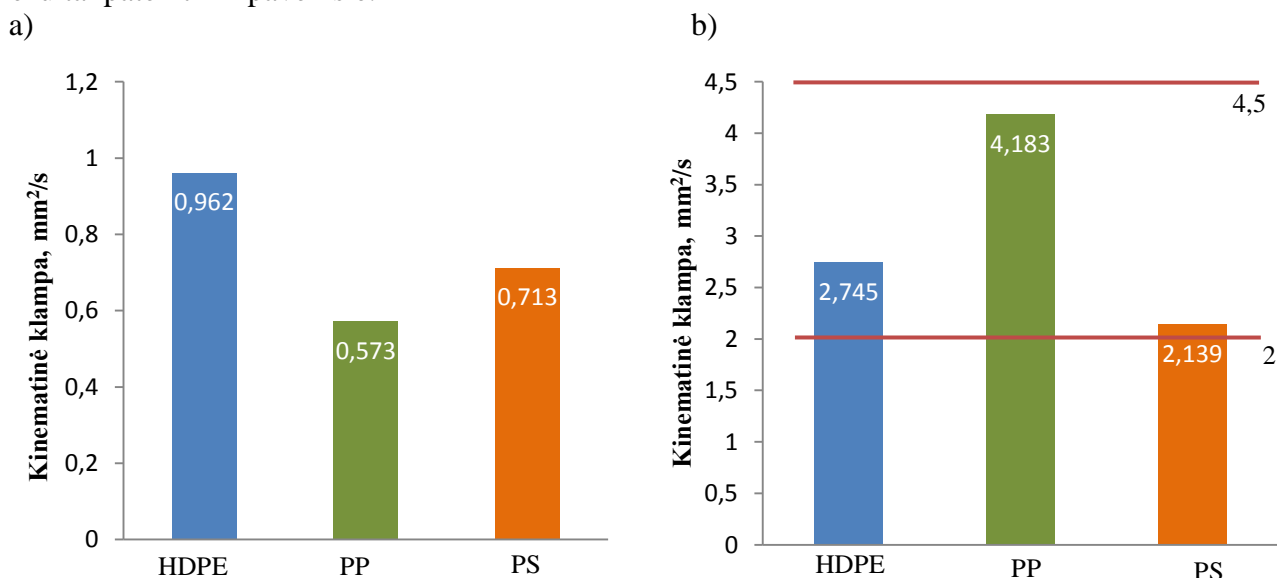


13 pav. a) benzininių frakcijų ir b) dyzelinių frakcijų tankio palyginimas su standartų nustatytomis ribomis

Atlikti tankio matavimai parodė, kad HDPE ir PP plastikų benzininių frakcijų tankiai tenkina LST EN 228:2012 standarto nustatytas vertes ir patenka į intervalo 720 – 775 kg/m<sup>3</sup> ribas, tačiau tų pačių plastikų dyzelinės frakcijos yra 1,13 proc. (HDPE) ir 0,75 proc. (PP) lengvesnės už minimalią LST EN 590:2013 standarto nustatytą vertę – 800 kg/m<sup>3</sup>. Kalbant apie PS plastiką, situacija yra priešinga – tiek benzininė frakcija (16,4 proc.), tiek dyzelinė frakcija (11 proc.) viršija standartų nustatytas maksimalias vertes, todėl automobiliniuose varikliuose naudoti grynus PS alyvos distiliatus yra nerekomenduojama. Kaip išeitis dideliame PS distiliatų tankiui galėtų būti jų maišymas su mažesnių tankį turinčiais produktais, pvz.: PP ir HDPE alyvos distiliatais. Tokiu būdu būtų galima ne tik sumažinti PS dyzelinės frakcijos tankį, bet tuo pačiu padidinti ir PP ar HDPE dyzelinės frakcijos tankį ir gauti mišinį, tenkinantį standarto reikalavimus.

Kitas ne mažiau svarbus nustatytas rodiklis yra klampa – tai rodiklis, įvertinantis skysčio vidaus trintį ir tai yra vienas iš pagrindinių degalų ir alyvų tekumą apibūdinančių rodiklių. Praktikoje, pavyzdžiui, degalams, dažniau nustatoma skysčių kinematinė klampa  $\nu$ . Benzino klampa yra labai nedidelė ( $\nu_{20} = 0,5\text{--}0,7 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) ir mažai priklauso nuo temperatūros, todėl šis rodiklis nėra reguliuojamas. Dyzelinas yra didesnės klamos nei benzinai, jo klampa labiau priklauso nuo temperatūros, o nuo kinematinės klamos priklauso dyzelino tekumas, tiekimo linijos agregatų išdilimo intensyvumas ir sandarumas, degiojo mišinio paruošimo kokybė. Klampesni degalai geriau tepa ir sandarina sandūras, tačiau sunkiau praeina per valymo filtrus ir blogiau susimaišo su oru, mažesnės klamos degalai – priešingai. Dėl to dyzelino klampa turi būti optimali, nes ir per didelė, ir per maža klampa blogina degalų kokybę.

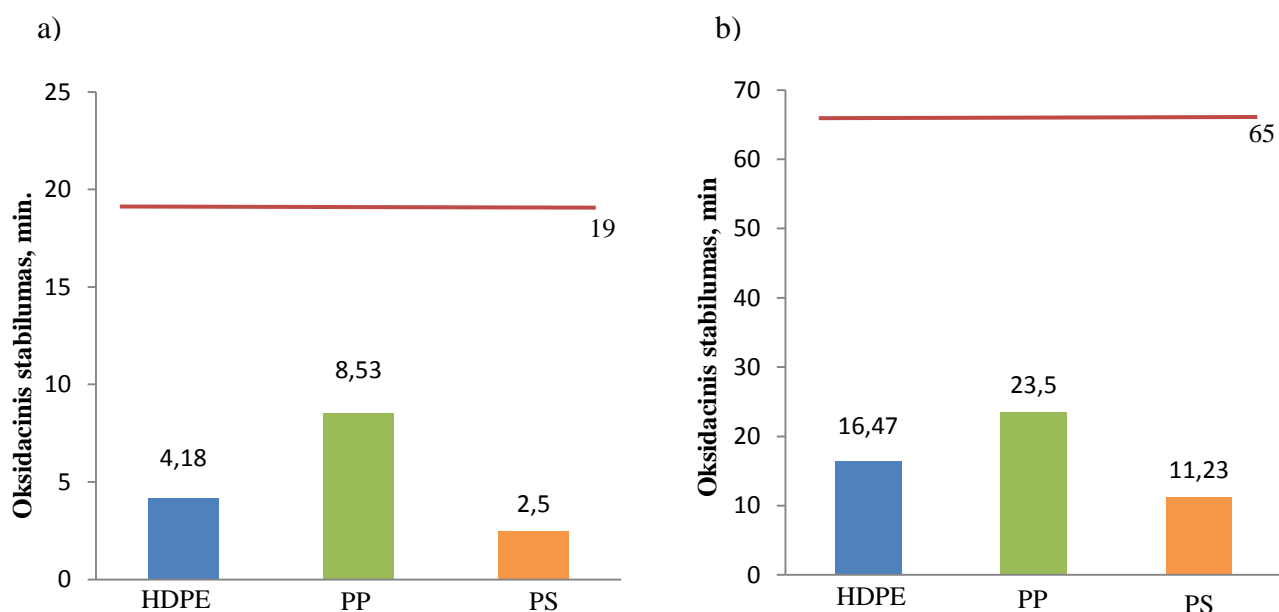
HDPE, PP ir PS distiliatų kinematinė klampa matuota esant 40 °C temperatūrai, gauti rezultatai pateikti 14 paveiksle.



**14 pav.** benzininių frakcijų (a) ir dyzelinių frakcijų (b) kinematinės klamos reikšmės 40 °C temperatūroje

Kaip ir buvo tikėtasi, išmatuota plastikų benzininių frakcijų kinematinė klampa yra mažesnė, nei dyzelinių frakcijų, ryškiausias skirtumas matomas tarp PP distiliatų – dyzelinės frakcija pasižymi net 7 kartus didesne klampa, nei benzininė frakcija. Kadangi benzininių frakcijų klampa nėra reguliuojama, labiau derėtų kreipti dėmesį į dyzelines frakcijas. Jų išmatuota klampa varijuoja nuo 2,139 mm<sup>2</sup>/s (HDPE) iki 4,183 mm<sup>2</sup>/s (PP) ir tenkina dyzelino degalų standarto nustatytas ribas 2–4,5 mm<sup>2</sup>/s. HDPE atliekų pirolizės alyvos atmosferinė distiliacija aprašyta Khan ir kt. 2016 m. straipsnyje, kur buvo surenkama frakcija, verdanti 116–264 °C temperatūroje (tarpinė frakcija tarp benzininės ir dyzelinės). Nustatyta frakcijos klampa (40 °C) – 1,98 mm<sup>2</sup>/s, kuri yra 2 kartus didesnė už HDPE benzininės frakcijos bei 1,4 mažesnė už dyzelinės frakcijos klampą, nustatyta šiame darbe. Atsižvelgiant tik į kinematinę klampą, tiek benzininės, tiek dyzelinės plastikų frakcijos galėtų būti naudojamos kaip alternatyvus degalai, nepažeidžiantys automobilio variklio ar neužkemšantys valymo filtrų.

