

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Gintarė Vanagienė

Stabilios pirolizės alyvos gamyba iš makrodumblių ir atliekinio plastiko

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos

Magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovė: prof. dr. Audronė Žukauskaitė

Klaipėda, 2021

Klaipėdos Universitetas

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos magistro baigiamasis darbas

STABILIOS PIROLIZĖS ALYVOS GAMYBA IŠ MAKRODUMBLIŲ IR ATLIEKINIO PLASTIKO

Autorė: Gintarė Vanagienė

Darbo vadovė: prof. dr. Audronė Žukauskaitė

ANOTACIJA

Plastikų gamybos apimtys kasmet didėja, jų didėjimą lemia tokios savybės, kaip lengvumas, patvarumas, nedidelės kainos ir platus pritaikymas. Plastikų tarnavimo laikas nėra ilgas, todėl didžioji dalis atliekų greitai atsiduria sąvartynuose. Plastikų atliekos kelia vis didesnį susirūpinimą, kadangi plastikai nėra biologiškai skaidūs, jiems suirti reikia ne vienerių metų taip pat plastikai teršia aplinką, neigiamai veikia ekosistemą. Pirolizė yra efektyvus būdas perdirbti plastiko atliekas ir tuo pačiu gauti naudingus produktus.

Eksperimento metu atlikta lėta pirolizė atmosferiniame slėgyje, laipsniškai keliant temperatūrą, kaip žaliava naudojant polipropileno (PP) ir didelio tankio polietileno (HDPE) susmulkintas atliekas bei pridodant reagento (2 – etilheksil nitrato). Išanalizuota pirolizės proceso eiga, paskaičiuotos pirolizės produktų išėigos priklausomai nuo žaliavos rūšies ir reagento. Gautoms alyvoms atlikta GC – MS analizė, kurios metu identifikuoti alyvoje esantys junginiai. Alyvoms ir mišiniams nustatyti tankiai, klampiai, oksidaciniai stabilumai, frakcinės sudėtys ir kiti reikalingi kokybiniai rodikliai.

Baigiamąjį darbą sudaro: 66 puslapiai, 15 lentelių, 29 paveikslai, 10 priedų.

Raktiniai žodžiai: polipropilenas, didelio tankio polietilenas, pirolizė, pirolizės alyva, dumblių alyva, oksidacinis stabilumas, dujų chromatografija – masių spektrometrija.

TURINYS

ANOTACIJA	2
ĮVADAS	5
I. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1 Plastikų gamybos apimtys.....	6
1.2 Atliekų susidarymas ir perdirbimas	7
1.3 Plastikų rūšys ir jų charakteristikos	9
1.4 Plastikinių atliekų terminis perdirbimas	11
1.5 Pirolizės reaktorių rūšys.....	13
1.6 Technologiniai parametrai ir produktų išeigos	16
1.7 Rekomendacijos atliekant pirolizės procesą	18
1.8 Dumbliai – alternatyva biodegalų gamyboje	19
1.9 Pirolizės alyvų apdorojimo metodai	20
II. TYRIMŲ METODAI	22
2.1 Pirolizės proceso aprašymas	24
2.2 Atmosferinė distiliacija, benzininės ir dyzelininės frakcijos kiekio nustatymas.....	25
2.3 Tankio nustatymas	26
2.4 Klampio nustatymas	27
2.5 Peleningumo nustatymas	27
2.6 Stingimo temperatūros nustatymas.....	28
2.7 Šilumingumo nustatymas	29
2.8 Oksidacinio stabilumo nustatymas	29
2.9 Pagamintos alyvos cheminės sudėties nustatymas GC-MS analizės metodu.....	30
III. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	32
3.1 Pirolizės procesų rezultatai.....	32
3.2 Pirolizės alyvų tyrimų rezultatai	34
3.2.1 Pirolizės alyvų Dujų chromatografijos - Masių spektrometrijos (GC/MS) analizė	34
3.2.2 Pirolizės alyvų fizikinės cheminės savybės	41

3.2.3	Pirolizės alyvų frakcionavimo rezultatai.....	45
3.3	Mišinių tyrimų rezultatai.....	47
3.3.1	Mišinių su polipropilenu tyrimo rezultatai.....	47
3.3.2	Mišinių su didelio tankio polietilenu tyrimų rezultatai.....	48
3.3.3	Mišinių frakcionavimo rezultatai.....	49
3.4	Rezultatų apibendrinimas.....	51
IŠVADOS		52
LITERATŪROS SĄRAŠAS		53
SUMMARY		57
PRIEDAI		58

IVADAS

Nuolatinis žmonių skaičiaus augimas padidino energijos poreikį visame pasaulyje, o tai sukelia nemažus iššūkius energijos gamybai. Šie iššūkiai priverstė vystyti ir maksimaliai padidinti atsinaujinančius energijos išteklius, ypač biomasę, atnaujinant termocheminius išteklius konversijos būdais. Dažniausiai yra naudojami biocheminės arba termocheminės konversijos metodai, šių metodų užduotis biomasę paversti į naudingą energiją. Tyrimų rezultatai parodė, kad šiluminė konversija (deginimas, dujinimas, pirolizė, hidroterminis skystinimas) sulaukia didesnio dėmesio, nes jie yra greitesni konversijos būdai nei biologiniai procesai (anaerobinis skaidymas, fermentacija). Be to termocheminė technologija gali būti naudojama gaminant energiją iš tam tikrų atliekų, tokių kaip plastikas (Uzoejinwa et al, 2018). Plastiką yra plačiai naudojamas pramonėje, o šiuolaikinis gyvenimas be jo neįsivaizduojamas. 2016 metais vidutiniškai vienam Lietuvos gyventojui teko apie 2317 kg komunalinių atliekų per metus. Statistiškai nustatyta, kad apie 50 proc. atliekų srauto tūrio masės sudaro įvairūs plastikai. Netinkamai tvarkomi plastikai kelia didžiausias aplinkosaugines problemas (Eurostat Your...). Pagal statistiką pasaulyje perdirbama apie 25 proc. surinktų plastikų, 50 proc. sukaupiama sąvartynuose, o kita dalis plastikų teršia aplinką, ypač vandenynus. Šiuo metu atliekų mažinimas ir vengimas yra viena iš pagrindinių užduočių. Atliekų susidarymo problemą galima išspręsti investuojant į pirolizės – dujinimo ir atliekų deginimo įrenginius, o tvarkingai eksploatuojami nekelia grėsmės aplinkai. Atliekų deginimas yra pagrindinis susidarančių atliekų šalinimo būdas visame pasaulyje. Ypač populiarius regionuose, kuriuose žemės išteklių kiekiai yra riboti (Erdogan 2020).

Darbo tikslas – įvertinti plastikinių atliekų pirolizės alyvų ir jų mišinių su makrodumblių pirolizės alyva panaudojimo galimybes alternatyvių degalų gamyboje.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti plastikų (PP, HDPE) ir makrodumblių pirolizę, įvertinti gautų produktų išėigas ir fizikines savybes.
2. Nustatyti cheminio priedo - 2 – etilheksil nitrato įtaką pirolizės alyvų savybėms.
3. Išanalizuoti plastikų ir makrodumblių pirolizės alyvų cheminę sudėtį naudojant dujų chromatografijos su masių spektrometrija metodą.
4. Išanalizuoti plastiko pirolizės alyvų ir makrodumblių pirolizės alyvų mišinių savybes.
5. Įvertinti alyvų, jų mišinių savybių tinkamumą, gaminant alternatyvius degalus.

I. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Plastikų gamybos apimtys

Plastiko gaminiai dėl palankių savybių: lengvumo, patvarumo, plataus pritaikymo ir žemos kainos, yra neatsiejama šiuolaikinio gyvenimo dalis. Dėl to, kasmet didėja įvairaus plastiko gamybos apimtys. Pagal Lietuvos statistikos departamento pateiktus duomenis galima išskirti skiltį „Guminių ir plastikinių gaminių gamybą“, kurioje yra pateikta šios srities gamybos apimtys tūkstančiais nuo 2012 metų, duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Plastikinių gaminių apimtys 2012 – 2018 m (Lietuvos statistikos...)

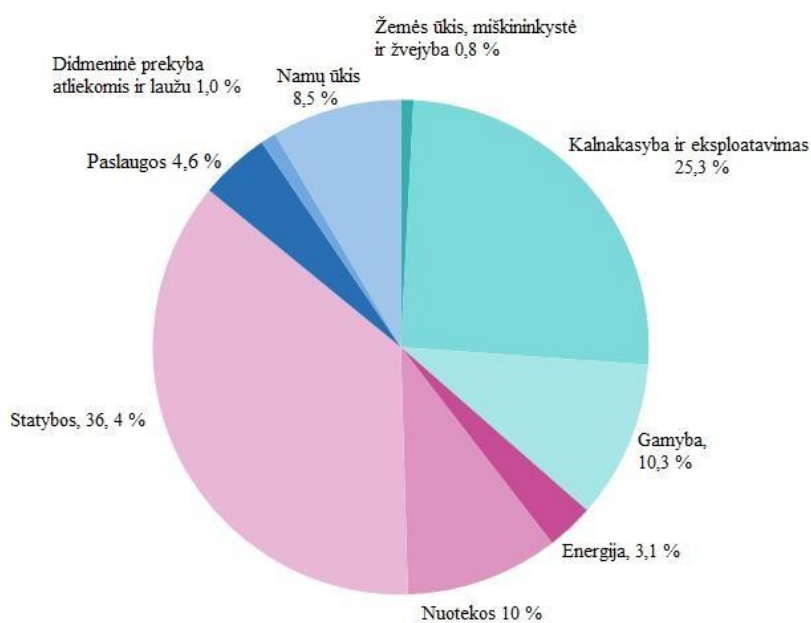
Guminių ir plastikinių gaminių gamyba	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Standūs vamzdžiai, vamzdeliai ir žarnos iš plastikų, tūkst. t	7,5	7,6	8,0	7,2	8,2	8,1	9,8
Polistirenas, tūkst. m ³	599,3	1226,9	1370,4	1370,8	1379,8	1617,1	1857,2
Porolonas (poliuretanas), tūkst. t	15,9	17,7	19,5	19,4	21,7	22,5	22,5
Maišeliai iš polietileno, tūkst. t	64,5	69,4	76,3	83,2	89,9	101,7	100,3
Plastikiniai buteliai, didbuteliai, flakonai ir panašūs gaminiai, mln.	3126,8	3369,8	3490,4	3701,5	4077,9	4503,9	5187,1
Langai, durys, jų slenksčiai, staktos, tūkst.	366,2	415,5	464,2	428,1	420,8	379,1	336,4

Lyginant lentelės duomenis lengva pastebėti didelį gamybos šuolį tarp 2012 ir 2018 metų. Pavyzdžiui, iš lentelėje pateiktų gaminių matome, kad polistireno gamybos poreikis išaugo 67,73 proc., standžių vamzdžių gamyba – 23,47 proc., poliuterano – 29,33 proc., plastikinių butelių – 39,70 proc., maišelių gamyba iš polietileno – 35,69 proc., tačiau langų, durų, slenksčių gamyba sumažėjo 8,86 proc. Iš gautų duomenų galima teigti, kad žmonių poreikis auga, o tuo pačiu ir atliekų kiekiai, kuriuos reikėtų perdirbti ir atgaivinti antriam naudojimui.

Atliekų tvarkymas ir šalinimas gali paveikti mūsų supančią aplinką. Didžioji dalis atliekų yra išvežamos į sąvartynus, o sąvartynai užima didelį žemės plotą, kurie teršia orą, vandenį ir dirvožemį, be to, deginant atliekas į oro yra išmetami kenksmingi cheminiai junginiai.

1.2 Atliekų susidarymas ir perdirbimas

Pagal statistikos departamento duomenis 2016 metais aprėpiant 28 Europos Sąjungos šalis dėl ekonominės veiklos ir namų ūkių susidarė 2 538 mln. tonų atliekų. Susidariusios atliekų dalys nurodytos 1 pav. Statybų atliekos sudarė 36,4 proc. viso kiekio. Sekantis pagal didžiausią kiekį yra kalnakasyba (25,3 proc.), gamyba (10,3 proc.), nuotekos (10,0 proc.), namų ūkiai (8,5 proc.), paslaugų sektorius (4,6 proc.), energetika (3,1 proc.), žemės ūkis, miškininkystė ir žvejyba (0,8 proc.), didmeninė prekyba (1,0 proc.).



1 pav. Susidariusių atliekų kiekis procentais kiekviename sektoriuje (Lietuvos statistikos...)

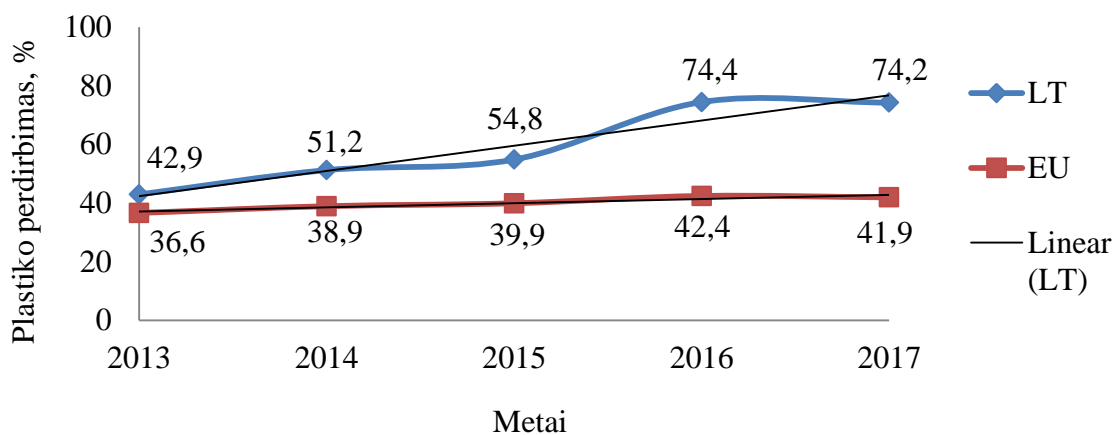
Žiedinės ekonomikos planai. Europos komisija yra patvirtinusi žiedinės ekonomikos paketą, kuriuo siekiama, kad visi gamtos ištekiai būtų naudojami kuo taupiau, nes dauguma jų senka. Dėl to žiedinės ekonomikos politika siekia kuo ilgiau išlaikyti produktų ir medžiagų vertę, išmesti kuo mažiau atliekų, o nebereikalingus produktus perduoti perdirbimui, kad iš jų būtų sukuriami nauji gaminiai. Tokie sprendimai ne tik skatina pažangių naujovių diegimą, bet ir naujų darbo vietų kūrimą bei apsaugą aplinkai ir žmonių sveikatai. Taip pat skatina atsinaujinančių išteklių energijos sklaidą, didinti energijos vartojimo efektyvumą, mažinti Sąjungos priklausomybę nuo importuojamų išteklių bei suteikti naujų ekonominių galimybių ir prisidėti prie ilgalaikio konkurencingumo (First Circular... 2020).

Europos Komisija 2015 m. gruodžio pradžioje patvirtino žiedinės ekonomikos paketą, kurio bendras tikslas iki 2030 m. sumažinti į sąvartynus šalinamų komunalinių atliekų kiekį iki 10 proc. O iki 2030 m. perdirbti 65 proc. komunalinių atliekų ir 70 proc. pakuočių (First Circular... 2020).

Taip pat yra numatyti konkrečių pakavimo medžiagų perdirbimo tikslai (First Circular, 2020): popieriaus ir kartono 85 %, juodųjų metalų 80 %, aliuminio 60 %, stiklo 75 %, plastiko 55 %, medienos 30 %.

Plastikinių atliekų perdirbimas Lietuvoje ir pasaulyje

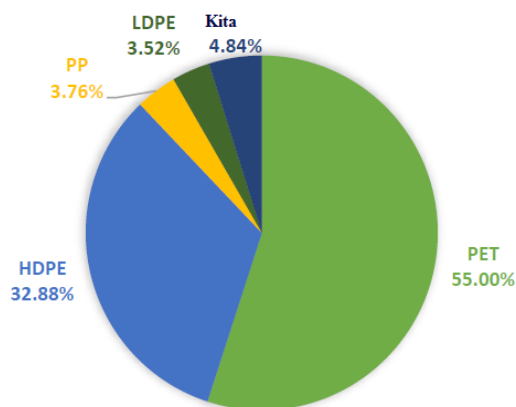
Pakuočių atliekos - tai švaistomos medžiagos, kurios buvo naudojamos prekėms saugoti, apsaugoti, tvarkyti, pristatyti nuo žaliavų iki perdirbtų prekių, nuo gamintojo iki vartotojo, išskyrus gamybos likučius. 2 paveiksle yra pavaizduota plastikinių atliekų perdirbimo statistika procentais (Eurostat Your...).



2 pav. Plastiko perdirbimas LT ir EU procentais (Eurostat Your...)

Iš duomenų matome, kad Lietuvoje plastiko pakuočių perdirbimo tendencija didėja. Nuo 2013 metų iki 2017 plastiko perdirbimas išaugo 31,3 procentais, o Europos Sąjungoje plastiko perdirbimas padidėjo tik 5,3 procentais.

Pasaulinėje perdirbto plastiko rinkoje dominuoja keturios pagrindinės plastikinių dervų rūšys: PET, HDPE, PP ir LDPE (3 pav.). Didžiausias iš šių segmentų yra PET, kurio 2017 m. rinkos dalis yra 55 %. PET yra dažniausiai naudojami gaminant tarą ir butelius, naudojami maisto produktams ir kitai pakuoti plataus vartojimo prekes. Teisės aktai ir regreso apsaugos sistemos dažnai skatina PET augimą perdirbimo rinkas teikiant dotacijas ir kitas paskatas. Padidėjusi perdirbtų PET produktų paklausa yra greičiausiai besivystančiose šalyse, įskaitant Kiniją ir Indiją.



3 pav. Plastiko rūšies paklausa (The Recycled...)

Dėl besivystančios rinkos Kinijoje ir Indijoje taip pat padidėjo HDPE plastiko paklausa, ji išaugo iki 32,88 procentų. Akivaizdu, kad HDPE perdirbimo rinka pastebimai augs dėl padidėjusių pieno butelių, stiklainių, vandens butelių ir ploviklių butelių vartojimo. Rinkos augimas palaiko tai, kad ekonomiškiau gaminti produktą iš perdirbto HDPE nei iš grynos dervos (The Recycled...).

1.3 Plastikų rūšys ir jų charakteristikos

Plastikas yra didelės molekulinės masės medžiaga, dar kitaip vadinamas polimeru. Polimeras tai medžiaga, kuri susidaro iš šimtų ar tūkstančių monomerų vykstant polimerizacijos reakcijai. Polimerai pagal kilmę gali būti skirstomi į gamtinius, dirbtinius ir sintetinius. Plastikas kasdieniniame gyvenime yra vienas iš dažniausiai naudojamų medžiagų, kurį galima klasifikuoti įvairiais būdais, pavyzdžiui, remiantis chemine struktūra, sintezės procesu, tankiu (Gao 2010).

Plastikiniai gaminiai yra gaminami skirtingai, kad būtų patenkinti įvairūs žmonių poreikiai, 2 – oje lentelėje pateikiama polimerų apžvalga (Different plastic..., 7 – types of plastics..., Miandad 2017):

2 lentelė. Polimerų apžvalga

Polimeras	Charakteristika	Produkto sudėtis	Pritaikymas	Pirolizės produktas
Polietileno tereflalatas (PET)	Skaidrus; Lengvasvoris; Optimaliai išlaiko maisto produktus; Lengvai pagaminamas ir perdirbamas; Universalus polimeras.	1 – propanonas; Benzoinė rūgštis; Bifenilas; Fluorenas; Difenilmetanas; Antracenas; Benzofenonas; 1 – Butanonas.	Plastikiniai maišeliai, buteliai, žaislai, elektrinė izoliacija, apsauga nuo korozijos.	Išsiskiria endokrininę sistemą ardančius chemikalus, tokius kaip acetaldehidai.
Polipropilenas (PP)	Atsparus karščiui; Mažas tankis; Didelis	Benzenas; Toluenas; Ksilenas;	Vidaus ir lauko kilimėliai, baldai, pakavimo plėvelė,	Gaunama didelė skystų produktų išėiga.

	patvarumas; Aukšta lydymosi temperatūra; Atsparus šarmams ir rūgštims;	Etilbenzenas; Indenas; Bifenilas; 1 – heptenas; 1 – ocetenas.	vamzdžiai, indaplovių talpos, karštų skysčių užpildymo tara.	
Polivinilchloridas (PVC)	Atsparus ugniai; Toksiškas; Mažas pralaidumas; Aukšta izoliacijos savybė; Sunkiai perdirbimas.	Azulenai; Bifenilas; Naftaleno monomerai.	Plastikiniai apsiaustai, dirbtinė oda, kompaktiniai diskai, avalynė, statybinės medžiagos, banko kortelės, langų rėmai.	Išskiria nuodingas chloro dujas.
Polistirenas (PS)	Geras izoliatorius; Atsparus smūgiams; Pakeičiamas pūtimo ir įpurškimo procesu.	Stirenas; Toluenas; Etilbenzenas; Benzenas; Ksilenas; Naftalinas; Antracenas.	Maisto padėklai, vienkartiniai įrankiai, žaislai, dėžutės maistui, elektronika.	Maža lydymosi temperatūra; Gaunama mažiau skystos agregatinės būsenos produkto lyginant su PE ir PP.
Mažo tankio polietilenas (LDPE)	Elastingas; Kietas; Atsparus karščiui; Skaidrus; Plačiai naudojamas; Ekonomiškas.	1 – heksenas; Cikloheksenas; 1 – oktenas; Benzenas; Toluenas; Ksilenas.	Buitinės ir pramoninės chemijos medžiagų pakavimas, pieno tara, žaislai.	Aukšta lydymosi temperatūra > 500 °C Terminės pirolizės metu konvertuojasi į vašką.
Didelio tankio polietilenas (HDPE)	Mažas atsparumas tempimui; Mažas patvarumas; Atsparus vandeniui; Mažas toksiškumas	Benzenas; Toluenas; Ksilenas; Fluorenas; Acenaftenas.	Buteliai, atliekų maišeliai, vaikų čiuožynės, laminatai, dangteliai,	

(2 lentelės tęsinys)

Dėl didelio ir skirtingo plastikų poreikio yra gaminami kelių rūšių plastikai, pavyzdžiui, surinkus ir sugrupavus duomenis matome, kad įvairius plastikus sudaro skirtingos cheminės medžiagos. Kiekviena cheminė medžiaga plastikui suteikia vienokių ar kitokių privalumų, pavyzdžiui: skaidrumą, kietumą, elastingumą, lengvumą ir t.t. Be to, skiriasi plastiko rūšies pritaikomumas – nuo buteliukų iki masyvių perdangų ar langų.

Eksperimentui atlikti yra pasirinkti dviejų rūšių plastikai: HDPE ir PP.

HDPE plastikas yra sudarytas iš ilgos polimerų grandinės, kuri pasižymi dideliu stiprumu. Grandinės stiprumą nulemia didelis kristališkumo laipsnis ir mažas junginių išsišakojimas. Įprastai iš šio plastiko yra gaminami pieno buteliukai, ploviklių bei aliejų taros, žaislai ir t.t. (Vijayakumar et al, 2018). HDPE plastikas yra potencialus perdirbimui, nes termiškai apdorojant (pirolizės metodu) yra išgaunama didelė alyvos išėiga (Sharuddin et al, 2016).

PP plastikas taip pat sudarytas iš tiesios polimerų grandinės, yra atsparus karščiui ir cheminėms medžiagoms, pasižymi dideliu kietumu. Šis plastikas pradeda lydėtis pasiekęs 160 °C temperatūrą. Priešingai nei HDPE, PP tankis yra žemesnis. Polipropileno panaudojimas yra platus, apima biuro aplankus, kilimus, baldus, daiktų dėžes, maisto pakavimo dėžutes, vazonus, automobilių detales (Vijayakumar et al, 2018). Didėjanti polipropileno paklausa kasdieniniame gyvenime sukaupia didelius atliekų kiekius, todėl termiškas polipropileno perdirbimas yra vienas iš būdų sumažinti atliekų kiekį bei pasigaminti energijos (Sharuddin et al, 2016).

1.4 Plastikinių atliekų terminis perdirbimas

Plastikų terminis perdirbimas sumažina bendrą komunalinių atliekų kiekį ir prisideda prie energijos ir išteklių išsaugojimo (Plastikų perdirbimas... 2017).

Pirolizė – tai terminio skilimo procesas, kurio metu vyksta atliekų skaidymas be deguonies ir kitų reagentų, ko pasekoje vyksta aukštamolekulinių ir mažamolekulinių alifatinių (alkanai, alkenai) ir aromatinių angliavandenilių destrukcijos procesas bei susidaro lengvieji ir anglingieji produktai. Svarbu pabrėžti, kad plastiko deginimas išskiria nuodingas medžiagas, kurios gali sukelti rimtų sveikatos problemų.

Pirolizės metu gaunami produktai:

Lengvieji skysčiai 60-85 proc.

Techninė anglis 10-30 proc.

Dujiniai produktai iki 8 proc.

Lengvųjų skysčių, techninės anglies ir dujų kiekiai priklauso nuo pirolizei naudojamų plastikų ir degių atliekų santykio. Plastikų atliekos turi didesnę šiluminę vertę, negu degiosios atliekos todėl kuo didesnę perdirbamų atliekų dalį sudarys plastikų atliekos, tuo daugiau galutiniame produkte susidarys skysčių (Plastikų perdirbimas... 2017).

Keturių rūšių plastikai (HDPE, LDPE, PP ir PS) yra sudaryti tik iš anglies ir vandenilio, jie yra panašūs į angliavandenilių kurą, tokį kaip suskystintos naftos dujos, benzinas ir dyzelinas. Plastikai gaunami iš naftos, jų kaloringumo reikšmės pateiktos 3 lentelėje.

3 lentelė. Plastikų alyvos ir skirtingų rūšių degalų kaloringumo palyginimas (Chomba 2018)

Medžiaga	Kaloringumo reikšmė MJ/kg)
Polietilenas	46,3
Polipropilenas	46,4
Polistirenas	41,4
Polivinil chloridas	18,0
Anglis	24,3
Suskystintos gamtinės dujos	46,1
Benzinas	44,0
Žibalas	43,4
Dyzelinas	43,0
Mažo tankio mazutas	41,9
Didelio tankio mazutas	41,1

Įvairių plastikų sudėtis yra skirtinga, pagrindiniai komponentai esantys plastiko cheminėje sudėtyje yra: drėgmė, fiksuota anglis, lakiosios medžiagos ir pelenai. 4 lentelėje pateikti įvairių plastikų apytiksliai duomenys.

Biomasės sudėties pasikeitimas turi įtakos pirolizės produktų išeigai. Jei plastiko sudėtyje yra daug lakiųjų medžiagų, alyvos išeiga padidėja, o kietos anglies išeiga sumažėja. Visų plastikų pelenų kiekis laikomas mažu, o lakiųjų medžiagų - dideliu. Šios savybės reiškia, kad pirolizės proceso metu plastikai gali turėti didelę alyvos išeigą, atsižvelgiant į eksploataavimo sąlygas (Erdogan 2020).

4 lentelė. Plastikų sudedamosios dalys (Erdogan 2020)

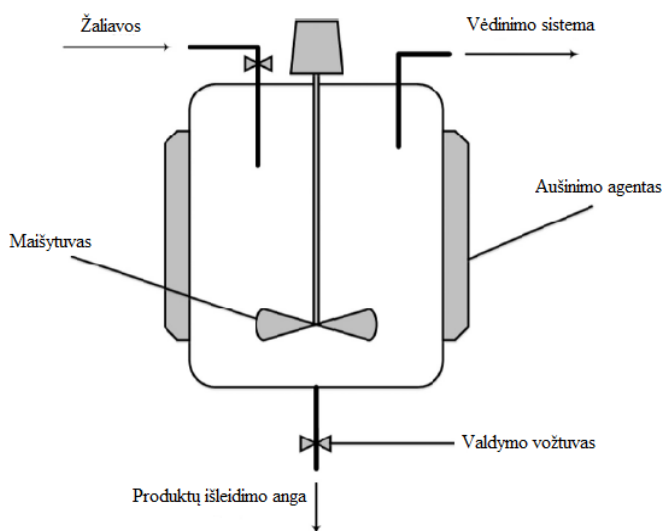
Plastiko tipas	Proximate analysis (wt%)			
	Drėgmė	Fiksuota anglis	LOJ	Pelenai
PET	< 0,7	6 – 14	85 – 92	< 0,1
HDPE	< 0,3	~ 0	94 – 99,8	< 1,5
PVC	< 0,8	5 – 7	85 – 94,8	< 0,1
LDPE	< 0,3	~ 0	99 – 99,8	< 0,4
PP	< 0,4	< 1,2	95 – 99,6	1 - 4
PS	< 0,3	< 0,2	99 – 99,8	< 0,5
Kiti	< 0,2	< 3	97 – 99,8	< 1

Remiantis galutine žaliavų analize (Erdogan 2020) anglies (C) masės santykis PET sudėtyje yra 63,94 %. HDPE, PVC, LDPE, PP ir PS anglies santykis yra atitinkamai 86,99; 37,24; 85,6; 86,88 ir 91,57 %. Didelis anglies kiekis rodo, kad medžiaga gali virsta aukšto kaloringumo produktais.

1.5 Pirolizės reaktorių rūšys

Siekiant pagerinti pirolizės efektyvumą ir gaminti aukštos kokybės alyvą buvo analizuojami reaktoriai. Reaktoriuose naudojamos įvairios konfigūracijos, tokios kaip nejudančio sluoksnio (fixed bed), suskystinto sluoksnio (fluidized bed), vienkartinės įkrovos (batch), pusiau periodinio (semi-batch), srautinio (continuous flow). Kiekviena reaktoriaus konfigūracija turi atitinkamų privalumų bei trūkumų. Plastikų pirolizei dažniausiai naudojami vienkartinės įkrovos (batch) ir pusiau periodinio (semi-batch) veikimo reaktoriai (Pourkarimi et al, 2019).

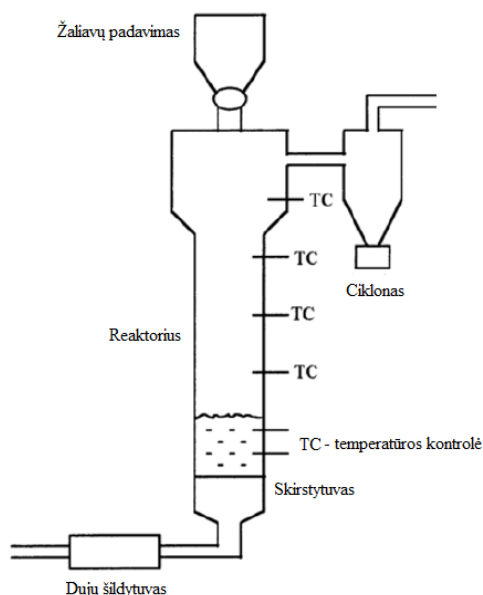
Tipinį vienkartinės įkrovos reaktorių sudaro bakas su maišytuvu, kuriame integruotos šildymo ir aušinimo sistemos. Paprastai jie gaminami iš plieno, nerūdijančio plieno. Skysčiai ir kietosios medžiagos paprastai įkraunamos į reaktorių per jungtis esančias reaktoriaus viršuje. Garai ir dujos taip pat išsiskiria per jungtis viršuje, skysčiai paprastai išleidžiami iš reaktoriaus dugno. Vienkartinės įkrovos reaktorius (žr. 4 pav.) yra uždara sistema, kurioje nėra žaliavos ar produkto srauto į ar iš reaktoriaus, kol vyksta reakcija. Šio reaktoriaus privalumas yra tai, kad pasiekama didelė išeiga, nes žaliava ilgą laiką išlaikoma reaktingoje zonoje. Šie reaktoriai pritaikyti mažiau energijos reikalaujantiems procesams, pavyzdžiui, nedidelėse laboratorijose (Sharuddin et al, 2016).



4 pav. Vienkartinės įkrovos reaktorius (Sharuddin et al, 2016)

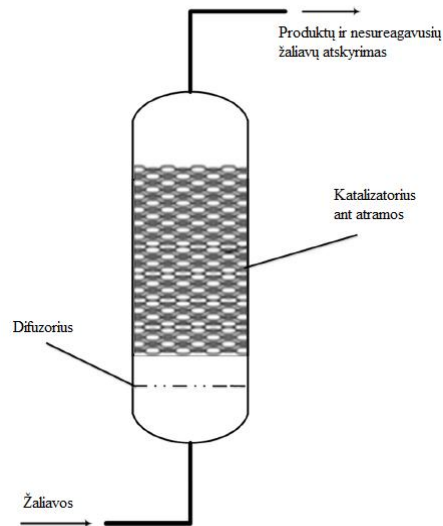
Pusiau periodinio veikimo reaktoriuje galima pridėti reagentus ir pašalinti produktus tuo pačiu laiko momentu, o tai sutaupo laiko proceso metu. Šis reaktorius taip pat naudojamas nedidelėse laboratorijose (Sharuddin et al, 2016).

Suskystinto sluoksnio reaktoriuje susmulkintos plastiko dalelės yra sulaikomos šildymo terpėje, kuri sudaryta iš dujų ir kietos medžiagos (dažniausiai būna smėlis, kai yra reikalinga inertinė terpė), pirolizės proceso metu vyksta kietųjų dujų konvekcija šilumos perdavimui. Dujiniai produktai teka išplėstu srautu, kuriame yra plastiko žaliavų ar smėlio. Šio reaktoriaus privalumas toks, kad yra mažesnis temperatūros gradientas ir efektyvus šilumos perdavimas dėl tolygaus dujų ir srauto medžiagų turbulentiško maišymosi. Tai pat turi tobulą šilumos ir masės perdavimo charakteristikas. Dar vienas šio reaktoriaus privalumas – geras lankstumas ir maišymasis su naudojamu katalizatoriumi. Šis reaktorius dažniausiai naudojamas greitai pirolizei. Pagrindinis trūkumas šio reaktoriaus tas, kad pirolizės proceso metu turi būti vienodo dydžio dalelės, kad būtų lengvai reguliuojamas žaliavos skystėjimas. Taigi šis reaktorius tinkamas vienos rūšies plastikams. Suskystinto sluoksnio reaktorių pavaizduotas 5 pav. (Parku 2019).



5 pav. Suskystinto sluoksnio reaktorių (Parku 2019)

Fiksuoto sluoksnio reaktorių sudaro cilindrinis vamzdis, dujų aušinimo ir valymo sistema (Pourkarimi et al, 2019). Šio reaktoriaus katalizatoriai dažniausiai būna padėklų formos kaip parodyta 6 pav. Tačiau yra keletas apribojimų tokių kaip netinkamas žaliavos (plastiko) dalelių dydis bei forma, kurie gali sukelti problemų tiekimo metu. Be to turimo katalizatoriaus paviršiaus ploto saveika su žaliava yra ribota. Tam tikromis sąlygomis fiksuoto sluoksnio reaktoriai yra naudojami tik kaip antrinės pirolizės reaktoriai, nes pirminės pirolizės produktas gali būti lengvai tiekiamas į fiksuoto sluoksnio reaktorių, kurį paprastai sudaro skystoji ir dujinė fazės (Sharuddin et al, 2016).



6 pav. Fiksuoto sluoksnio reaktorius (Sharuddin et al, 2016)

Yra atliekama daugybė tyrimų apimančių biomasės termocheminę konversiją į biokurą, naudojant pirolizės technologiją. Lyginant su kitomis termocheminėmis konversijos technologijomis, pirolizės procesas turi daug privalumų (Zaman et al, 2017; Erdogan 2020):

- Pirolizės ir dujinimo pagrindu veikiančios gamyklos priskiriamos kaip mažą žalą gamtai sukeliančios energijos ir šilumos gamybos sistemos. Į aplinką išmeta trigubai mažiau šiltnamio efektą sukeliančių dujų.
- Sąvartynų išlaidų sumažinimas;
- Pajamos gautos iš antrinių žaliavų ir energijos prekybos;
- Klimato kaitos ir taršos mažinimas.
- Pirolizės procese gauti pirminiai produktai gali būti naudojami tiesiogiai arba, naudojant cheminius procesus, gali būti paversti aukštos kokybės degalais ar kitais cheminiais produktais.
- Naudojant pirolizės technologiją, galima perdirbti ir panaudoti sunkiai sutvarkomas atliekas, tokias kaip plastiko gaminiai, sintetinės pakuotės, automobilių padangos, panaudotus automobilių tepalus. Taip pat pirolizės gamyba gali priimti, perdirbti ir rūšiuotas, ir nerūšiuotas atliekas.

Iš biomasės atliekų susidariusios alyvos yra potencialus pakaitalas naftos produktams, jie gali būti panaudojami energijos ir šilumos gavyboje, o dujinimo proceso metu organinės medžiagos yra paverčiamos sintetinėmis dujomis, kurios panaudojamos elektros bei šilumos energijos gamybai. Taip pat šis metodas efektyviai naudojamas organinėms medžiagoms perdirbti, kurios susidaro namų ūkiuose. Pirolizės metu atliekų perdirbimo efektyvumas gali siekti iki 90 proc. (Akalin et al, 2014).

Produktai, susidarantys pirolizės pabaigoje, yra kietas likutis, skysta pirolizės alyva ir dujos. Pirolitiniai skystieji ir dujų produktai gali būti naudojami varikliams ir turbinoms gaminti. Todėl biomasės pirolizė yra perspektyvus alternatyvių energijos šaltinių metodas. Šis metodas atliekamas aukštoje temperatūroje. Pirolizės produktų gavimo kritinė temperatūra yra nuo 350 iki 500 ° C (Erdogan 2020; Zaman et al, 2017).

1.6 Technoliniai parametrai ir produktų išeigos

Pirolizė yra suskirstyta į tris pagrindines grupes (5 lentelė): lėtą, greitą (tarpinę) ir greitą pagal laiką ir temperatūrą proceso metu. Skystus produktus, gautus ypač greito pirolizės proceso metu, galima naudoti kaip vidaus degimo variklio kurą (Pourkarimi et al, 2019; Biomass technology...; Erdogan 2020).

5 lentelė. Pirolizės tipai (Erdogan 2020)

Pirolizės tipas	Išlaikymo laikas	Šildymo temperatūra	Temperatūra (°C)	Skysčio išeiga (%)
Lėta	5 -30 min	Žema	300 - 650	< 30
Greita (tarpinė)	< 2 sec	Aukšta	450 - 600	50 - 75
Labai greita	< 1 sec	Labai aukšta	450 - 1000	>75

Lėta pirolizė, tai toks procesas kai žaliava yra kaitinama lėtai, o deguonies trūkumas atsiranda esant 500 °C. Vietoj to, kad degtų, organinės medžiagos lakieji teršalai iš dalies išgaruoja, o produktas, vadinamas anglimi, išlieka, kurį sudaro didelė dalis (maždaug 80 %). Lėta pirolizė taip pat vadinama karbonizacija. Vykstant lėtai pirolizei, pagrindinis produktas yra kieta anglis.

Greita pirolizė, kai yra greitai kaitinama žaliava, esant oro temperatūrai nuo 425 iki 500 ° C. Tokiomis sąlygomis susidaro organiniai garai, anglis ir dujos. Vėlesniuose proceso etapuose garai kondensuojami iki pirolitinės alyvos. Paprastai 60 – 75 masės % žaliavos paverčiama alyva.

Greitoji pirolizė yra terminio krekingo procesas, vykstantis esant labai aukštam kaitinimo greičiui, esant labai trumpam garų buvimo laikui, kai aukšta pirolizės temperatūra yra maždaug 450–1000 ° C. Pagrindinis šio proceso tikslas yra sumažinti antrinį krekingą. Taigi, alyvos išeiga yra maksimali ir gali išaugti iki 75 % (Pourkarimi et al, 2019; Biomass technology...).