Dar vienas degalus charakterizuojantis svarbus rodiklis yra oksidacinis stabilumas, kuris parodo, kiek ilgai degalai, veikiami temperatūros, šviesos ir kitų aplinkos veiksnių, gali išlikti nepakitę ir būti eksploatuojami. Įprastai benzino degalams yra nustatomas mažesnės oksidacinio stabilumo vertės nei dyzelino degalams. Išmatuotos plastikų benzininių ir dyzelinių frakcijų oksidacinio stabilumo vertės pateiktos 15 paveiksle.



**15 pav.** Plastikų a) benzininių frakcijų ir b) dyzelinių frakcijų oksidacinis stabilumas ir jo palyginimas su ASTM D 7525 bei ASTM D 7545 standartų žemutinėmis vertėmis.

Lietuvos automobilių degalų standartuose numatoma minimali oksidacinio stabilumo vertė yra 6 h benzinui (LST EN 228:2012 standartas) ir 20 h – dyzelinui (LST EN 590:2013 standartas), atliekant oksidacinio stabilumo matavimus pagal EN ISO 7536 standarto numatytą metodiką (Rancimato metodu). Atliekant plastikų benzininių ir dyzelinių frakcijų tyrimus, oksidacinis

stabilumas buvo nustatomas naudojant *PetroOxy* įrenginį, kuris matavimus atlieka daug greičiau, nei prieš tai minėtas įrenginys, o minimalios oksidacinio stabilumo vertės (pagal ASTM D 7525 bei ASTM D 7545 standartus) yra žemesnės. Žvelgiant į 15 paveikslą, matyti, jog išmatuotas benzininių frakcijų oksidacinis stabilumas yra mažesnis, nei dyzelinių frakcijų, mažiausiu stabilumu pasižymi PS distiliatai. Kiek didesnis oksidacinis stabilumas yra PP distiliatų, tačiau išmatuota benzininės frakcijos vertė yra per pus mažesnė, nei standarto numatyta žemutinė vertė – 19 min., o dyzelinė frakcija, lyginant su standarto numatytu minimaliu oksidacinio stabilumo laiku – 65 min. – siekia tik 36 proc. šio laiko.

Gautų distiliatų oksidacinio stabilumo vertes lyginant su prieš tai nustatytais alyvų vertėmis, matyti, jog benzinės frakcijos yra mažiau stabilios: HDPE benzininės frakcijos oksidacinis stabilumas sumažėjo 31 proc., PP – 9,7 proc., o PS – net 69 proc.. Tuo tarpu dyzelinių frakcijų oksidacinis stabilumas padidėjo (lyginant su alyvomis prieš distiliaciją): HDPE – 170 proc., PP – 149 proc., o PS – 37 proc. Iš to seka, kad atmosferinė distiliacija yra tinkama gauti tik stabilesnius dyzelino degalus, o vietoj benzininės frakcijos geriau naudoti gryną pirolizės alyvą, gaminti mišinius arba pritaikyti kitus alyvų savybių gerinimo metodus.

Kitos plastikų distiliatų išmatuotos savybės kaip šilumingumas, pliūpsnio temperatūra, peleningumas, stingimo temperatūra, jodo skaičius bei jų vertės pateiktos 4 lentelėje:

**4 lentelė.** Plastikų benzininių ir dyzelinių frakcijų savybės

Plastikas	HDPE		PP		PS	
	Benzininė	Dyzelinė	Benzininė	Dyzelinė	Benzininė	Dyzelinė
<b>Šilumingumas, J/kg</b>	46392,8	46315,3	45601,4	45532,8	42266,4	42263,4
<b>Pliūpsnio temperatūra, °C</b>	44,2	51,1	49,6	55,8	28,2	34,2
<b>Jodo sk., g/100 g mėginio</b>	74	54	57	33,5	87	64
<b>Pelenų kiekis, proc.</b>	0,0069	0,0084	0,0049	0,0086	0,0062	0,0095
<b>Stingimo temperatūra, °C</b>	– 5	6	– 29	– 25	–	–

Lyginant HDPE, PP ir PS distiliatų savybes pagal 4 lentelėje pateiktus duomenis, matyti, jog didžiausia šilumingumas, kuris apibūdina degalų energetinę vertę, yra HDPE. Nors kitų plastikų šiluminės vertės yra kiek mažesnės, tačiau yra artimos (PS atveju) ar net viršija (PP atveju) žemutinę dyzelino (42,6 MJ/kg) ir benzino 43,3 (MJ/kg) šilumingumo vertes. Analizuojant pliūpsnio temperatūros matavimo rezultatus galima pastebėti, jog plastikų benzininių frakcijų

pliūpsnio temperatūros yra mažesnės, nei dyzelinių. Nors benzino degalams minimali pliūpsnio temperatūra nėra standartizuota, tačiau kuo ji mažesnė, tuo degalai yra pavojingesni, dėl galimo savaiminio užsiliepsnojimo, todėl degalai iš PS būtų mažiausiai tinkami eksploatuoti. Dyzelino degalams minimali pliūpsnio temperatūra yra 55 °C ir ši reikalavimą tenkina tik PP benzininė frakcija.

Nustatant jodo skaičių, buvo tikimasi įvertinti distiliatų nesotumo laipsnį arba kiek nesočių junginių, kurie lemia mažą oksidacinį stabilumą, yra jų sudėtyje. Atlikti matavimai parodė, kad benzininių frakcijų jodo skaičius yra didesnis, nei dyzelinių frakcijų, vadinasi, benzininės frakcijose yra daugiau dvigubųjų jungčių turinčių junginių ir jos yra mažiau stabilios. Mažiausia jodo skaičiaus reikšmė nustatyta PP dyzelinei frakcijai – 33,5 g/100 g mėginio. Tai pačiai frakcijai buvo nustatytas ir didžiausias oksidacinis stabilumas (žr. 15 pav.), todėl galima teigti, jog abu šie tyrimai (jodo skaičiaus ir oksidacinio stabilumo) puikiai papildė vienas kitą.

Visuose plastikų distiliatuose išmatuotas pelenų kiekis neviršija maksimalaus leidžiamo kiekio – 0,01 proc., todėl juos būtų galima naudoti automobilių varikliuose, nesibaiminant, jog degimo produktai turės didelį kiekį kietųjų dalelių, teršiančių aplinką. Kitas išmatuotas distiliatų rodiklis – stingimo temperatūra, kuri įprastai apibūdina degalų tinkamumą naudoti žiemos metu, esant minusinei temperatūrai. Kuo stingimo temperatūra žemesnė – tuo atšiauresnėmis sąlygomis galima naudoti degalus. Iš 4 lentelėje pateiktų duomenų matyti, jog išmatuota žemiausia stingimo temperatūra yra PP benzininės frakcijos (–29 °C), nuo kurios mažai atsilieka dyzelinė frakcija (–25 °C). PS distiliatams stingimo temperatūra nebuvo nustatyta, nes žemiausia temperatūra, pasiekama laboratorijos sąlygomis (kaip šaldymo agentą naudojant antifrizą) yra –30 °C, vadinasi, šių distiliatų temperatūra yra dar žemesnė. Tuo tarpu kalbant apie HDPE, jo dyzelinė frakcija pradeda stingti jau teigiamoje 6 °C temperatūroje, todėl norint šią temperatūrą pažeminti, reikėtų atlikti deparafinizaciją – pašalinti didelės molekulinės masės alkanų grupės angliavandeniliai ir kt. nepageidaujamus junginius.

Bezergianni ir kt. 2017 m. straipsnyje aprašytos dyzelinės frakcijos, verdančios 170 – 370 °C temperatūroje ir gautos iš plastiko atliekų mišinio (PP, PE, PET) pirolizės alyvos, charakteristikas. Straipsnyje pateikiami tokie rodikliai, kurie buvo nustatomi ir šiame darbe, t.y.: tankis (802,7 kg/m<sup>3</sup>), klampa (2,3 mm<sup>2</sup>/s), pliūpsnio temperatūra (48 °C), stingimo temperatūra (–2 °C), pelenų kiekis (0,005 proc.), oksidacinis stabilumas (42,43 min), šilumingumas (46,67 MJ/kg). Šiuos duomenis lyginant su HDPE ir PP dyzelinių frakcijų charakteristikomis, matyti, jog išvardytos klampos, šilumingumo, stingimo temperatūros ir tankio reikšmės yra artimiausios HDPE dyzelinei frakcijai.