Parametrai nulemiantys pirolizės proceso išeigas

Parametrai tokie kaip žaliavos sudėtis (dumblių rūšis, cheminė sudėtis, drėgmės kiekis ir dalelių dydis), temperatūra, kaitinimo greitis, katalizatorius, dujų srautas, pirolizės produktų išeiga ir sudėtis. Šie parametrai turėtų būti optimizuoti kiekvienai žaliavai norint išgauti didžiausią išeigą.

Pavyzdžiui, greitesnė kaitinimo sparta gali padidinti skilimo greitį ir padidinti alyvos išėigą (Pourkarimi et al, 2019; Barkauskas et al, 2012).

Žaliavos sudėties poveikis: cheminė žaliavos sudėtis ir struktūra gali pakeisti produkto išėigą. Dumблиų biomasė turi skirtingą baltymų, lipidų ir angliavandenių kiekį. Lipidai esantys dumблиų biomasėje gali būti palankūs biodyzelino gamybai, o daugiau angliavandenių turintys dumблиai naudojami kaip anglies šaltinis bioetanolio arba biometano gamybai (Pourkarimi et al, 2019).

Lakiųjų medžiagų, pelenų, fiksuotos anglies ir drėgmės kiekis taip pat skirtingai nulemia produkto išėigą bei kokybės parametrus. Pavyzdžiui, dumблиai turintys didesnį lakiųjų medžiagų kiekį išskiria didesnį kiekį alyvos. Įrodyta, kad makrodumблиuose neorganinių junginių (šarminių metalų) kiekis gali sudaryti didelį kiekį pelenų. Be to, šie junginiai gali veikti kaip katalizatoriai pirolizės proceso metu (Pourkarimi et al, 2019).

Dumблиų biomasėje yra daug drėgmės, kuri stabdo šildymo greitį, todėl reikia daugiau laiko ir energijos norint išgauti didesnę išėigą. Mažėjant dumблиų drėgnumui pagerėja alyvos savybės (Pourkarimi et al, 2019).

Šildymo greičio ir temperatūros poveikis pirolizės procesui: pirolizės procese gautų produktų išėiga skiriasi priklausomai nuo kaitinimo greičio. Labai svarbu reguliuoti šildymo greitį iki optimalaus lygio, nes tai daro įtaką šilumos perdavimui. Padidinus kaitinimo greitį padidėja alyvos išėiga ir sumažėja anglies (Erdogan 2020; Shahnaz 2017).

Be to, kylant temperatūrai iki 500 ° C, alyvos išėiga didėja. Kuo aukštesnė temperatūra, tuo skystesni junginiai virsta dujomis. Gavus maksimalų alyvos tūrį 400–550 °C temperatūros intervale, alyvos išėiga mažėja didėjant temperatūrai (Erdogan 2020; Shahnaz 2017).

Lėtas kaitinimo greitis sumažina antrinių reakcijų kiekį, apsaugo nuo terminio krekingo, kurio metu susidaro didelis kiekis anglies. Greitas kaitinimo greitis neleidžia susidaryti pakartotinei polimerizacijai (Pourkarimi et al, 2019).

Žaliavos dydis. Literatūroje teigiama, kad pirolizės efektyvumas priklauso nuo pasirinktos žaliavos dydžio. Kuo žaliavos dalelė didesnė, tuo dalelės centrinio taško temperatūra yra žemesnė nei paviršiaus, o tai nulemia didesnius temperatūros gradientus dalelėse. Todėl pirolizės procesas užtrunka ilgiau. Jei reikia atlikti greitąją pirolizę, būtina žaliavą susmulkinti į mažas daleles. Dėl to kietojo likučio išėiga didėja didėjant dalelių dydžiui, o alyvos ir dujų išėiga didėja mažėjant dalelių dydžiui (Pourkarimi et al, 2019).

Šalutiniai pirolizės produktai

Šalutiniai pirolizės produktai: anglies dioksidas, anglies monoksidas, vandenilis, etanas, metanas, etilenas ir kt.

Pirolizės metu gautos dujos gali suteikti šilumos pirolizės reaktoriui, kuris yra sistemos dalis, taip pat gali būti naudojamos generavimui, šilumos ir elektros dujų turbinų sistemose.

Kieti produktai, kurie užima didelį paviršiaus plotą bei turi dideles poras, gali būti naudojami kaip aktyvuota anglis. Kitaip tariant, anglies kiekį sudaro kondensuotos organinės liekanos ir neorganinės fazės, kurių vidutinė aukšta kaitinimo vertė yra 28,5–29 MJ / kg (Erdogan 2020; Shahnaz 2017).

1.7 Rekomendacijos atliekant pirolizės procesą

Išanalizavus mokslinius straipsnius, aprašančius pirolizės procesus, galime susisteminti autorių siūlomas rekomendacijas, kurios eksperimento eigoje padės išvengti klaidų.

Pagal, Erdogan 2020, patariama nedėti visų rūšių plastikų į vieną pirolizės procesą. Nes atsižvelgiant į plastikų cheminę struktūrą, terminis skilimas pradeda vykti esant skirtingoms temperatūroms, pavyzdžiui, įprastų plastikų tokių kaip: PET, HDPE, LDPE, PP ir PS, šiluminio skilimo temperatūra prasideda nuo 350 °C, o PVC šiluminio skilimo temperatūra prasideda žemesnėje kaip 220 °C temperatūroje. Be to, nerekomenduojama daryti PVC pirolizės, nes PVC sudėtyje yra kenksmingų medžiagų (pirolizės metu susidaro žalinga druskos rūgštis (HCl)), taip pat gaunami mažos išėigos produktai.

Zaman et al, 2017, pabrėžia, kad svarbu sureguliuoti pirolizės proceso darbinę temperatūrą pagal galutinio produkto pasirinkimą. Pavyzdžiui, jei proceso tikslas yra daugiausiai pagaminti dujų ir anglies, rekomenduojama aukštesnė nei 500 °C temperatūra. Jeigu tikslas – pagaminti daugiau skystų produktų, rekomenduojama naudoti 300 – 500 °C temperatūrą.

Pagal, Pourkarimi et al, 2019, norint atlikti greitąją pirolizę ir gauti didelę alyvos išėigą, būtina žaliavą susmulkinti į mažas daleles. Pirolizės proceso metu naudojant stambias žaliavos daleles bus gaunama didesnė kietojo likučio išėiga.

Pagal, Lee et al, 2020, reikia kurti pažangios pirolizės technologiją. Pažangios pirolizės technologija paremta įprastų pirolizės metodų modifikacijomis, kuriais tikimasi pagerinti produktų išėigą, kokybę, charakteristikas bei sumažinti pirolizės temperatūrą ir laiką. Toliau pateikti keli punktai, kurie padėtų tai įgyvendinti:

- katalizatorių naudojimas pirolizės proceso metu, kurie turėtų pagerinti alyvos kokybę;
- žaliavas maišyti su kita biomase, kietu likučiu (likusio po pirolizės proceso);
- pirolizės proceso metu keisti sąlygas, pvz.: slėgį;
- pirolizės reaktoriaus integravimas su papildomomis technologijomis (pvz. dujų padavimo įranga).

1.8 Dumbliai – alternatyva biodegalų gamyboje

Netolimoje ateityje dumbliai taps pagrindiniu šaltiniu biokuro gamyboje. Šios biomasės naudojimas (kuro gamyboje) nėra naujas, tačiau pastaruoju metu sulaukia daug dėmesio dėl tvarios energijos (Demirbas 2011). Dumbliai kaip energijos šaltinis priskiriami prie trečios kartos biodegalų kategorijos. Ši biomasė gali būti perdirbama termocheminiu būdu, atliekant biomasės termocheminę konversiją. Lyginant su kitų kultūrų augalais, dumbliai dažniausiai pasižymi geresne išeiga, didesniu šilumingumu bei didesniu baltymų kiekiu (Debiagi et al, 2017).

Dumbliai yra eukariotai, makro arba mikro fotosintetiniai organizmai, kurie randami natūraliame arba dirbtiniame vandens telkinyje (jūroje, ežere, upėje, pelkėje). Jie gali būti klasifikuojami įvairiai: pagal struktūrą, membranos kompoziciją, spalvą. Dažniausiai dumbliai skirstomi pagal spalvą (žalias, tamsiai žalias, rudas, raudonas) ir struktūrą (vienaląsčiai ir daugialąsčiai) (Debiagi et al, 2017).

Dumbliai dažniausiai vadinami: mikrodumbliais ir makrodumbliais, jie pasižymi aukštos vertės komponentais. Lipidai gali būti naudojami bioalyvos, farmacijos ir kosmetikos rinkose. Baltymai, angliavandeniai naudojami chemijos pramonėje, maisto bei pašarų srityse. Šią biomasę galima paversti degalais (bioalyva, bio-anglimi, dujomis) naudojant pirolizės, dujinimo ir deginimo technologijas. Biocheminė dumblių sudėtis yra sudėtinga, ji priklauso nuo dumblių rūšies ir augimo sąlygų. Mikrodumbliai, turintys didesnę lipidų, dažniausiai naudojamos žaliavos biodyzelinui gaminti. (Debiagi et al, 2017; Akalin et al, 2014).

Pasitelkus pirolizės metodą iš dumblių biomasės galime gauti tris skirtingus produktus: alyvą, kietą likutį, dujas. Kiekvieno produkto išeiga priklauso nuo pasirinkto pirolizės reaktoriaus ir proceso sąlygų. Lėta, tarpinė ir greita pirolizės yra laikomos senai žinomomis technologijomis, kurios tarpusavyje išsiskiria nustatytais parametrais, tokiais kaip: pirolizės temperatūra, kaitinimo greitis, dalelių dydis, inertinių dujų įpurškimo greitis (Lee et al, 2020).

Vykiant lėtą dumblių pirolizės procesą, temperatūros kėlimo greitį reikėtų išlaikyti tarp 5 – 7 °C/min, o dalelių dydį pasirinkti tarp 5 ir 50 mm. Lėtas dumblių pirolizės procesas skirtas kieto likučio gamybai, kitų produktų (alyvos, dujų) išeigos gaunamos mažos. Pavyzdžiui, vykiant *Spirulina* (dumblių) pirolizės procesą buvo išgauta 45 proc. alyvos išeiga, procesas truko 60 min, aukščiausia pasiekta temperatūra 550 °C (Brindhadevi et al, 2020).

Greitame pirolizės procese, temperatūros kėlimo greitis didesnis, kuris siekia apie 80 °C/min, o dalelių dydis turi būti mažesnis nei 1 mm. Šiuo būdu pagaminama aukštos kokybės alyva. Alyvos išeiga siekia nuo 17 iki 72 proc. Kaip pavyzdys, žaliava *Chlorella* dumblis, aukščiausia temperatūra 500 °C, temperatūros kėlimo greitis 80 °C/min – gauta alyvos išeiga 55 proc. (Brindhadevi et al, 2020).

1.9 Pirolizės alyvų apdorojimo metodai

Gautą pirolizės alyvą reikia apdoroti, kad produkto specifikacija atitiktų esamus kokybės standartus. Alyvos apdorojimu siekiama stabilizuoti žalią alyvą pašalinant jos deguonies kiekį bei sumažinant klampumą ir senėjimą. Alyvos apdorojimas skirstomas į du metodus: *fizinį ir cheminį* (Zhang et al, 2018).

Fiziniai apdorojimo metodai: metodo esmė pagerinti alyvos kokybę. Pagerinti kokybę galima filtruojant, pridėdant tirpiklių, įpilant polinių tirpiklių kaip metanolis ar etanolis. Tirpikliai modifikuoja skystą mikrostruktūrą ištirpindamas mažiau tirpius komponentus, o tai savo ruožtu stabilizuoja senėjimo procesą. Taip pat sumažina alyvos klampumą (Zhang et al, 2018).

Emulgacija pasiekama į alyvą įpilant dyzelino. Poliniai junginiai, tokie kaip fenolis ir jo dariniai, aromatinės karboksirūgštys ir kiti junginiai, esantys pirolizės alyvos sudėtyje, labai apsunkina maišymosi procesą. Tačiau parinkus paviršiaus aktyvumo medžiagas (PAM), galima gauti homogenines emulsijas, kurios gali būti naudojamos vidaus degimo varikliuose. Šis būdas padidina kaloringumą, cetano skaičių, pagerina stabilumo savybes bei sumažina klampumą (Ahamed et al, 2020).

Karštas garų filtravimas gali žymiai sumažinti pelenų ir anglies kiekį, kuris priešingu atveju paskatintų antrines reakcijas. Karštas garų filtravimas pagerina pirolizės alyvos degimo savybes (Zhang et al, 2018).

Distiliavimas – puikus būdas pirolizės alyvos išskirstymas į frakcijas: benzino, žibalo, dyzelino. Pagrindinė frakcija yra vidutinių distiliatų frakcija (170 – 370 °C), kuri dažniausiai sudaro daugiau nei 60 proc. visos pirolizės alyvos (Sharifzadeh 2019).

Cheminiai apdorojimo metodai: cheminiai pirolizės alyvos apdorojimo metodai yra įvairesni ir sudėtingesni.

Hidrinimas - pagrindinis ir dažniausiai naudojamas pirolizės alyvos apdorojimo metodas. Neapdorota alyva veikiama aukštoje temperatūroje, naudojant tauriuosius metalus ir vandenilį - gali ženkliai sumažinti deguonies kiekį, dėl reakcijos metu susidariusio vandens. Tačiau hidrinimas nepakeičia virimo temperatūros intervalo ir molekulių pasiskirstymo. Šio metodo privalumas yra didelės išeigos ir gaunamas produktas su panašiomis į naftą savybėmis. Šis metodas pavojingas dėl naudojamo didelio vandenilio kiekio (Zhang et al, 2018).

Krekingas. Taikant šį metodą deguonies atomai susijungia su anglimi ir iš alyvos pasišalina dujine būseną - CO₂. Anglies dvideginio pašalinimas sumažina molekulinės masės pasiskirstymą alyvoje (Saber et al, 2016).

Hidroterminis apdorojimas. Gaunami produktai pasižymi labai dideliu klampumu, o vandenyje netirpių junginių išeiga – mažesnė (Miandad 2017).

Dujinimas. Pirolizės alyva gali būti išdujinama srautiniame reaktoriuje. Proceso metu išgaunamos aukštos kokybės dujos. Tačiau kuro išeiga yra santykinai mažesnė, todėl gali susidaryti derva, dėl kurios gali užsikimšti įranga ir atsirasti kitų naudojimo sunkumų. Dėl šios priežasties šis metodas nesusilaukia didelio susidomėjimo (Sharifzadeh 2019; Miandad 2017).

Esterinimas. Oksigenatai su karboksilinėmis grupėmis (pvz.: skruzdžių, acto rūgštys) mažina pirolizės alyvos (iš biomasės) energetinę vertę, suteikia korozinių savybių ir cheminį nestabilumą. Rūgštinių junginių esterinimas atliekamas kai reikalinga sumažinti pirolizės alyvos rūgštingumą, vandens kiekį ir klampumą bei padidinti cheminį stabilumą (Uzoejinwa et al, 2018; Zhang et al, 2018).

II. TYRIMŲ METODAI

Ekspertas buvo atliktas siekiant pagaminti stabilią pirolizės alyvą, turinčią didesnę oksidacinį stabilumą. Kaip žaliava pirolizei buvo naudojamos dvi plastiko rūšys: didelio tankio polietilenas (HDPE) ir polipropilenas (PP) (8 pav.). Taip pat eksperimento metu buvo išmėgintas reagentas (2-etilheksil nitratas), siekiant pagaminti kokybiškesnę alyvą. Mišinių gamybai buvo naudojama pirolizės dumblių alyva. Makrodumbliai buvo renkami 2020 metų liepos 27 d. Baltijos jūros pakrantėje, Melnragėje.

Surinkti dumbliai buvo džiovinami įprastoje aplinkoje, kol vizualiai buvo nebematomas vandens perteklius. Iš viso sausų makrodumblių buvo surinkta 1,8 kg. 7 paveiksle pavaizduotas dumblių džiovinimas.



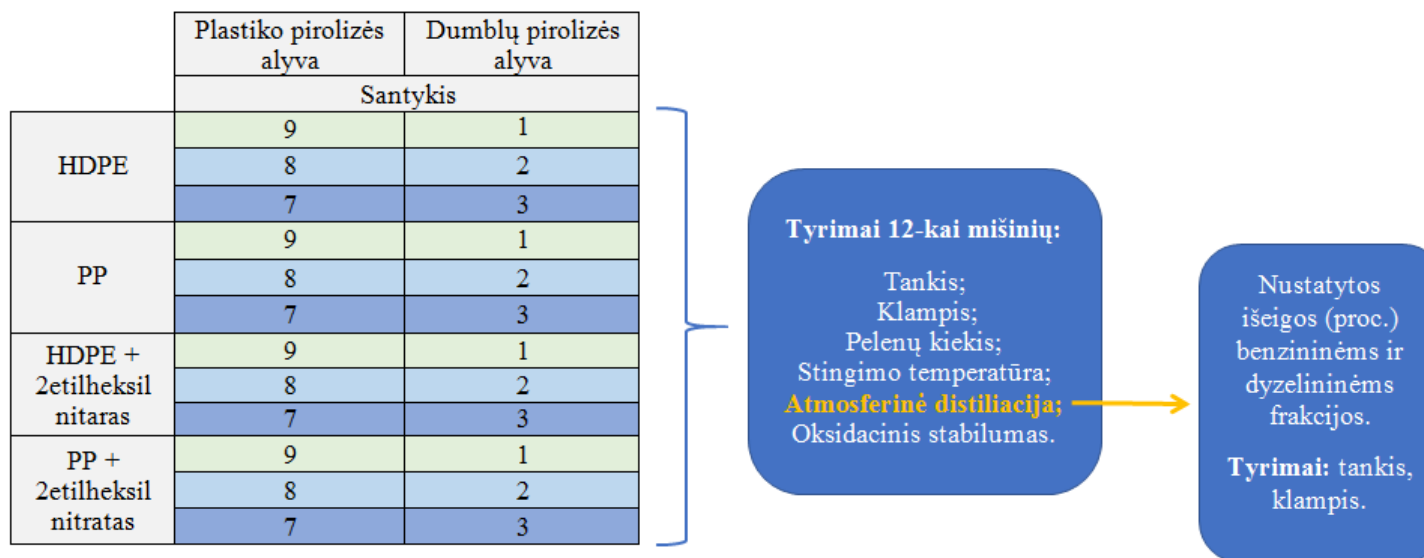
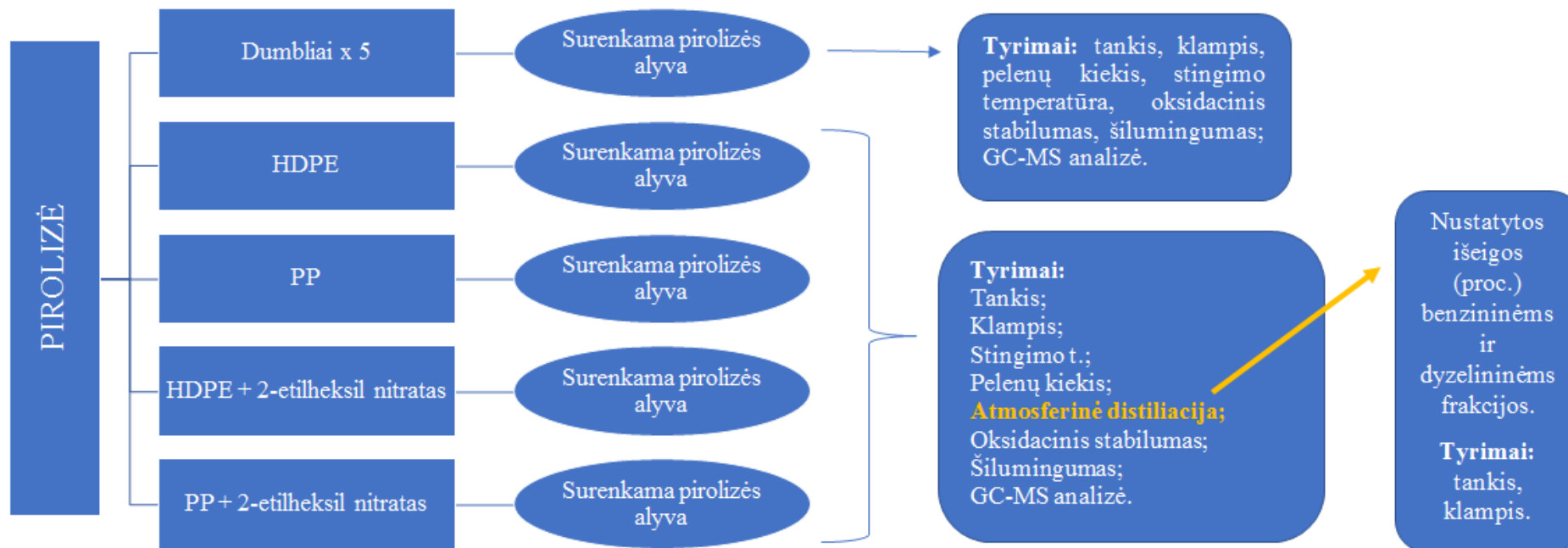
7 pav. Dumblių džiovinimas ant specialiai sukurtų džiovyklų

Buityje buvo surinktas nebereikalingas polipropileno (PP) plastikas, kuris buvo išvalytas nuo nešvarumų: purvo, riebalų, etikečių. Po to plastikas buvo susmulkintas 1 cm² dydžio dalelėmis (žr. 8 pav.).