Atmosferinės distiliacijos metu gautų frakcijų savybės yra artimos degalų savybėms ir tikėtina, kad jas būtų galima sėkmingai pritaikyti komercinėje gamyboje, turint omenyje, jog degalų

gamyba susideda iš įvairių procesų, naudojami papildomi priedai, kurių dėka apdirbama žaliavinė medžiaga toliau keičia savo fizikines ir chemines savybes. Vienintelis distiliatų rodiklis, kuris nuo 55 proc. iki 86 proc. yra mažesnis už benzino ir dyzelino degalams keliamų reikalavimus yra oksidacinis stabilumas. Mažą alyvų ir distiliatų oksidacinį stabilumą, manoma, lemia didelis kiekis nesočių, dvigubą jungtį turinčių junginių (alkenai, alkadienai, aromatiniai junginiai), kurių buvimą patvirtina atlikta alyvų spektrinė analizė ir nustatytos jodo skaičiaus vertės. Reikalingi tolimesni eksperimentiniai tyrimai, kurie leistų padidinti distiliatų oksidacinį stabilumą.

### 3.4.2. Distiliatų su priedais tyrimas

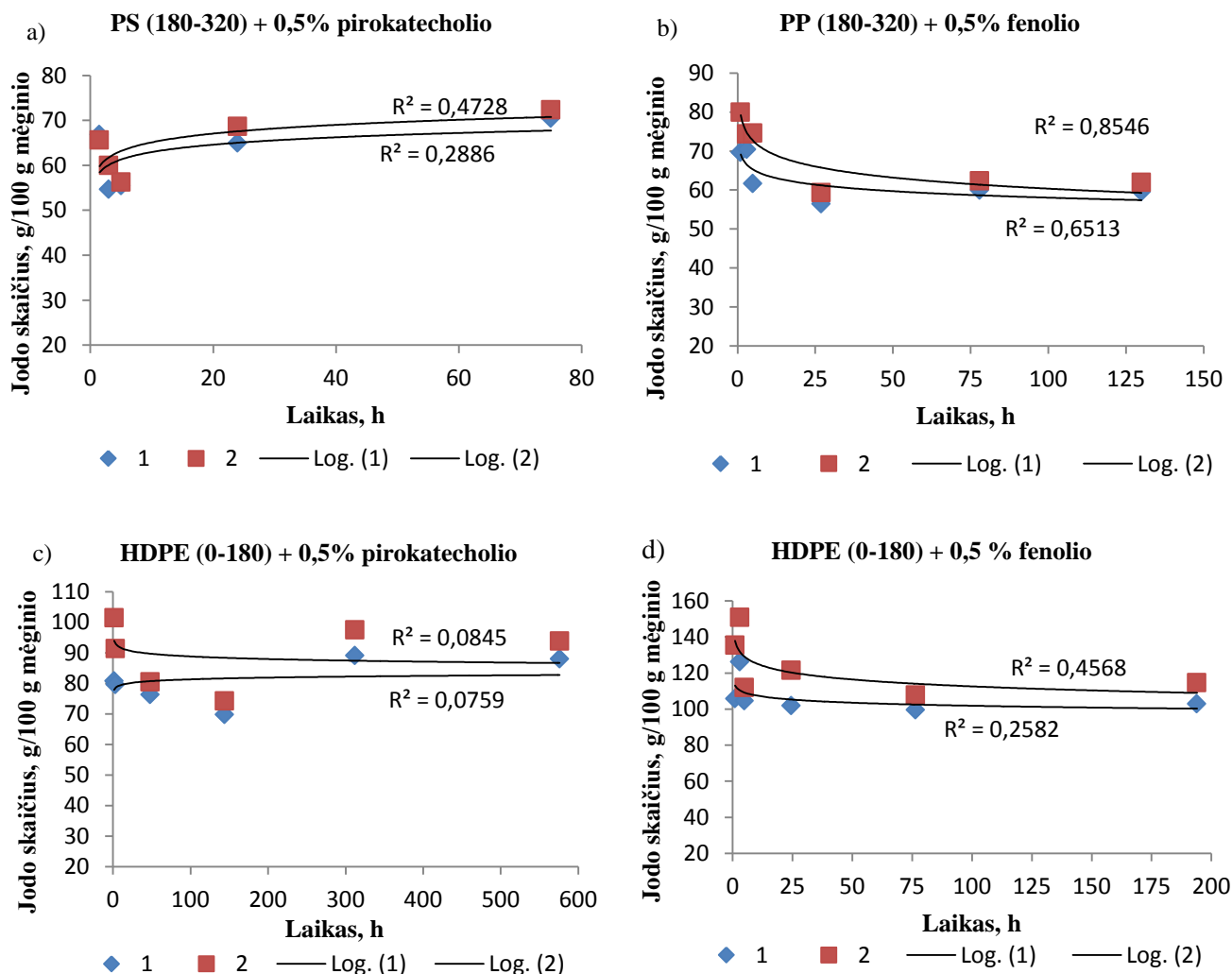
Distiliatų savybių tyrimai parodė, kad benzininių ir dyzelinių frakcijų oksidacinis stabilumas yra labiausiai nutolęs rodiklis nuo standartizuotų degalų minimalios vertės. Siekiant padidinti oksidacinį stabilumą, dalis distiliatų buvo maišoma su fenoliniais junginiais, kurie, kaip yra žinoma, pasižymi antioksidacinėmis savybėmis. Kita dalis distiliatų buvo maišoma su dumblių pirolizės alyva, kurios sudėtyje, tikėtina, taip pat yra fenolinių junginių, galinčių pristabdyti ar sulėtinti oksidacijos procesus.

Kadangi vieno universalus antioksidanto, tinkančio visiems mišiniams stabilizuoti – nėra, pirmiausia, buvo atrinkti keturi fenoliniai junginiai (fenolis, rezorcinolis, hidrochinonas bei pirokatecholis) ir patikrintas jų tirpumas distiliatuose. Tirpumo bandymas parodė, jog rezorcinolis ir hidrochinonas visiškai netirpsta, fenolis ištirpsta akimirksniu, o pirokatecholis ištirpsta plastikų distiliatuose, tačiau lėčiau, nei fenolis. Tuomet buvo parenkama antioksidanto koncentracija. Daugelyje literatūros šaltinių (Shameer et. al., 2017; Uğuz et. al., 2019) rekomenduojama antioksidantų koncentracija yra iki 0,1 masės proc., tačiau esant šiai koncentracijai ir matuojant gauto mišinio jodo skaičių, nepastebėtas joks pokytis, todėl koncentracija padidinta iki 0,5 proc..

Sumaišius plastikų benzinines ir dyzelines frakcijas su fenoliu bei pirokatecholiu, gauta 12 mišinių. Norint įvertinti, kokį poveikį parinktos antioksidacinės medžiagos turi, buvo matuojamas mišinių jodo skaičiaus kitimas laike. Rezultatai, geriausiai atspindintys fenolio ir pirokatecholio įtaką mišinių jodo skaičiaus kitimui, pateikti 16 paveiksle, like kiti aštuoni – prieduose (nr. 4–11).

Žvelgiant į 16 paveikslo a ir b dalis, galima pastebėti, jog pirokatecholis ir fenolis skirtingai veikia plastikų dyzelines frakcijas: a) PS mišinio su pirokatecholiu jodo skaičius per 80 h nuo mišinio sumaišymo pradžios padidėja 29 proc., o b) PP mišinio su fenoliu – sumažėja 25 proc. (per 130 h laikotarpį). Kitos 16 paveikslo dalys c) ir d) vaizduoja HDPE benzininės frakcijos mišinių su pirokatecholiu ir fenoliu jodo skaičiaus kitimą. Kaip antioksidantą naudojant pirokatecholį c), jodo skaičiaus vertės kinta netolygiai: per pirmąsias 150 h sumažėja 28 proc., po to sekančias 150 h palaipsniui didėja ir, atrodo, stabilizuojasi, nes prabėgus dar 264 h, mišinio jodo skaičiaus vertė kinta ne daugiau 2,5 proc. Galbūt, tai gali būti aiškinama tuo, kad pirokatecholis turi trumpalaikį

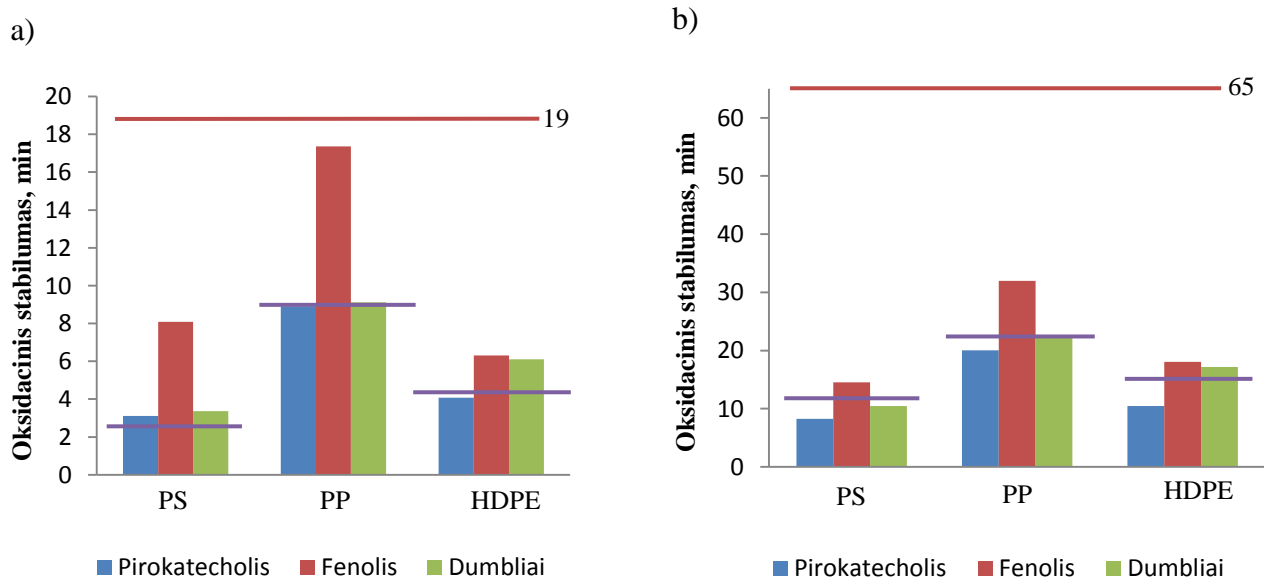
poveikį mišinio stabilumui – paaukvoja labilius vandenilius daliai dvigubųjų jungčių, todėl jodo skaičius mažėja, tačiau po kurio laiko, veikiant aplinkos poveikiui ir vykstant šalutinėms reakcijoms, susidaro nauji junginiai, kurie gali daryti įtaką jodo skaičiaus didėjimui.



**16 pav.** Plastikų benzinių ir dyzelinių frakcijų jodo skaičiaus kitimas laike

Stebint fenolio įtaką HDPE dyzelinės frakcijos jodo skaičiaus kitimui (16 pav. d dalis), matyti, jog jodo skaičiaus vertės per 75 valandas, nuo mišinio sumaišymo pradžios, sumažėja 22 proc., o po to, prabėgus dar 125h, padidėja nežymiai – iki 5 proc. Tikėtina, kad ilgalaikėje perspektyvoje jodo skaičiaus vertės stabilizuosis, kaip ir pirokateholio atveju. Išanalizavus keturių minėtų mišinių jodo skaičiaus matavimo rezultatus, galima pastebėti, jog fenolis turi teigiamos įtakos dyzelinių frakcijų jodo skaičiaus mažėjimui, priešingai, nei pirokatecholis. Tuo tarpu benzinišioms frakcijoms abu naudoti antioksidantai turi panašų poveikį – iš pradžių jodo skaičiaus vertės mažėja, tačiau tik trumpam laikui, po to vėl padidėja ir ženkliai nebekinta.

Norint palyginti jodo skaičiaus matavimo rezultatus, distiliatams su priedais buvo matuojamas oksidacinis stabilumas. Papildomai šis rodiklis buvo matuojamas ir mišiniams su dumbliais, kurių sudėtyje buvo 5 proc. dumblių pirolizės alyvos ir likę 95 proc. – plastikų distiliatai. Gauti rezultatai pateikti 17 paveiksle.



**17 pav.** Plastikų benzininių (a) ir dyzelinių (b) frakcijų su priedais (pirokatecholiu, fenoliu bei dumblių pirolizės alyva) oksidacinis stabilumas

Žvelgiant į 17 paveikslą akivaizdžiai matyti, jog visais atvejais distiliatų su fenolio priedu oksidacinis stabilumas yra didžiausias, tai ryškiausiai matyti PP atveju. Šio plastiko benzininės frakcijos (su fenoliu) oksidacinis stabilumas siekia 17,37 min. ir yra 49 proc. didesnis už tos pačios frakcijos be antioksidanto oksidacinį stabilumą. PP dyzelinės frakcijos atveju, mišinio su fenoliu oksidacinis stabilumas siekia dar daugiau – 32 minutes. Tai yra 36 proc. didesnis rezultatas, lyginant su dyzeline frakcija be fenolio. Iš to seka, kad fenolio priedo įtaką distiliatų oksidaciniam stabilumui yra teigiama, tačiau nepakankama, nes išmatuotos reikšmės neatitinka minimalių oksidacinio stabilumo reikalavimų degalams, todėl ateityje, norint pasiekti geresnių rezultatų, reikėtų didinti naudotos medžiagos koncentraciją ar naudoti kitas antioksidacines medžiagas.

17 paveiksle pažymėtos violetinės spalvos linijos/tiesės vaizduoja frakcijų oksidacinį stabilumą be priedų. Lyginant pirokatecholio ir dumblių įtaką mišinių oksidaciniam stabilumui, matyti, kad dumblių pirolizės alyva visais benzininių frakcijų atvejais pagerina jų oksidacinį stabilumą (PS – 34 proc. , PP – 7 proc., HDPE – 46 proc.), o dyzelinių frakcijų atvejų – tik HDPE distiliato (4 proc.). Tuo tarpu pirokatecholio priedo įtaką yra mažiau teigiama: tik PS benzininės frakcijos oksidacinis stabilumas padidėjo 24 proc., o kitais atvejais oksidacinis stabilumas sumažėjo, ypač dyzelinių frakcijų (PS – 27 proc., PP – 15 proc., HDPE – 37 proc.). Tai leidžia

manyti, kad pirokatecholis nėra tinkamas naudoti kaip antioksidantas, bent jau HDPE, PP ir PS distiliatams stabilizuoti.

Shameer ir Ramesh (2017) tyrė skirtingų fenolinių antioksidantų įtaka biodyzelino ir komercinio dyzelinio mišiniams. Mišiniai buvo ruošiami iš 20 proc. biodyzelino, 80 proc. dyzelino, pridėdant vieno iš antioksidantų (0,1 masės proc.): propilgalato (PG), pirogalolo (PY), tretbutilhidrochinono (TBHQ), dibutilhidroksitolueno (BHT) ir butilhidroksianizolo (BHA). Vėliau buvo matuojamas mišinių oksidacinis stabilumas Rancimato metodu. Atlikti tyrimai parodė, jog efektyviausi antioksidantai yra TBHQ ir PG. Jie padidino mišinių oksidacinį stabilumą, atitinkamai 34 proc. ir 28 proc. Tuo tarpu BHA priedas praktiškai neturėjo jokios įtakos mišinių oksidaciniam stabilumui. Kaip matyti iš rezultatų, fenolio įtaka mišinių oksidaciniam stabilumui panaši, kaip ir šiame straipsnyje minimų TBHQ ir PG.

### 3.5. Rezultatų apibendrinimas

Plastikų pirolizės metu gautos trys skirtingos pirolizės alyvos: HDPE, PP, PS. Didžiausia skysto produkto išeiga (90 proc.) pasiekta vykdant HDPE pirolizę. Atlikti alyvų savybių tyrimų rezultatai parodė, jog alyvų pritaikymą alternatyvių degalų gamyboje labiausiai riboja mažas oksidacinis stabilumas: 6,09–9,45 min. Minėtoms alyvoms buvo atlikta <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektrinė analizė, kurios metu išsiaiškinta, jog alyvų sudėtyje yra daug nesočių, dvigubą jungtį turinčių junginių, kurie ir lemia mažą pirolizės alyvų oksidacinį stabilumą.

Vėliau buvo vykdoma HDPE, PP, PS pirolizės alyvų atmosferinė distiliacija, kurią atliekant alyvos buvo išskirtomos į skirtingą virimo temperatūrą turinčias frakcijas. Šio tyrimo metu buvo tikimasi gauti kurią nors vieną frakciją, stabilesnę už kitą. Atmosferinės distiliacijos rezultatai parodė, jog 52 proc. PP alyvos sudaro dyzelinę frakciją, 67 proc. PS alyvos – benzininė frakcija ir 67 proc. HDPE alyvos – vašakai ir dervos. Atliekant oksidacinio stabilumo tyrimą, nustatyta, kad dyzelinių frakcijų oksidacinis stabilumas didesnis už benzininių. Didžiausias oksidacinis stabilumas – 23,5 min. – nustatytas PP dyzelinei frakcijai, tai yra beveik 2,8 karto didesnis rezultatas, lyginant su PP benzinine frakcija. Jodo skaičiaus matavimo rezultatai tik patvirtina prieš tai minėto tyrimo rezultatus: mažiausia jodo skaičiaus vertė (33,5 g/100g mėginio) nustatyta taip pat PP dyzelinei frakcijai, vadinasi, jos sudėtyje yra mažiau nesočių junginių, todėl ši frakcija linkusi mažiau oksiduotis ir yra stabilesnė aplinkos poveikyje, lyginant su kitomis alyvų frakcijomis.