8 pav. HDPE granulės ir susmulkintas PP plastikas

Surinkus ir paruošus reikalingas žaliavas (PP, HDPE plastiką ir makrodumblius) pirolizės procesams buvo atliekami eksperimentai bei tyrimai pagal 9 paveiksle pateiktą eksperimento schemą.



9 pav. Eksperimento schema

Ekspertas buvo vykdomas trimis etapais:

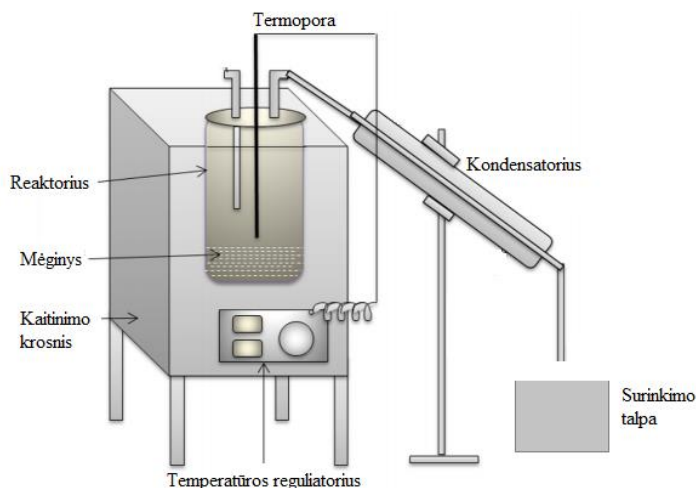
1. Pirmo etapo metu buvo atliktos 5 dumblių ir 4 plastikų (PP ir HDPE) pirolizės dvi iš jų naudojant reagentą 2-etikheksil nitrata. Proceso metu buvo gauti trys produktai: skysta alyva, kietas likutis ir dujos. Išsamesniems tyrimams buvo pasirinkta tik skystoji fazė, dujų bei anglies likučiams buvo įvertintos tik išėigos.
2. Antro etapo metu gautoms pirolizės alyvoms buvo atlikti savybių tyrimai: tankis, klampis, pelenų kiekis, stingimo temperatūra, atmosferinė distiliacija, oksidacinis stabilumas, šilumingumas bei dujų chromatografijos – masių spektrometrijos (GC/MS) analizė, kurios metu identifikuoti alyvose esantys junginiai.
3. Trečio etapo metu buvo pagaminta 12 skirtingų mišinių. Gautos keturios pirolizės alyvos buvo maišomos su dumblių pirolizės alyva skirtingais tūrio santykiais (9/1; 8/2; 7/3). Jiems atlikti tyrimai: tankis, klampis, pelenų kiekis, stingimo temperatūra, atmosferinė distiliacija, oksidacinis stabilumas.

Papilomai buvo nustatytos alyvų ir mišinių atmosferinės distiliacijos: benzininės ir dyzelininės frakcijos procentais, taip pat visoms gautoms frakcijoms pamatuoti tankiai ir klampiai.

Toliau pateikiami pirolizės, šilumingumo, dujų chromatografijos – masių spektrometrijos, distiliacijos proceso aprašymai bei kitų savybių tyrimų metodikos. Eksperto metu atlikti tyrimai vykdyti pagal nustatytus atitinkamus standartus ar metodinius aprašus.

2.1 Pirolizės proceso aprašymas

Ekspertui atlikti buvo pasirinktas vienkartinės įkrovos reaktorius (Batch reactor). Jame vykdomos plastikų PP, HDPE (be ir su papildomu reagentu 2-etilheksil nitratu) bei makrodumblių pirolizės. Reaktorius sudarytas iš plieninio reaktoriaus, kaitinimo krosnies, vandens kondensatoriaus, termoporos (pavaizduotas 10 pav.).



10 pav. Vienkartinės įkrovos pirolizės reaktorius (Gaurh 2018)

Pirolizės procesų žaliavos: džiovinti makrodumbliai, PP ir HDPE plastikas, reagentas 2 - etilheksil nitratas. Pirolizės proceso sąlygos:

- Išdžiovintų makrodumblių pirolizė (norint gauti reikiamą kiekį alyvos buvo atliktos 5 dumblių pirolizės) – įkrova 350 g., susmulkintų dalelių dydis (1÷4 cm.), atmosferinis slėgis, vidutinis temperatūros kėlimo greitis – 2,25 °C per minutę, proceso trukmė – 160 min., proceso pabaigos temperatūra 350 °C;
- PP plastiko pirolizė – įkrova 600 g., susmulkintų dalelių dydis (1 cm), atmosferinis slėgis, vidutinis temperatūros kėlimo greitis – 2,93 C per min., proceso trukmė 140 min., proceso pabaigos temperatūra – 409,6 °C;
- PP plastiko pirolizė naudojant reagentą (2-etilheksil nitrata) – įkrova 650 g plastiko, 1 masės procentas reagento, susmulkintų dalelių dydis (1 cm), atmosferinis slėgis, vidutinis temperatūros kėlimo greitis - 2,54 °C per min., proceso trukmė 160 min., proceso pabaigos temperatūra – 406,1 °C.
- HDPE plastiko pirolizė - įkrova 1000 g., susmulkintų dalelių dydis (iki 1 cm), atmosferinis slėgis, vidutinis temperatūros kėlimo greitis – 2,74 C per min., proceso trukmė 160 min., proceso pabaigos temperatūra – 438,6 °C;
- HDPE plastiko pirolizė naudojant reagentą (2-etilheksil nitrata) – įkrova 700 g plastiko, 1 masės procentas reagento, susmulkintų dalelių dydis (iki 1 cm), atmosferinis slėgis, vidutinis temperatūros kėlimo greitis - 2,72 °C per min., proceso trukmė 160 min., proceso pabaigos temperatūra – 435,6 °C.

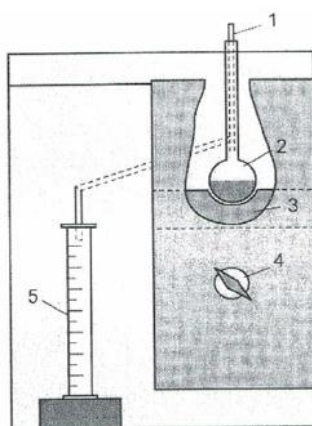
Pakrautas reaktorius sandariai uždaromas ir įkeliamas į kaitinimo krosnį. Pradedamas pirolizės procesas, fiksuojama pradinė temperatūra, kurią matuoja termopora. Temperatūra kyla lėtai, vidutiniškai 1,8 – 3,3 °C/min. Pasiekus žaliavos lydymosi temperatūrą, įjungiami aušinimo sistema – naudojamas nuolat cirkuliuojantis šaltas vanduo. Esant būtinybei galima įjungti ventiliatorių. Žaliavos virtusios angliavandenilių dujomis, kondensuojasi aušinimo sistemoje ir pradeda lašėti į surinkimo indą. Nesusikondensavusios dujos pašalinamos į aplinką, o kietasis likutis (pasibaigus pirolizės procesui bei atvėsus reaktoriui) pašalinamas iš reaktoriaus. Pirolizė įprastai trunka nuo 2 – 3 valandų, pirolizės procesas baigiasi nustojus lašėti alyvai.

2.2 Atmosferinė distiliacija, benzininės ir dyzelininės frakcijos kiekio nustatymas

Tyrimas buvo atliktas pagal LST EN ISO 3405 standartą.

Naudojamos priemonės ir medžiagos: distiliacijos prietaisas (11 pav.), karščiui atspari apvaliadugnė kolba, termometras, stikliniai cilindrai, tiriamas produktas, acetonas.

Metodo principas: stikliniame cilindre pasimatuojame 100 ml tiriamos pirolizės alyvos, kuri supilama į karščiui atsparią distiliacijos kolbą (2). Kolba sandariai užkemšama kamščiu su termometru (1) ir įstatoma į distiliacijos aparatą (3). Kolbos atvamzdis įstatomas į tam skirtą angą, pro kurią yra išleidžiami kaitinimo metu susidarę garai. Susidarę garai yra aušinami cirkuliuojant šaltam vandeniui. Kolba turi stovėti ant kaitinimo pagrindo stabiliai, prieš bandymą kolbos stabilumą galima pareguliuoti su aukščio reguliavimo svirtimi (4). Po antgaliu, skirtu distiliatui surinkti, pastatomas 100 ml talpos cilindras (5). Viso proceso metu stebima temperatūra ir fiksuojamas išsiskyrusio distiliato kiekis. Po distiliacijos proceso karščiui atsparioje kolboje lieka kietasis nenusidistiliavęs vašku ir dervų likutis. Pabaigus tyrimą, prietaisas išjungiamas, išleidžiamas aušinimo skystis, naudoti indai išplaunami ir išvalomi acetonu, be to pamatuojamas kolboje esantis likutis.



11 pav. Atmosferinės distiliacijos stendo principinė schema

2.3 Tankio nustatymas

Tyrimas atliktas pagal EN ISO 3675 standartą.

Naudojamos priemonės ir medžiagos: areometrų komplektas, termometras, skaidraus stiklo 100 ml talpos cilindras, tiriamas produktas.

Metodo principas: tiriamasis produktas įpilamas į stiklinį cilindrą ir išmatuojama mėginio temperatūra. Nustatoma, kurio tipo areometras bus tinkamas tyrimui: pirmiausia naudojamas mažiausiam tankiui matuoti skirtas aerometras, nes paėmus didesniam tankiui skirtą areometrą gali nuskęsti. Areometras keičiamas į didesnį tol kol areometras nusileidžia į tiriamąjį skystį tiek, kad skysčio paviršius bus ties areometro reikšmių skale. Areometras paliekamas nusistovėti, tada pagal skysčio paviršiaus viršutinį kraštą yra nustatomas mėginio tankis. Atliekami trys paraleliniai matavimai ir išvedamas aritmetinis rezultatų vidurkis.

2.4 Klampio nustatymas

Tyrimas atliktas pagal EN ISO 3104 standartą.

Naudojamos priemonės bei medžiagos: kapiliarinis stiklinis viskozimetras, kurio diametras priklauso nuo mėginio klampos, viskozimetro laikiklis, traukiklis, laikmatis, termometras, distiliuotas vanduo, acetonas, džiovavimo spinta, tiriamasis produktas.

Metodo principas: paruošiama distiliuoto vandens vonelė, kurios temperatūra 40 °C. Temperatūrai sekti naudojamas termometras. Į sausą viskozimetrą yra pritraukiama tiriamojo mėginio iki žymos ir įstatomas į vonelę. Viskozimetras su mėginiu paliekamas iki 30 min 40 °C temperatūros vonelėje, kad nusistovėtų mėginio temperatūra. Praėjus šildymo laikui viskozimetre esantis skystis trauktuvo pagalba pakeliamas iki pusės viršutinio viskozimetro rutuliuko ir paleidžiamas tekėti žemyn. Išmatuojamas tiriamojo mėginio pratekėjimo laikas nuo viršutinės iki žemesniosios žymės. Trukmė fiksuojama 0,01 s tikslumu. Matavimai atliekami po 3 kartus ir išvedamas vidurkis.

Kinematinis klampis skaičiuojamas pagal (1) formulę:

$$v = c \cdot \tau; [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

C – viskozimetro konstanta;

τ – skysčio ištekėjimo trukmė, s.

2.5 Peleningumo nustatymas

Tyrimas atliktas pagal LST EN 14775 standartą.

Naudojamos priemonės ir medžiagos: analitinės svarstyklės, filtrinis popierius, elektrinis kaitintuvas, tigliai, mufelinė krosnis, tiriamas mėginys.

Metodo principas: pirmiausia paruošiami tigliai, juos iškaitinant iki pastovios masės ir atvėsinant iki kambario temperatūros eksikatoriuje. Tiriamas mėginys yra gerai išmaišomas. Pasveriamas tiglio svoris be mėginio, pasveriamas į tigli 25 ± 2 g tiriamojo mėginio bei užsirašomas bendras svoris. Nedidelis filtrinis popierius susukamas ir įstatomas į tigli. Filtrinis popierius reikalingas tam, kad uždegtumę mėginį. Pirmiausia tigli pastatomas ant elektrinio kaitintuvo ir uždegamas filtrinis popierius, jam sudegus užsidega mėginys. Degimo procesas vyksta tol kol atsiranda anglies likutis. Po to tigliai dedami į mufelinę krosnį ir kaitinami 1,5–2 h 600 °C temperatūroje, kol sudega anglinga liekana. Išėmus, tigliai atšaldomi 5 min oro aplinkoje ir 30 min laikomi eksikatoriuje bei pasveriami. Kaitinimas kartojamas, kol dviejų vienas po kito gautų svėrimo rezultatų skirtumas lieka ne didesnis nei 1 mg. Pelenų kiekis procentais apskaičiuojamas pagal (2) formulę:

$$X = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Čia:

X – pelenų kiekis, proc.;

G₁ – tiglio su pelenais masė, g;

G₂ – tuščio tiglio masė, g;

G – mėginio masė, g.

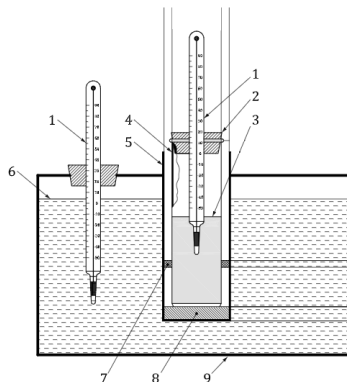
Apibūdinant kurą, nurodomas ne pačių mineralinių medžiagų kiekis jame, bet kuro peleningumas procentais. Pelenai – nedegus likutis, kuris susidaro iš kure esančių mineralinių priemaišų, kurui visiškai sudegus. Atliekami du paraleliniai matavimai ir išvedamas aritmetinis rezultatų vidurkis. Jeigu tiriamos medžiagos pelenų kiekis yra iki 0,002 proc., tada medžiaga vertinama kaip nepeleninga.

2.6 Stingimo temperatūros nustatymas

Tyrimas atliktas pagal LST EN ISO 3016 standartą.

Naudojamos priemonės bei medžiagos: tiriamas mėginys, du skirtingo diametro mėgintuvėliai, kamštis su termometru, šaldymo įrenginys (12 pav.), acetonas, distiliuotas vanduo.

Metodo principas: tyrimui naudojamas mėginys, kuris prieš tai 24 val. laikotarpyje nebuvo kaitinamas. Naudojami du skirtingo diametro stikliniai mėgintuvėliai (4). Mažesniojo skersmens mėgintuvėlis įstatomas į didesniojo skersmens mėgintuvėlį. Į siauresnį mėgintuvėlį atsargiai įpilamas pasirinktas (5 – 10 ml) kiekis tiriamo skysto produkto (3). Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu (2) su termometru (1) ir įstatomas į šaldymo įrenginį (9) pripildytą šalančiojo agento (6). Mėgintuvėlius įstačius į šaldomąją vonelę stebimas temperatūros kitimas bei mėginio būseną. Laikoma, kad mėginys pasiekė savo stingimo temperatūrą, kai mėgintuvėlį palenkus 90 ° kampu, tiriamas skystasis produktas yra nebetakus. Atliekami trys paraleliniai matavimai ir išvedamas aritmetinis rezultatų vidurkis.



12 pav. Prietaiso principinė schema, stingimo temperatūrai nustatyti.

2.7 Šilumingumo nustatymas

Tyrimas atliktas pagal EN ISO 8217 standartą.

Naudojamos priemonės bei medžiagos: didelio tikslumo svarstyklės, tiglio, kalorimetrinė bomba (13 pav. a), kalibruotas siūlas (50 J), kalorimetras IKA (13 pav. b), tiriamos pirolizės alyvos.

Metodo principas: darbas pradedamas naudojamo tiglio svėrimu aukšto tikslumo svarstyklėmis, į tiglią įpilamas mėginys bei pasveriamas dar kartą. Iš suminės mėginio ir tiglio masės atimama tiglio masė. Gautas rezultatas – gryna mėginio masė. Prie uždegimo vielos pririšamas kalibruotas medvilninis siūlas (jo kaloringumas žinomas ir automatiškai įvedamas į skaičiavimus). Laisvas siūlo galas įmerkiamas į mėginį. Į kalorimetrinę bombą įpilama 5 ml distiliuoto vandens, kad proceso metu išsiskyrusios degimo dujos susigertų į vandenį. Tiglis su mėginiu įstatomas į kalorimetrinę bombą, užsukamas ir įstatomas į kalorimetrą. Kalorimetro IKA programoje įvedamas mėginio pavadinimas, svoris ir pradedamas bandymas. Kalorimetrinė bomba automatiškai nuleidžiama į kalorimetro vidų. Vidinis indas užpildomas vandeniu, kalorimetras pašalina iš kalorimetrinės bombos orą ir užpildo ją deguonimi (99,95 proc.), užpildžius mėginys uždegamas. Matuojamas vandens temperatūros pokytis, bandymo trukmė 15-25 min. Pasibaigus bandymui kalorimetro programoje parodomas aukštutinis mėginio kaloringumas.



a)



b)

13 pav. a) kalorimetro bomba ir b) šilumingumo nustatymo kalorimetras

2.8 Oksidacinio stabilumo nustatymas

Tyrimas atliktas pagal EN ISO 7536 standartą.

Naudojamos priemonės bei medžiagos: automatinis oksidacinio stabilumo analizatorius „PetroOxy“ (14 pav.), stiklinė pipetė 5 ml, plastikinė pipetė, sandarinimo žiedas, etanolis, servetėlės.

Metodo principas: įjungiamas prietaiso maitinimas ir atsargiai atidaromas apsauginis dangtis. Prietaisui apšilus, spaudžiame *Next*. Mygtuku *Set* pereiname į parinkimų meniu ir pasirenkama programa. Įvedamas bandynio pavadinimas. Testas pradedamas *Run* mygtuku, į tam skirtą prietaiso indą įpilama 5 ml tiriamojo mėginio, įdedamas sandarinimo žiedas, užsukamas dangtis. Spaudžiamas mygtukas *Ready* ir po paspaudimo uždaromas apsauginis dangtis. Po to vyksta automatinis užpildymas deguonimi, pradedamas skaičiuoti laikas, kai pasiekama nustatyta 140 °C temperatūra ir slėgis virš 700 kPa. Bandymas automatiškai stabdomas, kai fiksuojamas 10 proc. slėgio pokytis. Tuomet vyksta kameros aušinimas ir slėgio mažinimas. Bandymo rezultatai parodomi *Test finished* ekrane. Užfiksuojamas bandymo rezultatas ir spaudžiame *Next*. Atidaromas apsauginis dangtis, atsukamas dangtelis, išimamas sandarinimo žiedas, su plastikine pipete išimamas mėginys, viskas išvaloma etanoliumi sudrėkinta servetėle. Paleidžiamas automatinis prapūtimas.

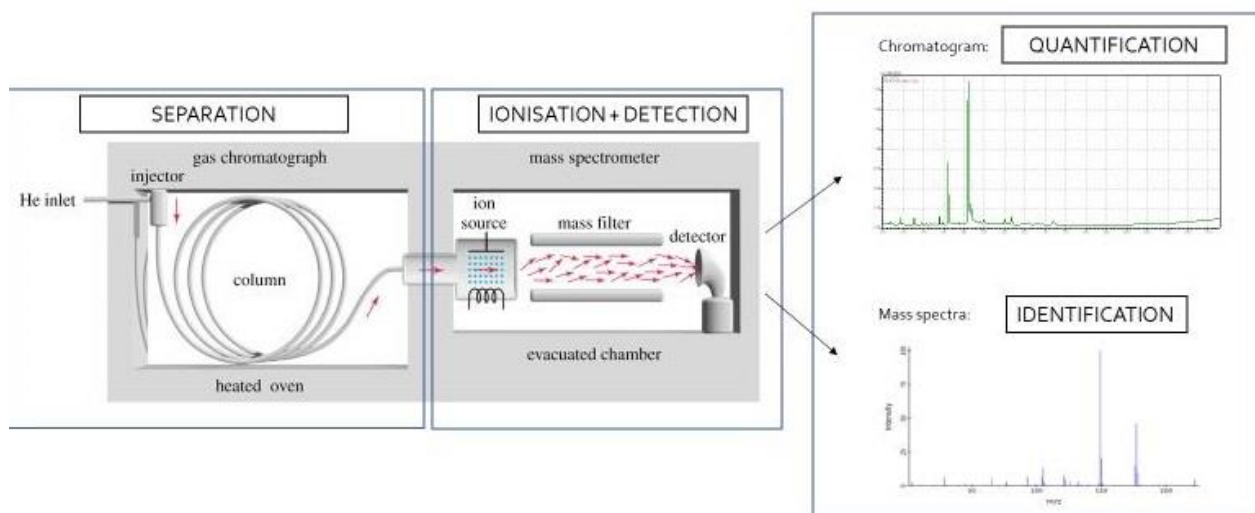


14 pav. PetroOxy – oksidacinio stabilumo nustatymo prietaisas

2.9 Pagamintos alyvos cheminės sudėties nustatymas GC-MS analizės metodu

Naudojamos medžiagos ir priemonės:

- Matavimo kolbutė - 25 ml talpos;
- Stiklinė pipetė – 1 ml talpos;
- Tiriamas mėginys – pirolizės alyvos;
- Tirpiklis – heksanas, etilacetatas;
- Masių spektrometras (Shimadzu GC/MS-TQ8040) kartu su dujų chromatografu (Shimadzu GC-2010), 15 paveiksle pavaizduotas GC-MS veikimo schema.
- Helio dujos;
- 30 m ilgio kapiliarinis vamzdelis, kurio diametras 0,25 mm, plėvelės storis 0,25 μm.



15 pav. GC-MS veikimo schema

Analizuojamas mišinys išgarinamas ir transportuojamas per kapiliarinį vamzdelį, kuriame yra kieta medžiaga (nejudančioji fazė). Transportavimas atliekamas naudojant inertines (He) dujas, kurios sudaro judriąją fazę. Atsižvelgiant į medžiagų fizikines ir chemines savybes (poliškumą, pasiskirstymo koeficientą, srautą) analizuojamos medžiagos ilgiau ar trumpiau išsilaiko GC kapiliariniame vamzdyje, įvairūs junginiai atsiskiria ir išeina iš kolonos skirtingu laiku, temperatūros intervalas 200 – 270 °C. Laikas tarp mėginio įpurškimo ir jo išėjimo iš kolonos yra vadinamas „sulaikymo laiku“, šis parametras reikalingas junginiui identifikuoti.

Identifikavimas: po GC atskyrimo junginiai jonizuojami (elektronų jonizacija) MS. Jonizuotos molekulės atskiriamos pagal skirtingą jų masės ir elektros krūvio (m/z) santykį. Kiekvienas pateiktas junginys turės masės spektrą skirtingu laiko tarpu. Junginių identifikavimas atliekamas remiantis standartiniais tirpalais arba kompiuterine biblioteka.

Kiekybinis įvertinimas: kiekvienas junginys yra įvertinamas kiekybiškai pagal plotą gautą piko metu ir kalibravimo kreive (kalibravimo kreivė arba etalonas sumažina klaidų riziką tyrimo metu).

III. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Pirolizės procesų rezultatai

Eksperimento metu buvo atliktos devynios pirolizės: 5 makrodumblių, 4 plastikų (HDPE, PP, HDPE + 1 proc. 2-etilheksil nitrato, PP + 1 proc. 2-etilheksil nitrato). Kiekvienu atveju į pirolizės reaktorių buvo pakraunamas skirtingas kiekis plastiko dėl nevienodo jų tankio ir smulkumo, atitinkamai, gauti skirtingi produktų kiekiai.

Makrodumblių pirolizė. Norint gauti reikalingą dumblių pirolizės alyvos kiekį buvo atliktos 5 pirolizės. Visi procesai buvo sustabdyti pasiekus 350 °C temperatūrą.

Atlikus penkias makrodumblių pirolizes buvo paskaičiuotos produktų procentinės išėigos ir išvesti vidurkiai:

- Pirolizės alyva – 29,86 proc.;
- Kietasis likutis – 50,70 proc.;
- Pirolizės dujos – 19,44 proc.

Vykdamas tos pačios žaliavos pirolizę gaunami stabilūs rezultatai, didžiausias skirtumas tarp alyvos išėigų gautas 1,69 proc., tarp anglies 8,93 proc., dujų – 8,31 proc.

Lyginat šios pirolizės proceso rezultatus su Charusini et al, 2018 pateiktais duomenimis, kuris pirolizės procese naudojo 400 – 500 °C temperatūrą bei azoto dujas, matome, kad pirolizės alyvos susidarė 35,3 proc. daugiau. Taigi autoriaus darbe pirolizės išėigą galėjo nulemti didesnė temperatūra bei greitesnis pirolizės procesas, kurio metu buvo naudojamos azoto dujos.

Plastiko pirolizė. Norint pasiekti maksimalią skysto produkto išėigą, plastikų pirolizės procesas buvo vykdomas tol, kol alyva nustodavo lašėti į surinkimo indą. Pirolizės reaktoriuje temperatūra kyla lėtai, todėl šis procesas užtrunka nuo 2 iki 3 val. 6 lentelėje pateikti plastiko pirolizės duomenys bei išėigos rezultatai procentais.

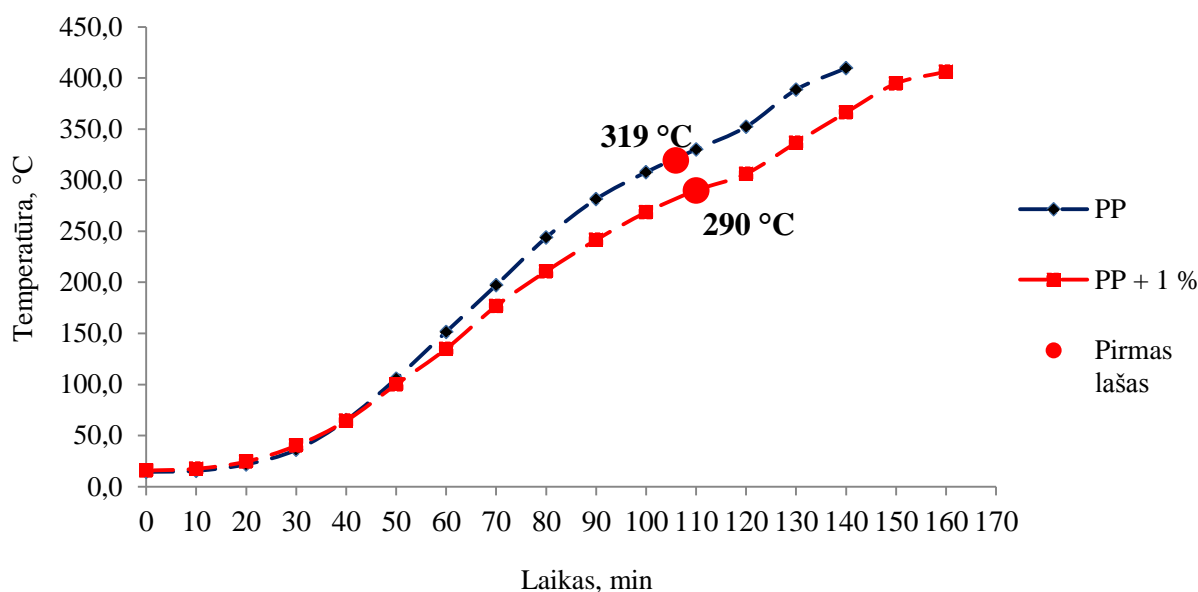
6 lentelė. Plastikų pirolizės išėigos.

Nr.	Plastiko rūšis	2-etilheksil nitratas	Žaliavos kiekis, g	Maksimali temperatūra, °C	Trukmė, min	Alyvos išėiga, %	Kietojo likučio išėiga, %	Dujų išėiga, %
1.	PP	-	600	409,6	140	95,00	3,60	1,40
2.	PP	1 %	650	406,1	160	96,14	3,17	0,69
3.	HDPE	-	1000	438,6	160	92,00	2,77	5,23
4.	HDPE	1 %	700	435,6	160	96,86	0,47	2,67

Didžiausia produkto išeiga – 96,86 proc. gauta iš HDPE plastiko su priedu, be reagento buvo gauta 92,00 proc. alyvos išeiga. Šiek tiek mažesnė alyvos išeiga gauta iš PP + 1 proc. plastiko (96,14 proc.), be reagento 95,00 proc. Taip pat svarbu pabrėžti, kad skiriasi gautų pirolizės alyvų išvaizda, naudojant reagentą po pirolizės proceso susidarė žymiai švaresnė ir skaidresnė HDPE alyva. PP alyva su naudojamu reagentu taip pat išsiskyrė švaresnė, bet ne taip stipriai, kaip HDPE + 1 % alyva.

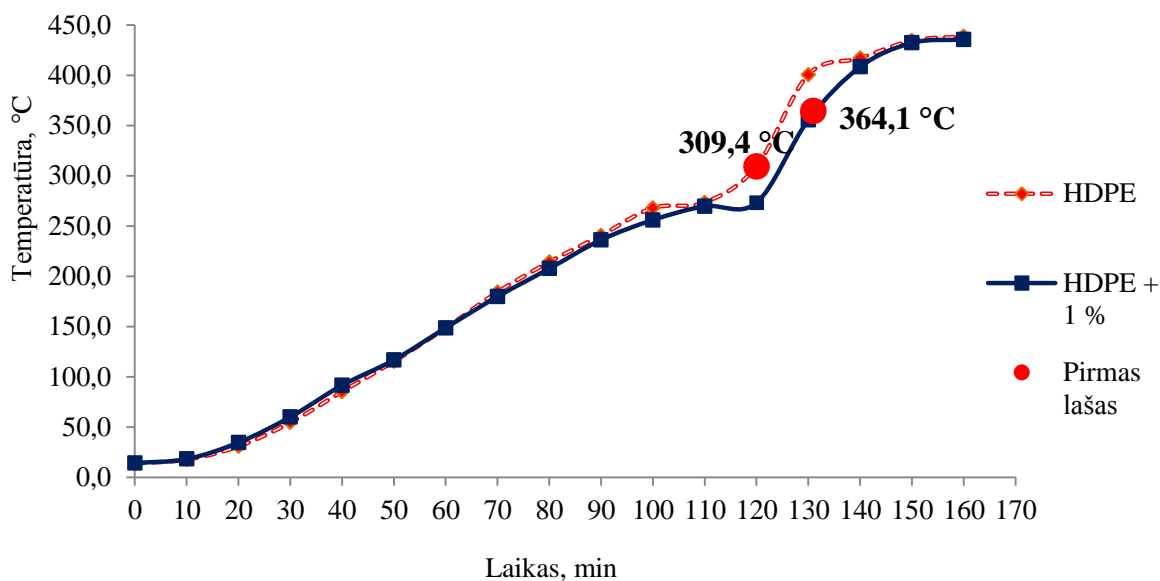
Lyginant HDPE ir PP gautas išeigas su literatūroje pateiktais rezultatais (Miskolczi, Sakata et al.) matome, kad gauta HDPE pirolizės alyvos išeiga yra 19 proc. mažesnė, o PP pirolizės alyvos išeiga – 15,68 proc. mažesnė. Autoriai nurodė, kad eksperimento metu buvo naudotas vienkartinės įkrovos reaktorius, panaudotas Si/Al katalizatorius, o didžiausia pasiekta temperatūra siekė nuo 400 iki 450 °C. Taigi, mūsų gautos pirolizės alyvų išeigos yra didesnės nei kitų autorių, rezultatai gali skirtis dėl priemaišų buvimo žaliavoje, dalelių dydžio, temperatūros arba dėl naudojamo katalizatoriaus, kuris dažniausiai sumažina išeigą, bet pagerina alyvos kokybę.

Altiekant plastikų pirolizę, buvo stebima temperatūros priklausomybė nuo laiko. Kaip kinta temperatūra pirolizės proceso metu pavaizduota 16 - 17 pav.



16 pav. PP, PP + 1 proc. pirolizės proceso temperatūros priklausomybė nuo laiko

16 pav. matyti, kad PP pirolizės proceso metu (naudojant reagentą) pirmas lašas iškrenta 110 minutę, temperatūrai pasiekus 290 °C, o vykdant procesą be reagento pirmas lašas iškrenta 4 minutėmis greičiau esant 29 °C didesnei temperatūrai. Taip pat pastebima, kad be reagento pirolizės procesas vyko 20 min greičiau, nei su reagentu.



17 pav. HDPE, HDPE + 1 proc. pirolizės proceso temperatūros priklausomybė nuo laiko

Analizuojant 17 pav. matome, kad priešingai nei PP, HDPE be reagento pirolizės proceso metu pirmas lašas iškrito greičiau t.y. 120 minutę temperatūrai pasiekus 309,4 °C, o naudojant reagentą pirmas alyvos lašas pasirodo 131 minutę, kai pasiekama 364,1 °C. O proceso laikas išliko vienodas 160 min. Pirolizės alyva susidaro jau gerokai įpusėjus pirolizės procesui todėl, kad žaliavos išsilydimas, virtimas garais ir kondensacija užtrunka nemažą laiko dalį, be to, skiriasi plastikų lydymosi temperatūros. HDPE lydymosi temperatūra siekia apie 130 °C, o PP apie 160-170 °C.

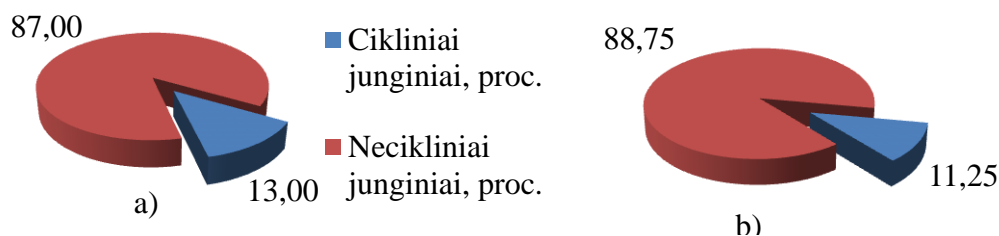
3.2 Pirolizės alyvų tyrimų rezultatai

3.2.1 Pirolizės alyvų Dujų chromatografijos - Masių spektrometrijos (GC/MS) analizė

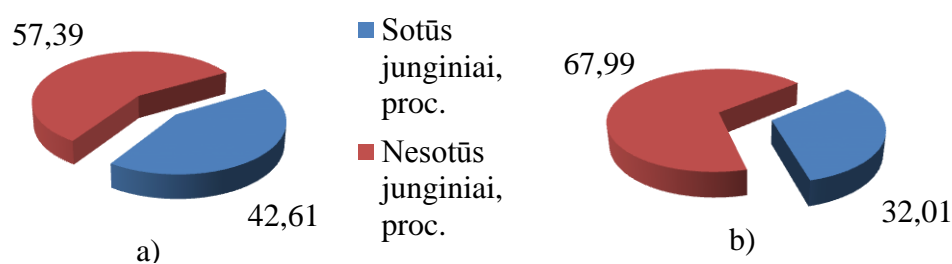
Norint tarpusavyje palyginti gautas pirolizės alyvas, buvo atliekama dujų chromatografija su masių spektrometru, kurio metu buvo identifikuoti visi galimi junginiai esantys pirolizės alyvose. Kiekviena alyva buvo praskiesta 50 kartų naudojant tirpiklį – heksaną. Tačiau dėl sunkaus dumblių pirolizės alyvos maišymosi su heksanu buvo atliekamas tyrimas - su etilacetatu. Duomenys pateikti 1 – 8 priede.

Tiek PP, tiek PP su reagentu pirolizės alyvoje buvo aptikta po 50 junginių. 1 - 2 priedo lentelėje pateikti PP pirolizės alyvos duomenys. Junginiai, kurie sudaro procentinį kiekį iki 1 proc. yra 22, iš jų 15 – alkanų, 6 – alkenų, 1 – dienai. Junginių, sudarančių daugiau nei 1 proc. yra 28, iš jų 14 alkanų, 10 – alkenų, 4 – dienai. Remiantis gautais rezultatais (19 pav. a) apskaičiuota, kad didžiąją dalį 57,39 proc. sudaro nesotieji junginiai, o 42,61 proc. sudaro sotūs junginiai.

Nagrinėjant gautus rezultatus buvo pastebėta, kad didelį procentą susidariusių junginių yra necikliniai angliavandeniliai (18 pav. a). Cikliniai junginiai sudarė – 13,00 proc., o necikliniai – 87,00 proc. Dauguma ciklinių junginių yra ciklopentanai, cikloheksanai ir ciklooktanai turintys metilo, etilo ir butilo grupių cikle.



18 pav. Ciklinių ir neciklinių junginių kiekis, proc. a) PP, b) PP + 1 proc.



19 pav. Sočių ir nesočių junginių kiekis, proc. a) PP, b) PP + 1 proc.

Analizuojant PP + 1 proc. alyvos duomenis (3 – 4 priedas), matome, kad junginių susidariusių iki 1 proc. yra 4 mažiau, iš jų 7 – alkanų, 10 – alkenų, 1 – dienas. O junginių, susidarančių daugiau nei 1 proc. yra 32, kur 14 – alkanų, 14 – alkenų ir 4 – dienas. Matome skirtumą, kad PP pirolizės alyvoje su naudotu reagentu susidaro 10,6 proc. daugiau nesočiųjų junginių (19 pav. b.) bei 1,75 proc. mažiau ciklinių junginių (18 pav. b.). Svarbu pabrėžti tai, kad junginyje esantys nesotūs junginiai mažina alyvos stabilumą.

Taip pat buvo nustatyta, kad į PP alyvą įeina junginiai, kurie turi nuo 10 iki 26 anglies (C) atomų molekulėse. Alyvoje didžiausią dalį junginių sudaro 12 anglies atomų turinčios molekulės – 40,56 proc. Lyginant su PP + 1 proc. alyvą, matome, kad junginiai turi nuo 8 iki 26 anglies atomų molekulėse. Daugiausia junginių taip pat sudaro 12 anglies atomų turinčios molekulės – 38,45 proc.