Siekiant pagerinti distiliatų oksidacinį stabilumą, buvo naudojami priedai: antioksidacinėmis savybėmis pasižymintys fenoliniai junginiai (fenolio, pirokatecholio) bei pirolizės dumblių alyva. Pagamintiems mišiniams (be dumblių alyvos priedo) matuotas jodo skaičiaus kitimas laike. Tyrimo rezultatai atskleidė, jog fenolio priedas turi teigiamos įtakos mišinių, pagamintų iš dyzelinių frakcijų jodo skaičiaus mažėjimui (PP dyzelinės frakcijos jodo skaičius per 130 h sumažėjo 25proc.),

priešingai nei pirokatecholis (PS dyzelinės frakcijos jodo skaičius per 80 padidėjo 29 proc.). Benzininėms frakcijoms abiejų minėtų antioksidantų poveikis yra panašus.

Pagamintiems mišiniams (su priedais) buvo matuotas oksidacinis stabilumas. Visais atvejais mišinių su fenolio priedu oksidacinis stabilumas yra didžiausias, tai ryškiausiai matyti PP atveju. Šio plastiko benzininės frakcijos (su fenoliu) oksidacinis stabilumas siekia 17,37 min. ir yra 49 proc. didesnis už tos pačios frakcijos be antioksidanto oksidacinį stabilumą. PP dyzelinės frakcijos atveju, fenolis padidina oksidacinį stabilumą iki 32 minučių. Tai yra 36 proc. daugiau, lyginant su dyzeline frakcija be fenolio. Dumblių pirolizės alyva visais benzininių frakcijų atvejais pagerina mišinių oksidacinį stabilumą (PS – 34 proc. , PP – 7 proc., HDPE – 46 proc.), o dyzelinių frakcijų atveju – tik HDPE distiliato (4 proc.). Pirokatecholio priedas padidino tik PS benzininės frakcijos oksidacinis stabilumą (24 proc.), o kitais atvejais oksidacinis stabilumas sumažėjo, ypač dyzelinių frakcijų (PS – 27 proc., PP – 15 proc., HDPE – 37 proc.).

## IŠVADOS

- 1) Atlikus HDPE, PP, PS plastikų pirolizę, nustatyta, kad didžiausia skysto produkto išeiga (90 proc.) pasiekta, kaip žaliavą pirolizei naudojant HDPE atliekas ir pirolizės procesą vykdant 160 min., kai vienkartinės įkrovos reaktoriuje temperatūra kyla 2,7 °C/min. Vykdamas PP bei PS atliekų pirolizę (120–130 min.) ir temperatūrai kylant 3,2 °C/min. greičiu, gautų alyvų išeigos siekė 86 proc. ir 82 proc.
- 2) Savybių tyrimai parodė, kad plastikų pirolizės alyvos pasižymi dideliu šilumingumu (HDPE – 46,99 MJ/kg, PP – 45,84 MJ/kg, PS – 42,41 MJ/kg). Išmatuotos alyvų tankio (773–928 kg/m<sup>3</sup>), kinematinės klampos (1,454 mm<sup>2</sup>/s–2,216 mm<sup>2</sup>/s) vertės gali būti siejamos su žaliavinės naftos savybėmis. Alyvos pasižymi mažu oksidaciniu stabilumu (6,09–9,45 min.), kuris labiausiai apsunkina alyvų pritaikymą degalų gamyboje. Mažą alyvų oksidacinį stabilumą lemia junginiai su dvigubosiomis jungtimis, kurių buvimą patvirtina jodo skaičiaus vertės (HDPE – 70 g/100g, PP – 41 g/100g, PS – 77 g/100g).
- 3) <sup>1</sup>H BMR ir <sup>13</sup>C BMR spektroskopijos metodu nustatyta, kad HDPE ir PP alyvose nėra aromatinių junginių, o didžiąją dalį šių alyvų sudaro alkenai su dvigubą jungtimi prie pirmojo anglies atomo (CH<sub>2</sub>=CH–). PS alyvos <sup>1</sup>H BMR ir <sup>13</sup>C BMR spektruose ryškiausi signalai stebimi aromatinių junginių srityje.
- 4) Daugiausia šviesiųjų produktų atmosferinės distiliacijos metu nustatyta PP ir PS alyvų sudėtyje: PP alyvoje – 52 proc. dyzelinės ir 39 proc. benzininės frakcijos, o PS alyvoje – 67 proc. benzininės ir 24 proc. dyzelinės frakcijos. HDPE frakcinė sudėtis skiriasi: 8 proc. alyvos sudaro benzininė frakcija, 22 proc. – dyzelinė frakcija, o likę 67 proc. – vašakai ir dervos.
- 5) Atlikus distiliatų savybių tyrimus, nustatyta, kad dyzelinų frakcijų oksidacinis stabilumas yra didesnis, nei benzininių. Didžiausias oksidacinis stabilumas – 23,5 min. – nustatytas PP dyzelinės frakcijos, tai yra beveik 2,8 karto daugiau, nei PP benzininės frakcijos. HDPE ir PS oksidacinio stabilumo vertės: benzininių frakcijų – 4,18 ir 2,5 min. bei dyzelinų frakcijų – 16,42 ir 11,73 min., atitinkamai.
- 6) Fenolio priedas visais atvejais padidino distiliatų oksidacinį stabilumą: benzininių frakcijų – nuo 1,95 (95 proc.) iki 3,24 karto (224 proc.), dyzelinų frakcijų – nuo 1,1 (10 proc.) iki 1,36 (36 proc.) karto. Dumblių pirolizės alyva pagerino visų benzininių frakcijų oksidacinį stabilumą (PS – 34 proc., PP – 7 proc., HDPE – 46 proc.), o dyzelinų frakcijų atveju – tik HDPE distiliato (4 proc.). Pirokateholio priedas padidino PS benzininės frakcijos oksidacinį stabilumą (24 proc.), o kitais atvejais – oksidacinis stabilumas sumažėjo (dyzelinų frakcijų: PS – 27 proc., PP – 15 proc., HDPE – 37 proc.), todėl jis nėra tinkamas naudotis kaip antioksidantas.

- 7) Įvertinus visų atliktų tyrimų rezultatus, galima teigti, jog didžiausias pritaikymo galimybes alternatyvių degalų gamyboje turi PP pirolizės alyva ir jos produktai (distiliatai su priedais). Ateityje turėtų būti atliekami tolimesni bandymai, kurie leistų dar labiau padidinti PP pirolizės alyvos ir jos produktų oksidacinį stabilumą.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Blair C., Quin B. 2017. Chapter 3 – Plastic production, waste and legislation. *Microplastic Pollutants*, p. 39-56.
- Blair C., Quin B. 2017. Chapter 4 – Physiochemical properties and degradation. *Microplastic Pollutants*, p. 57-100.
- Budsareechai S., Hunt A. J., Ngernyen Y. 2019. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *RSC Advances* (10); 5251–5869.
- Butnariu M., Grozea I. 2012. Antioxidant (Antiradical) Compounds. *Journal of Bioequivalence & Bioavailability*; 17–19.
- Ciddor L., Bennett J. A., Hunns J. A., Wilson K., Lee. A. F. 2015. Catalytic upgrading of bio-oils by esterification. *Chemical Technology and Biotechnology* (90); 780–95.
- Devasahayam S., Raju G. B., Hussain C. M. 2019. Utilization and recycling of end of life plastics for sustainable and clean industrial processes including the iron and steel industry. *Materials Science for Energy Technologies* (2); 634–646.
- Garcia J. M., Robertson M. L. 2017. The future of plastics recycling. *Science* (358); 870-872.
- Gaurh P., Pramanik H. 2018. Production and characterization of pyrolysis oil using waste polyethylene in a semi batch reactor. *Indian Journal of Chemical Technology* (25); 336–344.
- Shameer P. M., Ramesh K. 2017. Influence of antioxidants on fuel stability of Calophyllum inophyllum biodiesel and RSM-based optimization of engine characteristics at varying injection timing and compression ratio. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* (39); 4251–4273.
- Geyer R., Jambeck J.R., Law K. L. 2018. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* (3); 170–178.
- Gourmelon G. 2015. Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. New Worldwatch Institute analysis, 1-7.
- Gresley A. L. Broadberry G., Robertson C., Peron J.M. R., Robinson J., O’Leary S. 2019. Application of pure shift and diffusion NMR for the characterisation of crude and processed pyrolysis oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (140); 281–289.
- Guob J., Gu F., Zhang W., Summers P. A., Hall P. 2017. From waste plastics to industrial rawmaterials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of the Total Environment*, 1192–1207.
- Hilten R. N., Das K. C. 2010. Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability. *Fuel* (89); 2741–2749.
- Huang D., Zhou S., Hong W., Feng W., Tao L. 2013. Pollution characteristics of volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters emitted from plastic

wastes recycling granulation plants in Xingtian town, South China. *Atmospheric Environment* (71); 327–334.

Yang Z., Kumar A., Huhnke R. L. 2015. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (50); 859–870.

Yanga H., Yao J., Chena G. 2014. Overview of upgrading of pyrolysis oil of biomass. *Energy Procedia* (61); 1306 – 1309.

Jambeck J. R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T. R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K. L. 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* (347); 768-771.

Kikuchi T., Ohtake Y., Tanaka K. 2013. Discoloration phenomenon induced by the combination of phenolic antioxidants & hindered amine light stabilisers. *International Polymer Science and Technology* (40); 283–288.