7 lentelė. Procentinis kiekis junginių su vienodu anglies atomų skaičiumi: PP, PP + 1 proc. pirolizės alyvose

C atomų skaičius	PP alyva		PP + 1 proc. alyva		
	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.	C atomų skaičius	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.
10	3	2,25	8	1	0,44
11	4	5,05	9	1	0,45

12	13	40,56	10	1	0,64
13	4	12,49	11	6	6,06
14	2	1,43	12	11	38,45
16	7	9,21	13	4	11,78
18	8	14,65	14	3	5,47
20	5	9,80	15	2	2,08
23	1	1,48	16	8	13,53
26	3	3,08	17	2	1,60
			18	3	6,15
			20	6	11,23
			23	1	1,12
			26	1	1,00

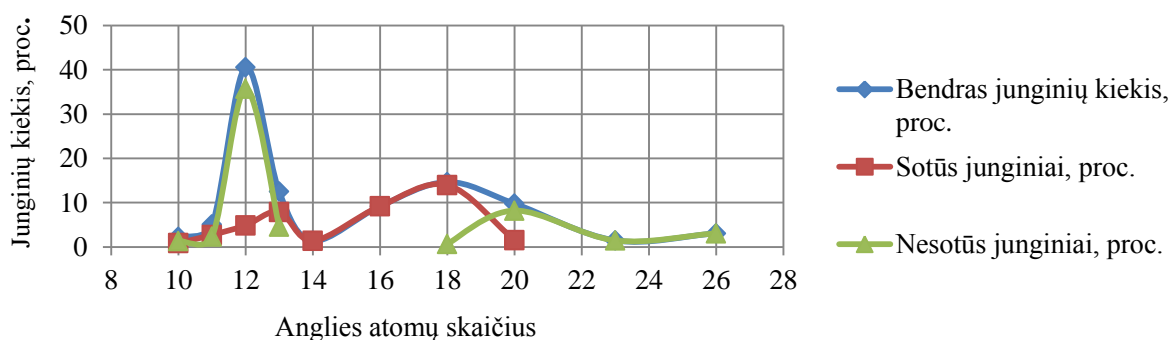
(7 lentelės tęsinys)

Analizuojant 7 lentelę galime nustatyti frakcijų kiekį procentais pagal junginių atomų skaičių, junginiai turintys $C_5 - C_{12}$ anglies atomų yra benzininiai junginiai, $C_{13} - C_{20}$ dyzeliniai, o junginiai turintys daugiau nei 20 anglies atomų yra sunkiosios alyvos (M. Syamsiro et al., 2014).

Taigi, matome, kad PP pirolizės alyvoje yra 20 junginių turinčių $C_{10} - C_{12}$ anglies atomų, kurie sudaro 47,86 proc. (benzininiai junginiai), 47,58 proc. sudaro junginiai turintys $C_{13} - C_{20}$ anglies atomų, kurie yra dyzeliniai junginiai, o 4,56 proc. sudaro sunkioji alyva, kur anglies kiekis didesnis nei C_{20} .

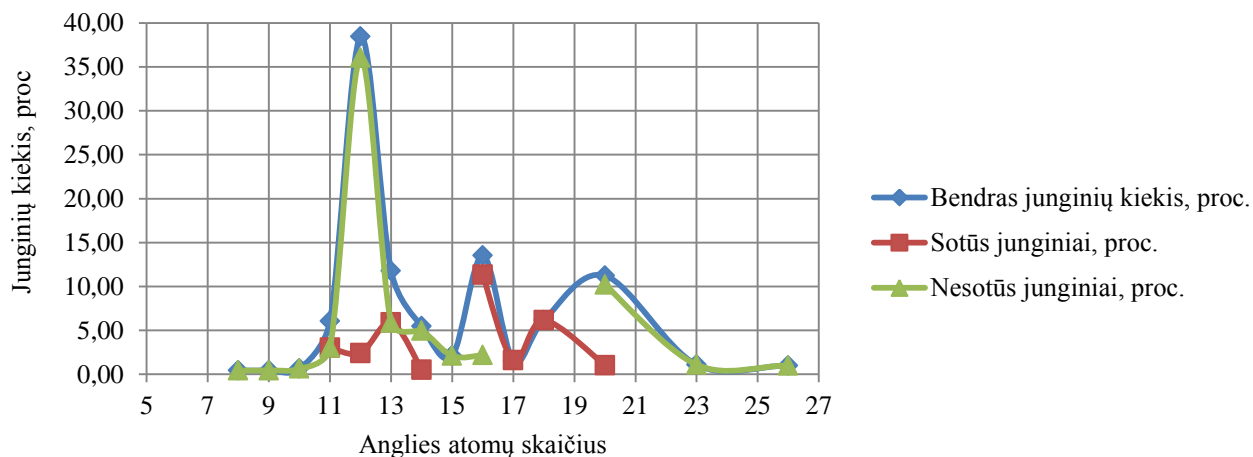
Nagrinėjant PP su priedu alyvos rezultatus, matome, kad susidaro keli lengvesni junginiai, bet benzininių junginių kiekis išlieka toks pat, procentiškai sudaro 46,04 proc., tačiau dyzelinių junginių susidaro daugiau 51,06 proc., sunkiųjų alyvų lieka 2,12 proc.

Junginiai su vienodu anglies atomų skaičiumi buvo išanalizuoti ir suskirstyti į sočius ir nesotūs junginius. 20 paveiksle matyti, kad PP pirolizės alyvos sudėtyje vyrauja alkenai – esant anglies atomų skaičiui 12 ir 20. Nustatyta, kad 12 anglies atomus turi net 13 junginių. Daugiausiai alkanų (sočiųjų junginių) sudarė junginiai turintys 18 anglies atomų molekulėse, kurie sudarė 13,97 proc.



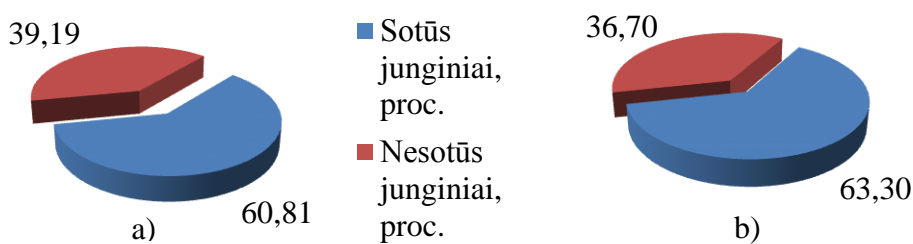
20 pav. PP pirolizės alyvos junginių kiekis procentais ir jų anglies atomų skaičius

Analizuojant PP + 1 proc. duomenis (21 pav.), matome, kad daugiausiai alkanų sudarė junginiai turintys 16 anglies atomų molekulėse, kurie sudarė 11,34 proc., o nesočiųjų junginių kiekis išlieka panašus.



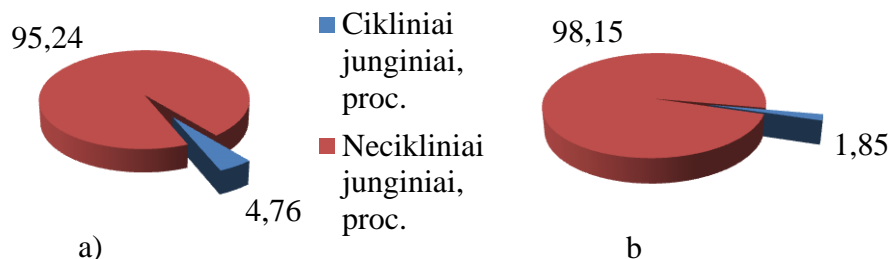
21 pav. PP + 1 proc. pirolizės alyvos junginių kiekis procentais ir jų anglies atomų skaičius

HDPE ir HDPE su reagentu alyvose taip pat buvo nustatyta po 50 junginių (duomenys pateikti 5 - 8 priede), produkto kokybei poveikį turintys junginiai yra alkanai ir alkenai. Junginiai nustatyti HDPE alyvoje: junginiai, kurių kiekis nesiekia 1 proc. yra 19. Iš jų 5 – alkanai, 8 – alkenai, 6 – dienai. O junginių, sudarančių 1 ir daugiau procentų yra 31 (18 – alkanų, 13 – alkenų).



22 pav. Sočių ir nesočiųjų junginių kiekis, proc. a) HDPE, b) HDPE + 1 proc.

Lyginant su HDPE + reagentas alyvą, matomas nedidelis skirtumas: iki 1 proc. aptikta 20 junginių iš jų 8 – alkanai, 11 – alkenų ir 1 - dienas. O daugiau nei 1 proc. sudaro 30 junginių (18 – alkanų, 12 – alkenų). Gautais rezultatais apskaičiuota, kad didžiąją dalį HDPE alyvos sudaro sotieji junginiai, kurių yra 60,81 proc. (22 pav. a.), o HDPE su priedu alyvą sudaro - 63,30 proc. sočiųjų junginių (22 pav. b.).



23 pav. Ciklinių ir neciklinių junginių kiekis, proc. a) HDPE, b) HDPE + 1 proc.

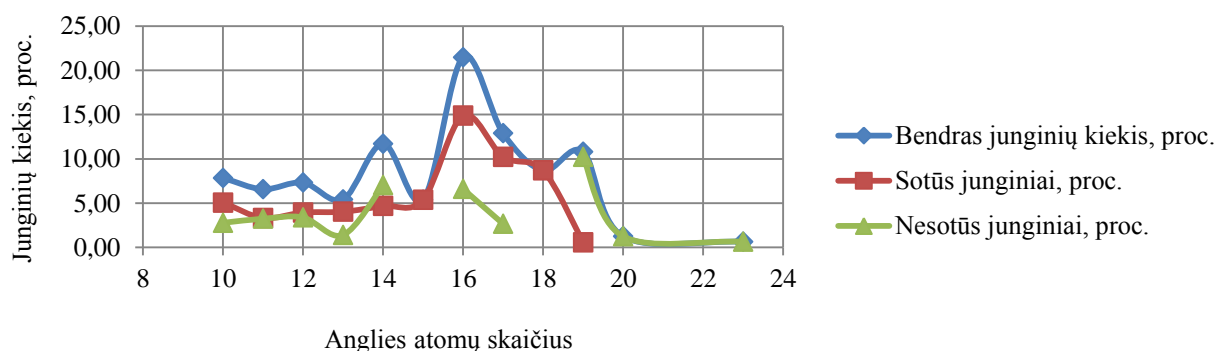
Pagal gautus duomenis (23 pav.) HDPE plastiko alyvoje susidaro nuo 95,24 iki 98,15 proc. neciklinių junginių. Kitaip tariant HDPE alyvą sudaro anglies atomai susijungę dvigubomis arba viengubomis jungtimis į tiesias arba šakotas grandines.

8 lentelė. Procentinis kiekis junginių su vienodu anglies atomų skaičiumi: HDPE, HDPE + 1 proc. pirolizės alyvose

HDPE alyva			HDPE + 1 proc. alyva		
C atomų skaičius	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.	C atomų skaičius	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.
10	4	7,84	9	1	2,53
11	3	6,57	10	3	3,73
12	3	7,32	11	4	10,67
13	4	5,43	12	3	8,07
14	5	11,71	13	6	9,36
15	3	5,39	14	3	4,21
16	7	21,48	15	3	9,20
17	6	12,89	16	6	15,09
18	2	8,69	18	4	13,15
19	9	10,79	19	6	9,49
20	3	1,25	20	3	5,13
23	1	0,64	21	1	2,68
			23	1	0,38
			24	1	0,50
			26	1	0,78
			28	4	5,03

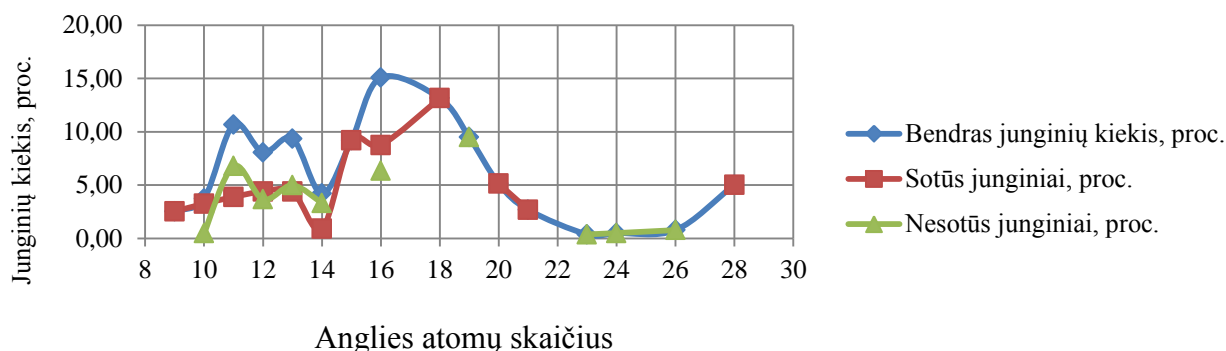
Analizuojant 8 lentelės duomenis, matome, kad HDPE alyvą sudaro 10 junginių turinčių C_{10} – C_{12} anglies atomų, kurie atitinka 21,73 proc. (benzininiai junginiai), o 39 junginiai turi C_{13} – C_{20} anglies atomų, kurie sudaro 77,63 proc. (dyzelininiai junginiai), sunkiajai alyvai lieka 0,64 proc. Analizuojant alyvos rezultatus su priedu taip pat pastebime įvairesnį kiekį junginių, iš kurių benzininių junginių sudaro 16,93 proc., dyzelininių – 65,63 proc., sunkiųjų alyvų – 9,37 proc.

Taip pat buvo nustatyta, kad HDPE alyvą sudaro junginiai turintys nuo 10 iki 23 anglies atomų, daugiausiai yra 16 anglies atomų turinčių junginių, kurių procentinis kiekis 21,48; 17 anglies atomų – 12,89 proc., 14 anglies atomų 11,71 proc.



24 pav. HDPE pirolizės alyvos junginių kiekis procentais ir jų anglies atomų skaičius

Išanalizavus HDPE + reagentas alyvą, matome, kad susidaro daugiau anglies atomų turinčių junginių (nuo 9 iki 28 anglies atomų). Kaip ir HDPE didžiausią kiekį junginių sudaro turintys 16 anglies atomų – 15,09 proc., 18 anglies atomų – 13,15 proc., 11 anglies atomų – 10,67 proc.



25 pav. HDPE + 1 proc. pirolizės alyvos junginių kiekis procentais ir jų anglies atomų skaičius

GC/MS analizė tai pat buvo atlikta dumblių pirolizės alyvai. Dėl didelės dumblių įvairovės, kurie savo sudėtyje turi skirtingus lipidų, baltymų bei angliavandenių kiekius, GC – MS analizių rezultatai gali skirtis, nes termiškai suyra skirtingai (Aklin et al, 2014). 9 lentelėje yra pateikti visi junginiai, kurie buvo aptikti dumblių pirolizės alyvoje.

9 lentelė. Junginiai aptikti dumblių pirolizės alyvoje

Piko Nr.	Junginys	Laikas	Junginio kiekis, proc.	C atomų skaičius
1	2-Metil-2-Ciklopenten-1-one	3,125	4,37	6
2	1-(2-furanil)-Etanonas	3,176	9,80	6
3	3,5-Dimetil-pyridinas	3,395	1,09	7

4	2,5-Dimetil-pyridinas	3,420	0,93	7
5	5-Metil-2-Furanonas	3,472	1,33	5
6	2,2-Dimetilbutanas	3,562	4,03	6
7	3,3-Dimetiloxetanas	3,663	1,26	5
8	1-(acetiloxo)-2-Butanonas	3,697	3,17	6
9	1-(acetiloxo)-2-Butanonas	3,734	3,21	6
10	5-metilfurfural	3,779	15,09	6
11	3-metil-2-ciklopenten-1-one	3,813	4,00	6
12	Pentanoic acid, 4-oxo-,metil esteris	4,033	1,86	6
13	Fenolis	4,099	12,41	6
14	2,5-dihydro-3,5-dimethyl-2-Furanone	4,228	2,30	6
15	Tetrahydro-2-Furanmethanol	4,297	2,48	5
16	6-Hydroxy-2-pyridinecarboxylic acid	4,499	0,92	6
17	1,2-Cikloheksadione	4,622	5,07	6
18	2-methoxy, Fenolis	4,715	1,35	7
19	2,3-Dimetil-2-Ciklopenten-1-one	4,752	1,94	7
20	4-metil-6-Heptan-3-one	4,878	1,75	8
21	2-metil - Fenolis	5,089	0,65	7
22	3-metil-Fenolis	5,405	3,64	7
23	4-methoxy, Fenolis	5,505	5,54	7
24	2-metil - Fenolis	5,733	1,98	7
25	4-Pyridinol	5,850	4,30	5
26	1,2,3-trimetil-cikloheksanas	5,950	0,79	9
27	2-Methoxybenzyl alcohol	6,982	0,81	8
28	3-Butene-1,2-diol, 1-(2-furanyl)-3-methyl	7,726	0,76	9
29	5-Hydroxycyclooct-3-ene-1,2-dione	7,926	1,70	8
30	7-Nonenamida	19,867	1,47	9

(9 lentelės tęsinys)

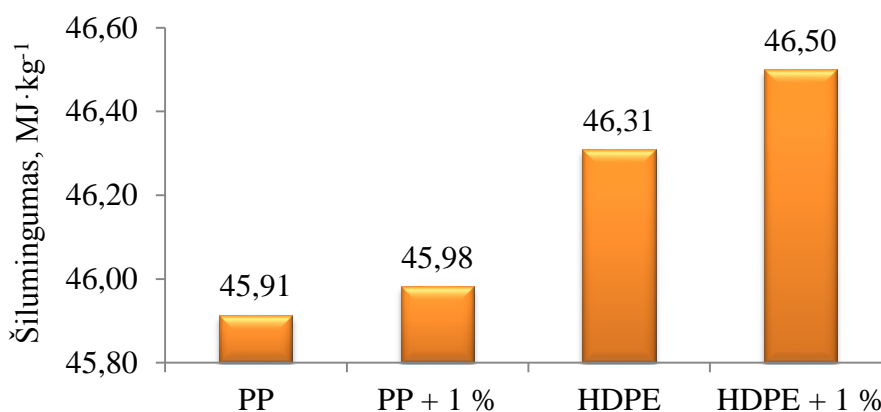
GC/MS analizės metu nustatyta, kad dumblių pirolizės alyvoje yra tokių junginių kaip: ketonų, alkanų, alkoholių, rūgščių, fenolių. Junginiai yra kompleksiniai, daugiausiai iš jų yra aromatinių ir heterociklinių junginių, kurie savo sudėtyje turi kitos rūšies atomų, kaip: azotas, deguonis, siera. Dumblių pirolizės alyvoje heterocikliniai junginiai užima didžiausią kiekį - 52,94 proc. Galima manyti, kad dėl dumbliuose esančio chlorofilo gaunamas didelis kiekis heterociklinių junginių. Svarbu pabrėžti, kad alyvoje esantys fenolio junginiai, kurių yra 25,57 proc., pasižymi antioksidacinėmis savybėmis, kurie didina oksidacinį stabilumą.

3.2.2 Pirolizės alyvų fizikinės cheminės savybės

Pirolizės alyvų šilumingumo rezultatai

Šilumingumas yra svarbus kuro rodiklis, kuris parodo kiek energijos išsiskiria jam sudegus 1 kg medžiagos. Ši charakteristika priklauso nuo kuro sudėties. Rezultatuose pateikiama viršutinė kuro šilumingumo reikšmė.

Atlikus pirolizės alyvų šilumingumo nustatymus gauti šie rezultatai (pateikta 26 pav.): HDPE alyva su reagentu pasižymi aukšta šilumine verte, kuri siekia $46,50 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, be reagento šiluminė vertė krenta $0,19 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tuo tarpu dumblių pirolizės alyvos šilumingumas gautas du kartus mažesnis – $23,45 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. PP pirolizės alyvos gautas šilumingumas – $45,91 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, naudojamas reagentas taip pat pakelia šilumingumo vertę. Dėl plastiko sudėties, kuris yra turtingas anglimi, gaunamas didesnis šilumingumas nei dumblių, nes dumblių sudėtyje yra deguonies, vandens bei mineralinių priemaišų, dėl kurių gaunama dvigubai mažesnė šiluminė vertė.



26 pav. Pirolizės alyvų šilumingumo rezultatai

Lyginant gautus rezultatus su Sharuddin et al, 2017 pateiktais duomenimis, matome, kad šilumingumo rodikliai yra mažesni: PP pirolizės alyvos $40,80 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, o HDPE – $40,50 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Plastikų pirolizės alyvos buvo gautos naudojant horizontalų plieninį reaktorių, kurio temperatūros kėlimo greitis $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, o viso proceso trukmė 30 min.

Pirolizės alyvų oksidacinio stabilumo rezultatai

Dar vienas degalus charakterizuojantis rodiklis yra oksidacinis stabilumas, kuris nusako, kiek ilgai degalai, veikiami įvairių aplinkos veiksnių, gali išlikti nepakitę. Išmatuotos plastikų pirolizės alyvų oksidacinio stabilumo vertės pateiktos 10 lentelėje. Kuo oksidacinio stabilumo reikšmė yra mažesnė, tuo degalai greičiau oksiduosis. Cheminės medžiagos turinčios sudėtyje aromatinių junginių didina oksidacinį stabilumą. Oksidacinis stabilumas buvo nustatomas naudojant *PetroOxy* prietaisą.

10 lentelė. Plastikų pirolizės alyvų oksidacinio stabilumo rezultatai

	Alyva				Dumbliai
	PP	PP + 1 proc.	HDPE	HDPE + 1 proc.	
Oksidacinis stabilumas, min	9,61	7,21	5,65	6,85	131,60

Iš gautų tyrimo rezultatų matome, kad naudotas reagentas (2-etilheksil nitratas) mažina oksidacinio stabilumo laiką grynoje PP alyvoje. Polipropileno pirolizės alyvos oksidacinis stabilumas 9,61 min, alyvos su reagentu oksidacinis stabilumas 25 proc. mažesnis.

Visoms pirolizės alyvoms taip pat nustatyti tokie rodikliai, kaip tankis, klampis, pelenų kiekis, stingimo temperatūra (rezultatai pateikti 11 lentelėje). Be to papildomai nustatytos benzininės ir dyzelinės frakcijos procentais.

11 lentelė. Pirolizės alyvų savybės

Alyvos	Tankis, kg/m ³	Kinematinė klampa, mm ² /s	Stingimo temperatūra, °C	Pelenų kiekis, proc.	Šilumingumas, MJ·kg ⁻¹	Oksidacinis stabilumas, min
Makrodumbliai	1002	1,378	-2	4,0162	23,45	131,60
PP	782	1,715	-10	0,0059	45,91	9,61
PP + 1 %	770	1,763	-15	0,0057	45,98	7,21
HDPE	802	2,304	11	0,0075	46,31	5,65
HDPE + 1%	777	1,936	-1	0,0061	46,50	6,85

Pirolizės alyvų tankis. Tankis yra svarbi degalų charakteristika. Pagal jį galima spręsti apie degalų cheminę ir frakcinę sudėtį, klampį ir šilumingumą, dėl netinkamo degalų tankio mažėja variklio galia ir didėja kuro sąnaudos. Kuo tankis yra didesnis, tuo degalų yra sunaudojama mažiau nuvažiuojant tą patį atstumą.

Išanalizavus gautus duomenis matome, kad gryną makrodumblių pirolizės alyvos tankis yra didžiausias (1002 kg/cm³), o lyginant su plastikų alyvomis - gauti tankiai mažesni 20 – 23 proc. už dumblių alyvą. Taip pat yra matomas skirtumas tarp alyvų, kuriose panaudotas reagentas, PP su reagentu alyvos tankis mažesnis 1,5 proc., o HDPE su reagentu – mažesnis 3,1 proc. lyginant su grynomis plastikų alyvomis.

Pirolizės alyvų klampis. Tai dydis, apibūdinantis skysčio vidinės trinties savybes. Alyvos būna klampesnės dėl didesnio anglies kiekio junginiuose. Kaip jau analizavome dumblių pirolizės alyvą sudaro junginiai turintys C₅ – C₉ anglies atomus, todėl dumblių alyvos klampis yra mažiausias (1,378 mm².s⁻¹). PP ir PP + 1 proc. alyvų klampis beveik vienodas: 1,715 – 1,763 mm².s⁻¹, o žvelgiant į HDPE alyvą matomas didesnis skirtumas, HDPE + 1 proc. alyvos klampis 16 proc. mažesnis nei grynos alyvos.

Pirolizės alyvų stingimo temperatūra. Stingimo temperatūra – tai rodiklis ribiniam naftos produktų takumui žemoje temperatūroje apibūdinti. Alyvos dažniausiai turi nedidelę stingimo temperatūrą, dėl pirolizės alyvos cheminės sudėties. Stingimo temperatūra priklauso nuo parafino (alkanų) kiekio medžiagoje, žemėjant temperatūrai parafinų kristalų skaičius ir plotas didėja, tarpusavyje kristalai pradeda sudaryti struktūrines gardeles, dėl kurių takumas pradeda laipsniškai blogėti (Sokoloskij et al, 2012). Žvelgiant į gautus rezultatus mažiausią stingimo temperatūrą turi HDPE plastikas net 11 °C, tačiau su reagentu matomas didelis skirtumas – stingimo temperatūra nukrenta iki -1 °C. Dumblių pirolizės alyva taip pat nepasižymi didelia stingimo temperatūra tik -2 °C. Didžiausia stingimo temperatūra gauta PP plastiko alyvai su naudotu reagentu -15 °C, be reagento gauta 5 °C mažesnė stingimo temperatūra.

Pirolizės alyvų pelenų kiekis. Iš 12 lentelės matyti, kad naudojant reagentą tiek su PP ir HDPE pelenų kiekis yra gaunamas mažesnis. Apibendrinant, plastikų alyvoje yra labai mažas pelenų kiekis, kuris neviršija 0,01 proc. Priešingai nei plastikai, dumbliai turi didelį kiekį neorganinių medžiagų, kurie nesudega ir virsta pelenais. Pelenų kiekis dumblių alyvoje siekia net 4,02 procentus.

Siekiant paanalizuoti ir palyginti gautus rezultatus buvo pasirinkti keli moksliniai straipsniai, kurie pateikti 12 lentelėje.

12 lentelė. Rezultatų lyginimas su kitų autorių darbais

Autoriai	Alyvos	Tankis, kg/m ³	Kinematinė klampa, mm ² /s	Stingimo temperatūra, °C	Pelenų kiekis, proc.	Šilumingumas, MJ·kg ⁻¹
Mūsų darbo rezultatai	PP	782	1,715	-10	0,0059	45,91
	HDPE	802	2,304	11	0,0075	46,31
Sharuddin et al,	PP	860	4,09	-9	0,00	40,80

2017	HDPE	890	5,08	-5	0,00	40,50
Singh et al, 2020	PP	730	1,86 (50°C)	-19	<0,02	43,30
	HDPE	761	1,72 (50°C)	18	<0,03	43,20
Syamsiro et al, 2014	HDPE	799	2,319	27	-	42,82
Charusini et al, 2018	Makrodumbliai	1009	4,13	-	0,68	-

(12 lentelės tęsinys)

Lyginant mūsų darbo rezultatus su kitų autorių eksperimentų rezultatais pastebime, kad Syamsiro et al, 2014, HDPE pirolizės alyvos rezultatai tiek tankio, tiek kinematinės klampos sutampa, o šilumingumas 7,53 proc. mažesnis nei mūsų HDPE alyvos. Lyginant stingimo temperatūros rezultatus matome, kad tarp rezultatų yra 16 °C skirtumas. Kaip jau minėta, stingimo temperatūra priklauso nuo parafinų kiekio. Syamsiro eksperimento metu naudojo dviejų etapų vienkartinės įkrovos reaktorių, aukščiausia pasiekta temperatūra 450 °C. Be to buvo naudotas katalizatorius (6 masės procentai) Si₂O/Al₂O, kuris sumažino alyvos išeią, bet padidino garų išeią.

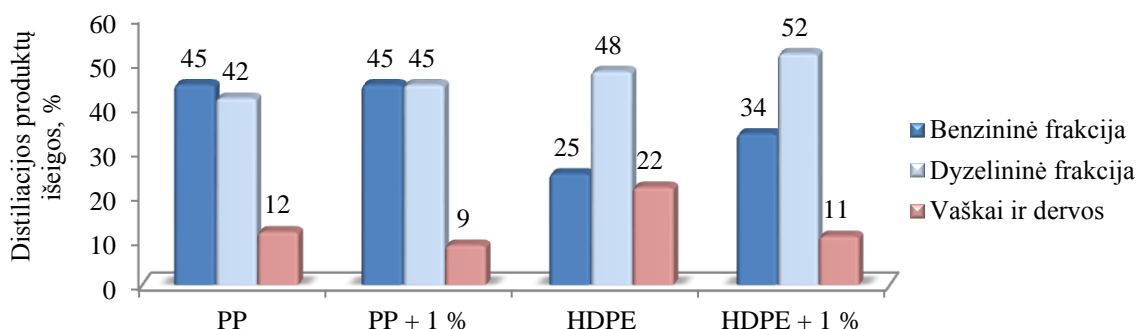
Sharuddin et al, eksperimento metu naudojo plieninį horizontalų reaktorių, temperatūros kėlimo greitis 20 °C/min, o proceso laikas neviršėjo 30 min. Lyginant PP ir HDPE pirolizės alyvų gautus rezultatus matome, kad mūsų gauti rezultatai yra mažesni: tankio PP - 9,1 proc., HDPE – 9,9 proc., kinematinės klampos PP – 41,9 proc., HDPE - 45,4 proc. Stingimo temperatūra tarp HDPE alyvų skiriasi 16 laipsnių, todėl iškyla klausimas, kaip autoriui pavyksta gauti HDPE pirolizės alyvai -5 °C stingimo temperatūrą, kai tuo tarpu naudojant tas pačias sąlygas PP stingimo temperatūra skiriasi tik 1 laipsniu. Negalima atmesti to, kad rezultatai gali skirtis nuo medžiagos sudėties, dalelių dydžio ar priemaišų.

Singh et al, 2020, autorius naudojo pusiau periodinio veikimo cilindrinį reaktorių, kurio talpa 1 litras, be to reaktoriuje įmontuotas inertinių dujų padavimas. Inertinės dujos naudotos tam, kad sukurtų inertinę terpę reaktoriaus viduje. Pirolizės procesas vyko nuo 60 iki 90 min, o pasiekus 500 °C temperatūrą procesas buvo sustabdytas. Lyginant su šio autoriaus rezultatais, matome, kad mūsų tankio rezultatai yra didesni PP – 6,6 proc., HDPE - 5,1 proc. PP stingimo temperatūra aukštesnė 4 laipsniais, o HDPE žemesnė 7 laipsniais, šilumingumo rezultatai panašūs.

Lyginant dumblių alyvos rezultatus su Charusini duomenimis, (Charusini darbe buvo naudotas pirolizės reaktorius su azoto dujomis, procese pasiekta 500 °C temperatūra), matome, kad dumblių pirolizės alyvos tankio rezultatas yra panašus, mūsų klampio rezultatas mažesnis 66,6 proc., o peleningumo rezultatas skiriasi net 83 proc. Abejais atvejais pirolizės proceso metu buvo naudoti makrodumbliai, taigi, pelenų kiekis galėjo skirtis dėl skirtingos dumblių rūšies, aplinkos ar rinkimo vietos.

3.2.3 Pirolizės alyvų frakcionavimo rezultatai

Atmosferinė distiliacija yra vienas iš dažniausiai taikomų fizikinių pirolizės alyvų apdorojimo būdų, kai alyva yra išskirstoma į skirtingą virimo temperatūrą turinčius komponentus – frakcijas. Atliekant plastikų atmosferinę distiliaciją, buvo surenkamos benzininės (iki 180 °C) ir dyzelinės (180 – 320 °C) frakcijos. Distiliacija virš 320 °C nebuvo vykdoma, o neišdistiliavęs likutis – vaškai ir dervos. Plastikų pirolizės alyvų frakcinė sudėtis pateikta 27 paveiksle. Dumblių alyvai nebuvo atliekama atmosferinė distiliacija, nes nesidistiliuoja.



27 pav. Pirolizės alyvų atmosferinė distiliacija

Lyginant distiliatų santykį didžiausias skirtumas pastebimas vykdant HDPE distiliaciją: išdistiliavus HDPE + reagentas alyvą buvo gautos abiejų frakcijų didesnės išeigos (9 proc. daugiau benzininės frakcijos bei 4 proc. didesnė dyzelinė frakcija nei HDPE be reagento). Lyginant rezultatus tarp PP alyvų skiriasi tik dyzelinės frakcijos išeiga – 3 proc. didesnė su naudojamu reagentu. Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad išdistiliavus HDPE alyvą yra gaunamas didesnis likutis nei PP alyvos (skiriasi 10 proc.) be to naudojamas reagentas sumažina gaunamą distiliato likutį (vaškai ir dervos), tarp PP ir PP + 1 % skirtumas 3 proc.; tarp HDPE ir HDPE + 1 % skirtumas net 11 proc. Distiliacijos rezultatai parodė, kad HDPE pirolizės alyvoje yra daugiau dyzelinės frakcijos, tai reiškia, kad HDPE alyvoje yra daugiau junginių turinčių C₁₂ – C₂₀ anglies atomų, kurių virimo temperatūra didesnė nei 180 °C. PP pirolizės alyvos frakcijos pasiskirstė tolygiai: naudojant

reagentą tiek benzininės, tiek dyzelininės frakcijos susidarė vienodas kiekis (45 proc.), o be reagento 3 proc. mažiau dyzelino.

Lyginant gautas frakcijų išeigas su chromatografiniais duomenimis pastebime, kad tarp rezultatų yra panašumų. Polipropileno chromatografiniai rezultatai rodo, kad alyvoje esantys benzininiai ir dyzelininiai junginiai atitinkamai sudaro 47,86 % ir 47,58 %, o su reagentu 46,01 % ir 51,06 %. PP pirolizės alyvos atmosferinės distiliacijos rezultatai taip pat pasiskirsto tolygiai bet gauti rezultatai yra šiek tiek mažesni. Lyginant HDPE plastiko chromatografinius duomenis su distiliacijos frakcijų išeigomis, matome, kad benzininių junginių, pagal chromatografijos duomenis, susidaro mažesni kiekiai (be reagento benzininių junginių susidaro 21,73 %, su reagentu – 16,93 %), o dyzelininių junginių susidaro didesni kiekiai (be reagento – 77,63 %, su reagentu – 65,63 %).

Pirolizės alyvų distiliatų savybių tyrimai

Po kiekvienos pirolizės alyvos atmosferinės distiliacijos buvo surinktos benzininės ir dyzelininės frakcijos, joms buvo nustatytos tankio ir klampio rodikliai. Pagal tankį galima spręsti apie naftos produktų cheminę ir frakcinę sudėtį, naftos produkto rūšį. Gauti benzininės ir dyzelininės frakcijų tankių rezultatai pateikti 13 lentelėje.

13 lentelė. Pirolizės alyvų distiliatų tankio ir klampio rezultatai.

	PP		PP + 1 %		HDPE		HDPE + 1 %	
	Frakcijos							
	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė
Tankis, kg/m ³	731	806	729	802	744	792	742	791
Kinematinė klampa, mm ² ·s ⁻¹	0,741	4,074	0,735	4,069	0,978	2,744	0,972	2,743

Esminis skirtumas tarp gautų rezultatų tas, kad abiejų frakcijų tankis (su pridėtu reagentu) nežymiai mažėja.

Kitas nustatytas rodiklis yra klampis – tai rodiklis, įvertinantis skysčio vidaus trintį ir tai yra vienas iš pagrindinių alyvų ir degalų tekumą apibūdinančių rodiklių. Klampesni degalai geriau tepa, bet sunkiau praeina per valymo filtrus ir blogiau susimaišo su oru.

Plastikų benzininių frakcijų kinematinė klampa yra mažesnė, nei dyzelinių frakcijų, didžiausias skirtumas matomas tarp PP distiliatų – dyzelinė frakcija yra net 5,5 karto klampesnė už benzininę frakciją. O HDPE alyvos dyzelinė frakcija didesnė 2,8 kartus nei benzininė frakcija. Kadangi benzininių frakcijų klampis nėra reguliuojamas, todėl patartina stebėti dyzelinės frakcijos kinematinės klamos rezultatus.

3.3 Mišinių tyrimų rezultatai

Kadangi eksperimento metu buvo gautas nedidelis alyvų oksidacinis stabilumas, tai buvo bandyta padidinti oksidacinį stabilumą į alyvas įmaišant dumblių pirolizės alyvos. Tikimės, kad dumblių alyvoje esantis fenolis nesukniai padidins ar sulėtins oksidacijos procesus, kaip yra žinoma, fenoliniai junginiai pasižymi antioksidacinėmis savybėmis.

Iš viso buvo pagaminta 12 skirtingų mišinių: keturios pirolizės alyvos (PP, PP + 1 %, HDPE, HDPE + 1 %) buvo maišomos su dumblių pirolizės alyva skirtingais tūrio procentais (9/1; 8/2; 7/3). Mišiniams atlikti tyrimai: tankis, klampis, pelenų kiekis, stingimo temperatūra, atmosferinė distiliacija bei oksidacinis stabilumas, rezultatai pateikti 14 – 15 lentelėse.

3.3.1 Mišinių su polipropilenu tyrimo rezultatai

Analizuojant 14 lentelės rezultatus, matome dėsningumus: mišiniuose didinant dumblių santykį, nežymiai didėja tankis per 1 – 4 kg/m³. Taip pat pastebima, kad mišinių tankis, kuriuose buvo naudojamas 2-etilheksil nitratas gaunami mažesni rezultatai jie skiriasi 6 – 7 kg/m³.

Klampo rezultatai taip pat didėja, didinant dumblių kiekį mišiniuose, pavyzdžiui, pakeitus plastiko (PP + 1 %) ir dumblių tūrio santykį iš 9/1 į 7/3 klampo rezultatas padidėja 8,59 proc., o tai reiškia, kad alyva gaunama tirštesnė. Lyginant paprastą PP alyvą skirtumas tarp tų pačių santykių mažesnis – klampis padidėja 5,51 proc.

14 lentelė. PP ir PP + 1 % mišinių tyrimo rezultatai

Plastiko alyvos / dumblių alyvos santykis	PP			PP + 1 %		
	9/1	8/2	7/3	9/1	8/2	7/3
Tankis, kg/m ³	780	781	785	774	775	778
Kinematinė klampa, mm ² ·s ⁻¹	1,765	1,777	1,868	1,799	1,887	1,968

Stingimo temperatūra, °C	-10	-9	-9	-15	-14	-14
Pelenų kiekis, proc.	0,0201	0,0238	0,0280	0,0231	0,0239	0,0247
Oksidacinis stabilumas, min	13,75	16,23	18,92	8,33	8,51	9,20

(14 lentelės tęsinys)

Stingimo temperatūros rezultatai išlieka panašūs, keliant dumblių alyvos santykį mišinių stingimo temperatūra sumažėja tik 1 laipsniu.

Be abejo, pelenų kiekis mišiniuose taip pat didėja atitinkamai keliant dumblių santykį, nes makrodumbliai turi daugiau neorganinių junginių, kurie nesudegę virsta pelenais. Verta pastebėti tai, kad pelenų kiekis, naudojant reagentą bei keliant dumblių kiekį, kyla stabiliai 3,35 proc., 3,24 proc., o mišiniuose nenaudojant reagento pelenų kiekis padidėja 15,55 proc. ir 28,2 proc.

Analizuojant polipropileno alyvos mišinius su skirtingais dumblių tūrio santykiais, matome, kad didinant dumblių kiekį (9/1; 8/2; 7/3) oksidacinis stabilumas didėja: santykį padidinus nuo 9/1 iki 7/3 oksidacinis stabilumas padidėja 27,3 proc. O lyginant mišinius (9/1; 8/2; 7/3) su reagentu oksidacinis stabilumas taip pat didėja – pakeičiant tūrio santykį iš 9/1 į 7/3 padidėja 9,5 proc.