Kumari N., Singh R.K. 2019. Co-pyrolysis of waste polypropylene and rice bran wax—production of biofuel and its characterization. *Journal of the Energy Institute* (92), 933–946.

Lødeng R., Bergem H. 2018. Chapter 7 – Stabilisation of pyrolysis oils. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, p. 193–247.

M. W. Ryberg, A. Laurent, M.Hauschild. Mapping of global plastics value chain and plastics losses, 1–99.

Majhi A., Sharm Y. K., Naik. D. V. 2012. Blending optimization of Hempel distilled bio-oil with commercial diesel. *Fuel*, 9, 264-269.

McKeen L. W. 2014. Chapter 4 – Styrenic Plastics. *The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers*, p. 73–84.

Miandad R., Barakat M. A., Rehan M., Aburiazaiza A. S., Ismail I. M. I., A. S. Nizami. 2017. Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Management* (69); 66–78.

Miandad R., Khan M.I, Nizami A.D., Abdo A.M. E. 2016. Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil. *Waste Management*. (58); 250-259.

Miandad R., Rehan M., Nizami A. S., Barakat M. A. F., Ismail I. M. 2016. The Energy and Value-Added Products from Pyrolysis of Waste Plastics. *Recycling of Solid Waste for Biofuels and Bio-chemicals*; 333-355.

Murata K., Sato K., Sakata Y. 2014. Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (71); 569–89.

Nizami A. S., Rehan M., Waqas M., Naqvi M., Ouda O. K. M, Shahzad K. 2016. The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies. *Energy* (108); 162–171.

- Nizzetto L., Bussin G., Futter M. N., Butterfield D., Whitehead P. G. 2016. A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments. *Environmental Science: Processes and Impacts*; 8-18.
- Ozkan K., Ergin S., Isik S., Isikli I. 2015. A new classification scheme of plastic wastes based upon recycling labels. *Waste Management* (35); 29–35.
- Park Y., Jeon W., Lee J. H., Nam B. 2019. Effects of supercritical fluids in catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil. *Chemical Engineering Journal* (377), 112-120.
- Plastics – the Facts 2017. Plastics Europe. Association of plastics manufacturers. [https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics\\_the\\_facts\\_2017\\_FIN\\_AL\\_for\\_website\\_one\\_page.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FIN_AL_for_website_one_page.pdf) [žiūrėta: 2019-10-20]).
- Plastics – the Facts 2018. Plastics Europe. Association of plastics manufacturers. [https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_AF\\_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf). [žiūrėta: 2019-10-16])
- Punkkinen H., Oasmaa A., Laatikainen-Luntama J., Nieminen M., Laine-Ylijoki J. 2017. Thermal conversion of plasticcontaining waste: A review. *Materials Science*, 1-77.
- Ritchie H., Roser M. 2018. Plastic Pollution. Internetinė prieiga: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution#citation>. [žiūrėta: 2019-11-15].
- Shahabuddin M., Kalam M. A., Masjuki H. H., Bhuiya M. M. K., Mofijur M. 2012. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. *Energy* (44); 616–622.
- Sharifzadeh M., Guo M., Borhani T. N. 2019. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science* (71); 1–80.
- Sharuddin S. D. A., Abnisa F., Wan Daud W. M. A., Aroua M. K. 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* (115); 308–326.
- Siddiqui M. N., Redhwi H. 2009. Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology* (90); 545–552.
- Singh M. V., Kumara S., Sarkerb M. 2018. Waste HD-PE plastic, deformation into liquid hydrocarbon fuel using pyrolysis-catalytic cracking with a CuCO<sub>3</sub> catalyst. *Sustainable Energy Fuel* (2), 1057–1068.
- Syamsiroa M., Saptoadi H., Norsujianto T., Noviasri P., Cheng S., Alimuddin Z., Yoshikawaa K. 2014. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia* (47);180–188.
- Tulashie S. K., Boadu E. K., Dapaah S. 2017. Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Management* (69);

Varatharajana K., Pushparani D.S. 2018. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (82); 2017–2028.

Verma R., Vinoda K. S., Papireddy M., Gowda A. N. S. 2016. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences* (35); 701–708.

# RESEARCH ON THE USE OF PLASTIC WASTE PYROLYSIS OIL IN THE PRODUCTION OF ALTERNATIVE FUELS

E. Lekavičiūtė

Prof. dr. Audronė Žukauskaitė

## SUMMARY

In a rapidly changing world, plastic production is growing at an average rate of 8,4 %, annually. Most plastic is used in the production of packaging and disposable tableware. The lifetime of these products is short and most of them become waste in a short period of time. Plastic waste is a growing concern as plastics are not biodegradable and they require hundreds of years to decompose. Moreover, plastics pollute the environment and the oceans, affect their ecosystem and harm animals in many ways. Therefore, it is very important to take some actions in order to reduce plastic waste. The best way to reduce plastic waste would be converting them into new products or energy source.

Plastic waste pyrolysis is a process, where plastic material is heated in an inert atmosphere and at elevated temperature. During this process, the organic part of the plastic polymer material decomposes and generates liquids and gases, that are used as alternative fuels or raw materials. This method is suitable for complex polymer waste, that contains a number of highly mixed materials and prior separation step is not needed.

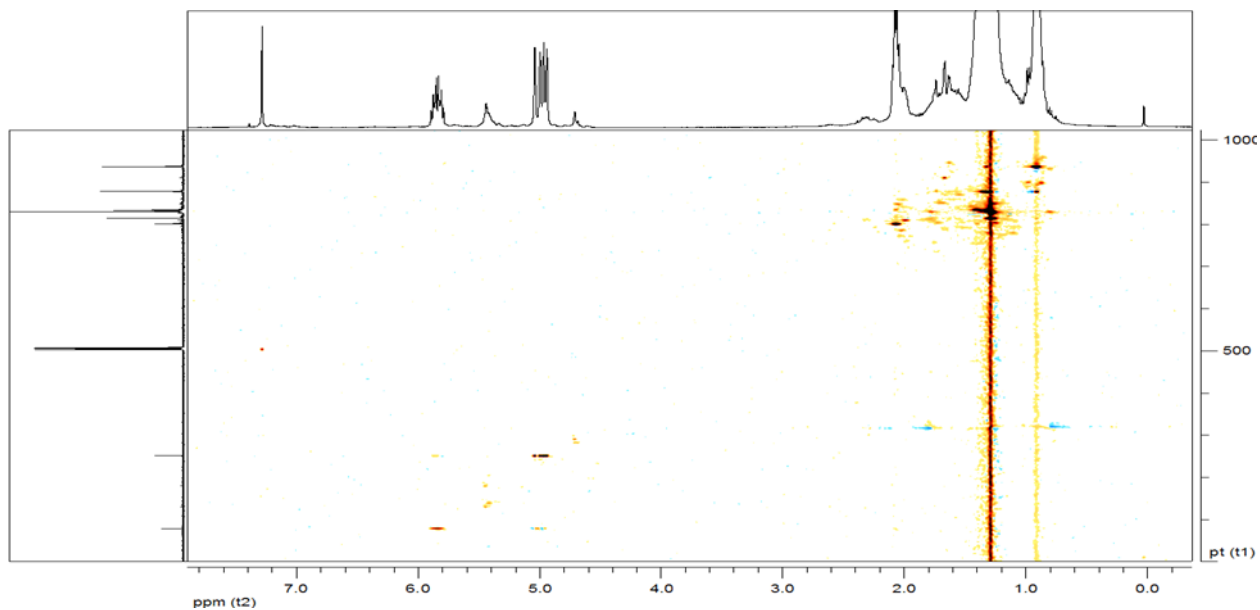
The aim of this thesis was to perform pyrolysis of different plastics (HDPE, PP and PS) in order to evaluate the influence of plastics on the efficiency of the pyrolysis process and the pyrolysis oil quality. Subsequently, atmospheric distillation of HDPE, PP, PS pyrolysis oils was performed, during which the oils were separated into different boiling fractions. Mixtures with phenolic antioxidants and algae pyrolysis oil were prepared in order to increase the oxidative stability of the light and middle distillates.

Pyrolysis results showed, that the highest yield (90 %) of pyrolysis oil was achieved by HDPE pyrolysis. The physical properties of pyrolysis oils can be compared to crude oil. However, the main factor, that limits pyrolysis oils' application in alternative fuel production, is low oxidative stability. After atmospheric distillation was found, that diesel fractions have higher oxidative stability than gasoline fractions. The maximum oxidative stability (23,5 min) was defined for PP diesel fraction, which is almost 2,8 times higher than PP gasoline fraction. In all cases, the oxidative stability of the mixtures with phenol additive is highest.

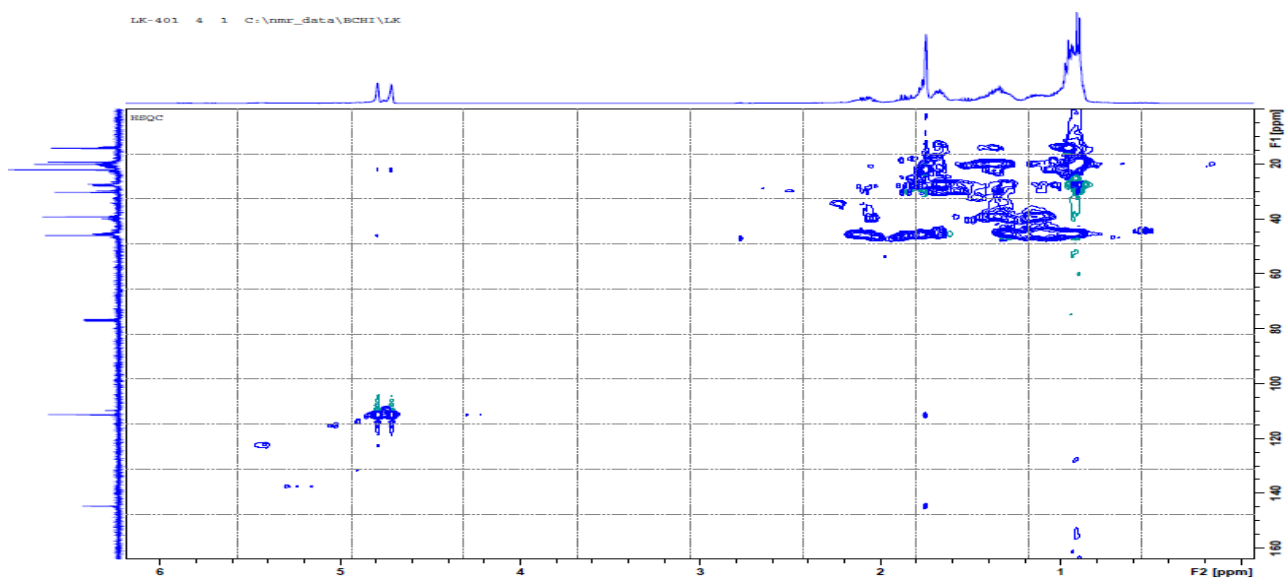
**Keywords:** polypropylene, polystyrene, polyethylene, pyrolysis, pyrolysis oil, oxidation stability, light and middle distillates, antioxidants, pyrocatechol, phenol, algae pyrolysis oil.

## PRIEDAI

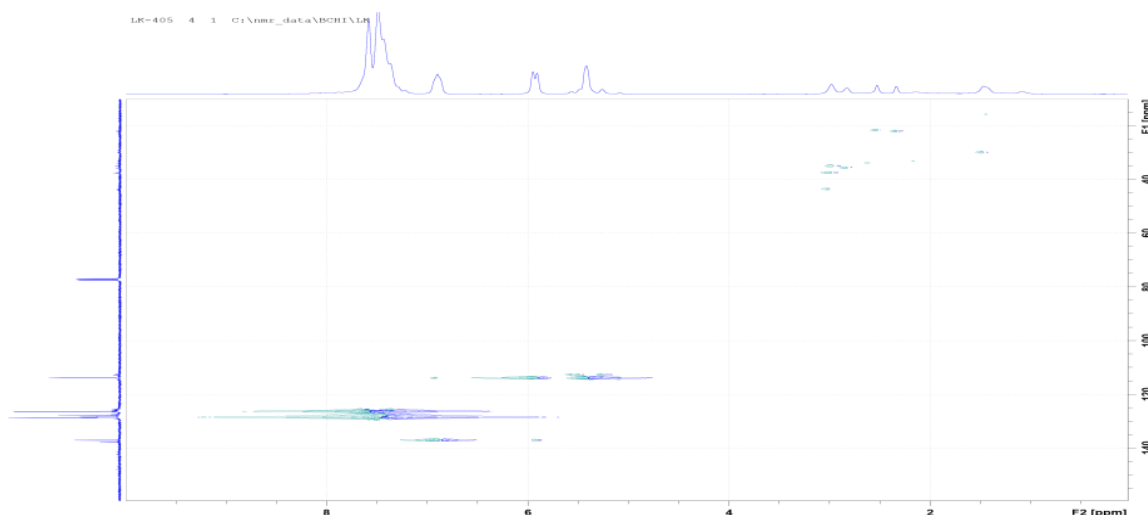
1 priedas. HDPE pirolizēs alyvos  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR HSQC spektras.



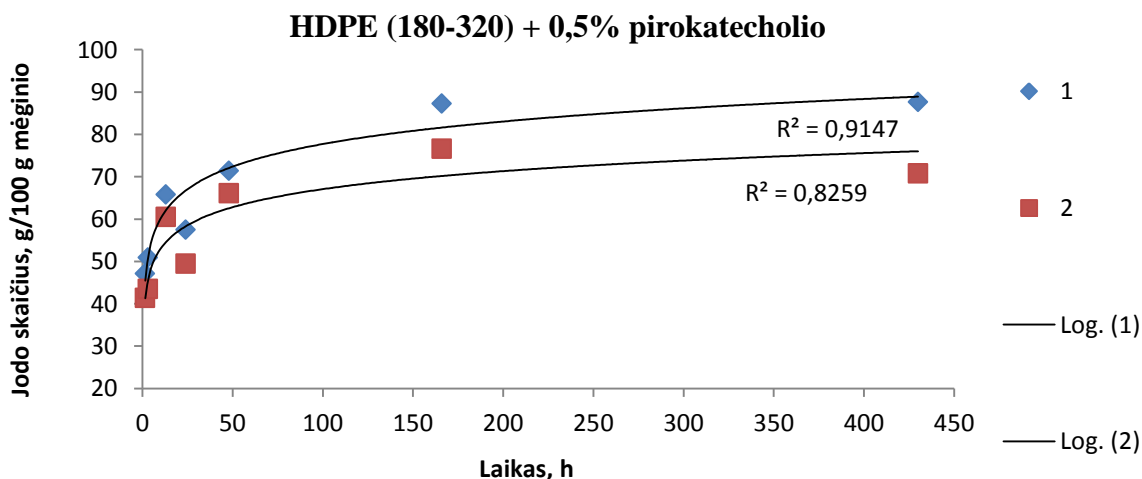
2 priedas. PP pirolizēs alyvos HSQC spektras.



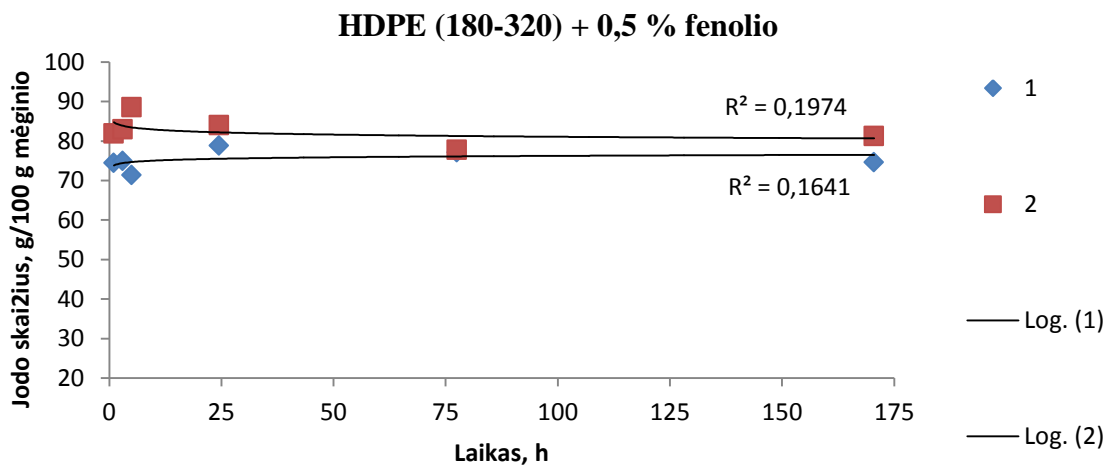
**3 priedas.** PS pirolizės alyvos dvigubas *HSQC* spektras.



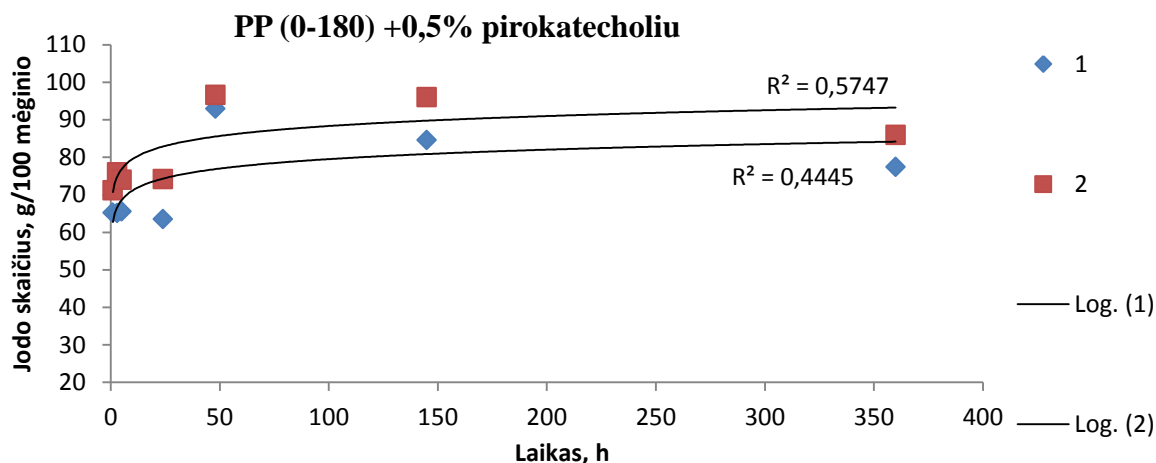
**4 priedas.** HDPE dyzelinės frakcijos mišinio su 0,5 proc. pirokatecholio priedu jodo skaičiaus kitimas laike



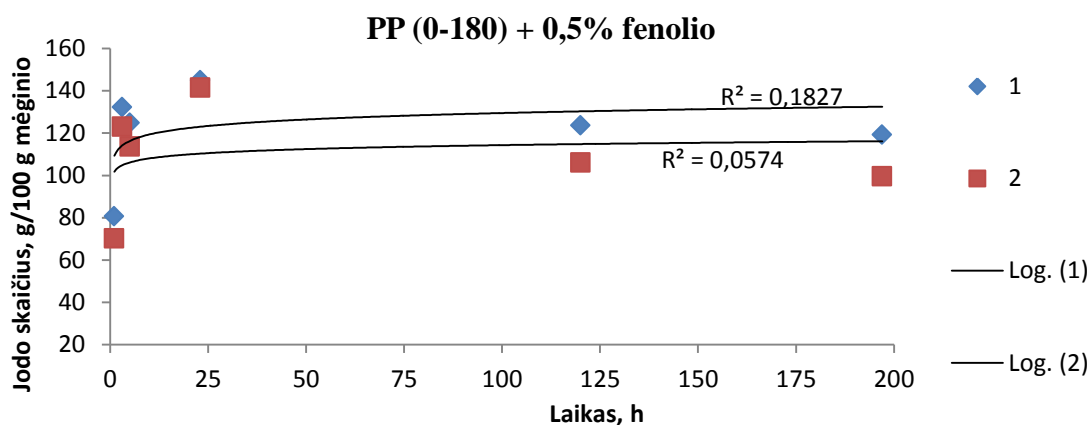
**5 priedas.** HDPE dyzelinės frakcijos mišinio su 0,5 proc. fenolio priedu jodo skaičiaus kitimas laike.



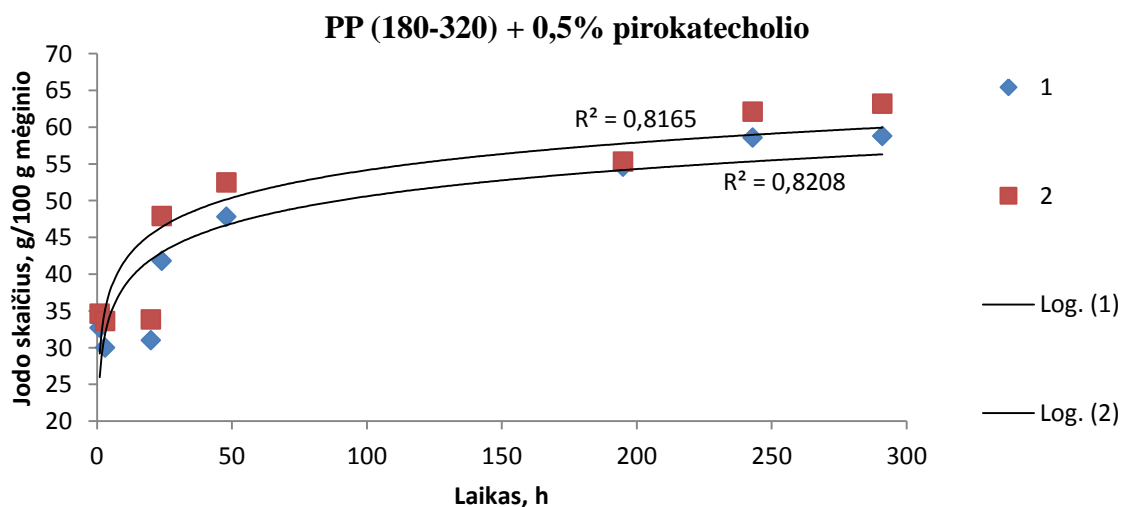
**6 priedas.** PP benzininės frakcijos mišinys su 0,5proc. pirokatecholio priedu



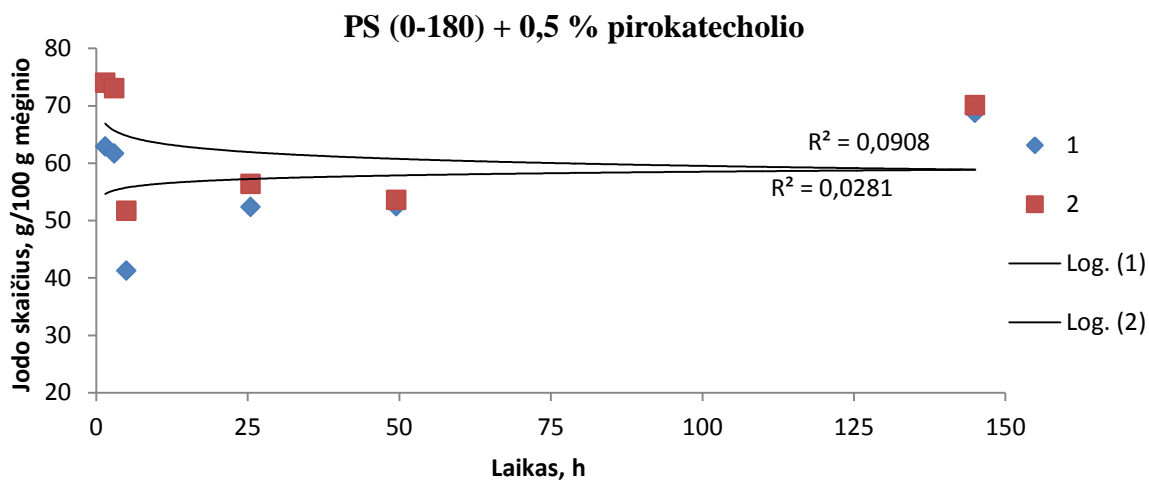
**7 priedas.** PP benzininės frakcijos mišinio su 0,5proc. fenolio priedu jodo skaičiaus kitimas laike.



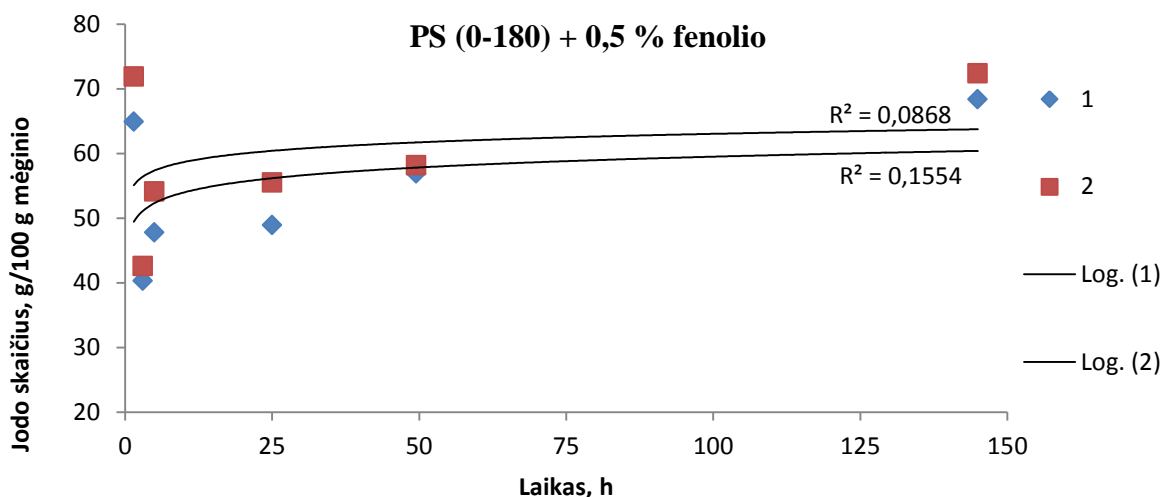
**8 priedas.** PP benzininės frakcijos mišinio su 0,5proc. pirokatecholio priedu jodo skaičiaus kitimas laike.



**9 priedas.** PS benzininės frakcijos mišinio su 0,5proc. pirokatecholio priedu jodo skaičiaus kitimas laike.



**10 priedas.** PS benzininės frakcijos mišinio su 0,5proc. fenolio priedu jodo skaičiaus kitimas laike.



**11 priedas.** PS dyzelinės frakcijos mišinio su 0,5proc. fenolio priedu jodo skaičiaus kitimas laike.