3.3.2 Mišinių su didelio tankio polietilenu tyrimų rezultatai

15 lentelėje matome mišinių su HDPE ir HDPE + 1 proc. tyrimo rezultatus. Pastebima, kad keliant dumblių santykį mišiniuose palaipsniui didėja tankio ir klampio rezultatai. Dumblių alyvos didinimas stingimo temperatūrai įtaka labai maža, didžiausiame santykyje takumo temperatūra sumažėja tik vienu laipsniu. Lyginant pelenų kiekį pastebime, kad mišiniams su priedu nustatyti mažesni pelenų kiekiai: 12,3 %, 14,1 %, 25,3 % mažesni nei mišiniuose be priedo.

15 lentelė. HDPE ir HDPE + 1 % mišinių tyrimo rezultatai

Plastiko / dumblių alyvos santykis	HDPE			HDPE + 1 %		
	9/1	8/2	7/3	9/1	8/2	7/3
Tankis, kg/m ³	803	804	810	780	782	784
Kinematinė	2,104	2,208	2,281	1,965	2,012	2,217

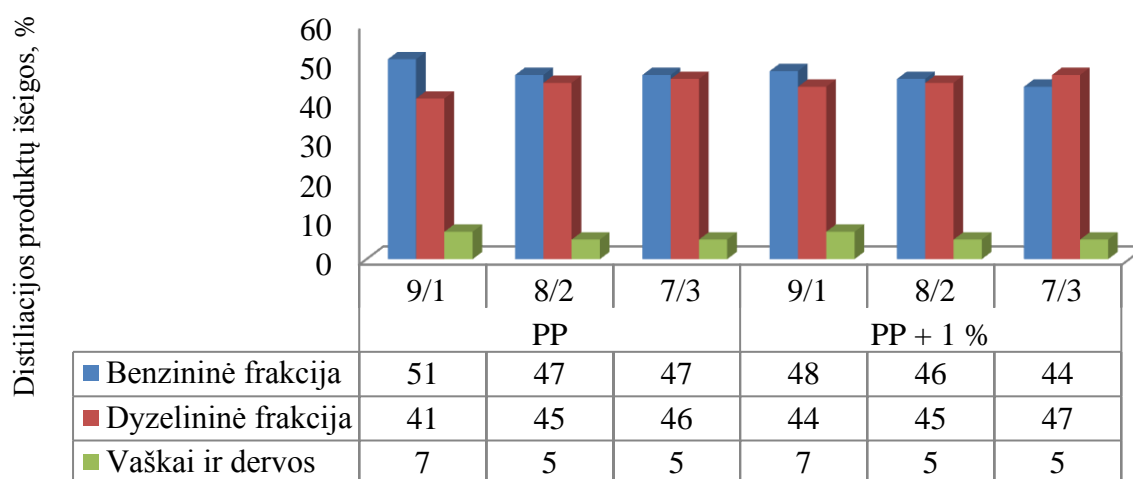
klampa, mm ² ·s ⁻¹						
Stingimo temperatūra, °C	10	10	9	-1	-1	-2
Pelenų kiekis, proc.	0,0244	0,0291	0,0340	0,0214	0,0250	0,0254
Oksidacinis stabilumas, min	7,23	8,89	11,61	6,51	6,85	7,41

(15 lentelės tęsinys)

Analizuojant didelio tankio polietileno alyvos mišinius su skirtingais dumblių tūrio santykiais, matome, kad didinant dumblių kiekį (9/1; 8/2; 7/3) oksidacinis stabilumas didėja: santykį padidinus nuo 9/1 iki 7/3 oksidacinis stabilumas padidėja 37,7 proc. O lyginant mišinius su reagentu pakeičiant santykį iš 9/1 į 7/3 stabilumas padidėja 12,1 proc., tačiau žiūrint į oksidacinio stabilumo laiką, mišiniai be reagento yra 22,9 – 36,2 proc. atsparesni oksidavimuisi.

3.3.3 Mišinių frakcionavimo rezultatai

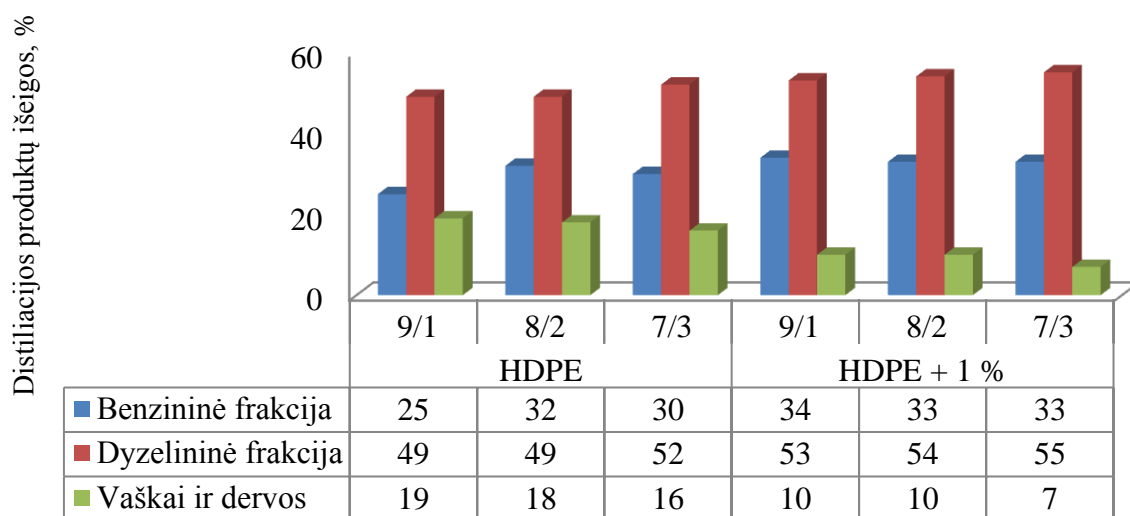
Atliekant mišinių atmosferinę distiliaciją buvo surenkamos benzininės (iki 180 °C) ir dyzelinės (180 – 320 °C) frakcijos. Distiliacija virš 320 °C temperatūros nebuvo vykdoma. Mišinių frakcinė sudėtis pateikta 28 - 29 paveiksluose.



28 pav. PP, PP + 1 % mišinių distiliacijos produktų išeigos

Analizuojant gautus mišinių distiliacijos rezultatus, matome, kad benzininės frakcijos išeiga mažėja nuo 1 iki 4 proc. didinant dumblių santykį mišiniuose, o dyzelinės frakcijos kiekis didėja nuo 2 iki 4 proc., analizuojant vaškų ir dervų grafą pastebime identišką kiekio mažėjimą. Taigi

gautam dėsningumui reagento kiekis poveikio nesukelia. Be to, pastebima, kad atmosferinės distiliacijos metu neišvengta nuostolių, nuostoliai siekia nuo 1 iki 4 proc.



29 pav. HDPE, HDPE + 1 % mišinių distiliacijos produktų išeigos

Išanalizavus mišinius su HDPE alyva pastebima, kad gaunamas didesnis kiekis dyzelininės frakcijos, naudojant reagentą kiekis padidėja nuo 3 iki 5 proc. Lyginant benzininės frakcijos rezultatus taip pat matome, kad reagentas išeigą padidina nuo 1 iki 9 proc. Lyginant vašků ir dervų kiekį matomas nemažas skirtumas: mišiniuose be reagento vašků ir dervų kiekis siekia iki 19 proc., o didinant dumblių kiekį dervų kiekis sumažėja nuo 1 iki 2 proc. Mišiniuose su naudojamu reagentu dervų kiekis siekė 10 proc. o didinat dumblių santykį – sumažėja 3 proc. Taigi galima manyti, kad 2-etilheksil nitrato naudojimas sumažina dervų kiekį atmosferinės distiliacijos metu.

Po atmosferinės distiliacijos buvo surinktos visos mišinių frakcijos. Iš viso buvo gautos 48 skirtingos frakcijos (24 – benzininės, 24 – dyzelininės). Siekiant gauti išsamius tyrimus, visoms mišinių frakcijoms buvo papildomai atlikti tankio ir klampio tyrimai, visi rezultatai pateikti 9 - 10 priede.

3.4 Rezultatų apibendrinimas

Plastikų pirolizės metu gautos keturios skirtingos pirolizės alyvos: PP, HDPE, PP + 1 proc., HDPE + 1 proc. Didžiausia skysto produkto išeiga (96,86 proc.) pasiekta vykdant HDPE su 2-etilheksil nitratu, kurio buvo įdėta 1 % nuo žaliavos masės. Buvo tikėtasi, kad naudojamas priedas padidins pirolizės alyvų oksidacinį stabilumą, bet mums nepavyko to įgyvendinti su PP plastikų, tačiau svarbu pabrėžti, kad pridėtas reagentas sumažino alyvų stingimo temperatūrą bei padidino šviesiųjų frakcijų išeigas. Siekiant išsamesnių tyrimo rezultatų minėtoms pirolizės alyvoms buvo atlikta GC – MS analizė, kurios metu išsiaiškinta, kad HDPE pirolizės alyvų sudėtyje yra daugiau sočiųjų junginių nei PP pirolizės alyvose.

Be to buvo atlikta makrodumblių pirolizė, kurios metu gauta 30,82 proc. didžiausia alyvos išeiga. GC – MS analizės metu nustatyta, kad dumblių alyvą sudaro kompleksiniai junginiai, daugiausiai iš jų aromatiniai ir heterocikliniai junginiai. Iš jų 25,57 proc. sudaro fenolio junginiai, kurie turėtų didinti oksidacinį stabilumą.

Vėliau buvo vykdoma PP, PP + 1 proc., HDPE, HDPE + 1 proc. pirolizės alyvų atmosferinė distiliacija, kurią atliekant alyvos buvo išskirstomos į skirtingą virimo temperatūrą turinčias frakcijas. Atmosferinės distiliacijos rezultatai parodė, kad PP alyvą sudaro 87 proc. šviesiųjų frakcijų, o su naudojamu reagentu susidarė 90 proc. šviesiųjų frakcijų, lyginant su HDPE alyva matoma didesnė reagento įtaka: be reagento šviesiųjų frakcijų susidarė 73 proc. iš kurių 25 proc. sudarė benzininė frakcija, o su reagentu buvo išgauta 86 proc. šviesiųjų junginių iš kurių benzininę frakciją sudarė 34 proc.

Siekiant pagerinti alyvų oksidacinį stabilumą buvo panaudota dumblių pirolizės alyva mišinių gamybai. Rezultatai parodė, kad didinant dumblių alyvos kiekį mišinuose be reagento oksidacinis stabilumas padidėja iki 37,7 proc., tačiau alyvose, gautose naudojant reagentą nepavyksta gauti aukštų oksidacinio stabilumo rezultatų.

Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad priedą (2 – etilheksil nitrata) vertėtų naudoti vykdant tik HDPE plastiko pirolizės procesą, nes eksperimento metu pavyko gauti didesnę išeigą bei žymiai skaidresnę alyvą. Taip pat ši alyva pasižymi šiomis savybėmis: 17,5 proc. didesniu oksidaciniu stabilumu, 12 °C žemesne stingimo temperatūra, bei 11 proc. didesniu šviesiųjų junginių kiekiu. Vykiant pirolizės procesą su PP plastikų (naudojant priedą) nepavyko gauti stabilesnės alyvos, bet alyva pasižymėjo didesne išeiga, mažesne stingimo temperatūra bei didesniu šviesiųjų junginių kiekiu.

O išanalizavus mišinių savybes, galima teigti, kad dėl gaunamo didesnio oksidacinio stabilumo dumblių alyvą vertėtų maišyti su plastikų pirolizės alyvomis gamintomis be priedo. HDPE alyvos stabilumas padidėjo iki 37,7 proc., o PP pastiko iki 27,3 proc.

IŠVADOS

1. Vykdamt plastikinių atliekų pirolizes nustatyta, kad visų alyvų išeigos viršijo 90 proc., didžiausia skysto produkto išeiga (97 proc.) pasiekta naudojant HDPE atliekas kartu su 2 – etilheksil nitrato priedu. Vykdamt dumblių pirolizės procesą gauta alyvos išeiga neviršijo 30 proc.
2. Plastikų pirolizės alyvos pasižymi dideliu šilumingumu (PP – 45,91 MJ/kg, PP + 1 % - 45,98 MJ/kg, HDPE – 46,31 MJ/kg, HDPE + 1 % – 46,50 MJ/kg). Nedidelis alyvų oksidacinis stabilumas (5,65 – 9,61 min), apsunkina alyvų pritaikymą degalų gamyboje. Mažą alyvų oksidacinį stabilumą lemia junginiai turintys dvigubąsias jungtis, kurių buvimą patvirtina GC/MS analizės rezultatai.
3. Dujų chromatografijos - masių spektrometrijos metodu nustatyta, kad plastikų alyvose nėra aromatinių junginių. Polipropileno alyvos didžiąją dalį sudaro junginiai turintys dvigubąsias jungtis (57 proc.), PP + 1 proc. (68 proc.), o HDPE alyvos didžiąją dalį sudaro sotūs junginiai (HDPE - 61 proc., HDPE + 1 proc. – 63 proc.). Kuo didesnis sočiųjų junginių kiekis alyvoje, tuo turėtų būti didesnis oksidacinis stabilumas.
4. Atlikus dumblių pirolizės alyvos GC/MS analizę, nustatyta, kad alyvą sudaro kompleksiniai junginiai, daugiausiai iš jų yra aromatiniai ir heterocikliniai, kurie savo sudėtyje turi kitų heteroatomų, kaip: deguonis, siera, azotas. Dumblių pirolizės alyvoje heterocikliniai junginiai sudarė didžiausią kiekį - 52,94 proc. Taip pat nustatyta, kad dumblių pirolizės alyvoje yra 25,57 % fenelio junginių, kurie turėtų didinti oksidacinį stabilumą.
5. Atlikus alyvų distiliaciją nustatyta, kad šviesiųjų frakcijų PP ir PP su reagentu pirolizės alyvoje sudaro 87 % ir 90 %, o vaškų ir dervų liekana atitinkamai 12 % ir 9 %. HDPE ir HDPE + 1 % alyvą sudaro 73 % ir 86 %, šviesiųjų frakcijų, 22 %, 11 % - dervų ir vaškų.
6. Įvertinus visų atliktų pirolizės alyvų tyrimo rezultatus galime teigti, kad 2 – etilheksil nitrato priedas naudojamas HDPE pirolizės metu padidino pirolizės alyvos išeigą. Alyva pasižymėjo 17,5 proc. didesniu oksidaciniu stabilumu, 12 °C žemesne stingimo temperatūra bei 11 proc. didesniu šviesųjų junginių kiekiu.
7. Nustatyta, kad mišiniai pagaminti iš makrodumblių pirolizės alyvos ir PP pirolizės alyvos pasižymi didesniu oksidaciniu stabilumu nei mišiniai su HDPE pirolizės alyva. Didžiausias oksidacinis stabilumas – 18,92 min – nustatytas mišiniui, kur PP ir dumblių alyvos tūrio santykis yra 7 / 3.
8. Įvertinus visų atliktų mišinių tyrimo rezultatus, rekomenduojama, dumblių pirolizės alyvą maišyti su plastikų pirolizės alyvomis, kurios yra gaminamos be priedo, nes mišiniai (plastiko pirolizės alyva / dumblių pirolizės alyva) 7/3 tūrio santykiu pasižymėjo didesniu oksidaciniu stabilumu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

7 – types of plastics characteristics and uses. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 10 d.]. Prieiga per internetą: <<https://lt.solbrillersalg.com/11542-the-7-types-of-plastics-characteristics-and-uses>>.

7 plastikų tipai, charakteristikos ir naudojimo būdai. . [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 10 d.]. Prieiga per internetą: < <https://lt.solbrillersalg.com/11542-the-7-types-of-plastics-characteristics-and-uses>>;

Ahamed, T. S.; Anto, S. et al. 2020. Upgrading of bio-oil from thermochemical conversion of various biomass – Mechanism, challenges and opportunities. Fuel 287, 12 p.

Akalin, M. K.; Karagoz, S. 2014. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. Trends in Analytical Chemistry (61) 11-16.

Barkauskas, V. J.; Miknius, L. 2012. Antrinis naftos perdirbimas. Kuro gamyba, Vytauto Didžiojo universitetas, 138 psl.

Biomass technology group. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 16 d.]. Prieiga per internetą: <<https://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>>.

Brindhadevi, K.; Anto, S. et al. 2020. Effect of reaction temperature on the conversion of algal biomass to bio-oil and biochar through pyrolysis and hydrothermal liquefaction. Fuel (285) 8 p.

Charusiri, W. 2018. Bio – Oil Production from the Pyrolysis of Blue – Green Algae for Sustainability Alternative Fuels. Srinakharinwirot University, Thailand, 13 p.

Chomba E. M. 2018. Pyrolysis of waste plastics into chemicals as an alternative to landfilling or incineration. Stellenbosh University, 159 p.

Debiagi, P. E. A.; Trinchera, M. et al. 2017. Algae characterization and multistep pyrolysis mechanism. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (128) 423 – 436.

Demirbas, M. F. 2011. Biofuels from algae for sustainable development. Applied Energy (88) 3473 – 3480.

Different plastic polymer types. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 20 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.ryedale.gov.uk/attachments/article/690/Different_plastic_polymer_types.pdf>.

Different types of plastics and their classification. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 16 d.]. Prieiga per internetą: < https://www.ryedale.gov.uk/attachments/article/690/Different_plastic_polymer_types.pdf>;

Erdogan S. 2020. Recycling of Waste Plastics into Pyrolytic Fuels and Their Use in IC Engines. [interaktyvus]. [žiūrėta: 2020 rugpjūčio mėn. 24 d.]. Prieiga per internetą: <<https://www.intechopen.com/books/sustainable-mobility/recycling-of-waste-plastics-into-pyrolytic-fuels-and-their-use-in-ic-engines>>;

Eurostat Your key to European statistics. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 29 d.]. Prieiga per internetą: < <https://ec.europa.eu/eurostat/web/circular-economy/indicators/monitoring-framework>>;

Eurostat Statistics Explained. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 29 d.]. Prieiga per internetą: < https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics/lt>;

First Circular Economy Action Plan. 2020. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 29 d.]. Prieiga per internetą: <https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/first_circular_economy_action_plan.html>.

Gao, F. 2010. Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels. Chemical and process engineering. University of Canterbury. 216 p.

Gaurh, P.; Pramanik, H. 2018. Production of benzene/toluene/ethyl benzene/xylene (BTEX) via multiphase catalytic pyrolysis of hazardous waste polyethylene using low cost fly ash synthesizes natural catalyst. Waste Management. Volume 77, 114-130.

Guseinovicenè, E. Energy Saving Systems. University of Klaipėda. 77 p.

Lee, X. J.; Ong, H. C. et al. 2020. State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil, and bio-syngas production. Energy Conversion and Management. (210) 34 p.

LST EN 14775. Kietasis biokuras. Peleningumo nustatymo metodas.

LST EN ISO 3016:2019. Nafta ir panašūs natūraūs ar sintetiniai produktai. Takumo temperatūros nustatymas.

LST EN ISO 3104 + AC. Naftos produktai. Šviesūs ir tamsūs skystieji naftos produktai. Kinematinės klampos nustatymas ir dinaminės klampos apskaičiavimas.

LST EN ISO 3405:2019. Naftos ir panašūs natūralūs ar sintetiniai produktai. Distiliavimo charakteristikų nustatymas atmosferos slėgyje.

LST EN ISO 3675:1999. Žalia nafta ir skystieji naftos produktai. Laboratorinio tankio nustatymas. Hidrometrinis metodas.

Miandad, R.; Barakat, M. A.; Rehan, M. et. al. 2017. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. (119) 239-252.

Miskolczi, N.; Bartha, L. et. al. 2004. Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste. *J Anal Appl Pyrolysis*. (72) 42 – 235.

Parku, G. K. 2019. Pyrolysis of waste polypropylene plastics for energy recovery: Investigation of operating parameters and process development at pilot scale. Stellenbosch University, 138 p.

Pourkarimi. S.; Hallajisani. A. et al. 2019. Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis – A review of pyrolysis methods and process parameters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Chapter 142, 19 p.

Saber, M.; Nakhshiniev, B. et al. 2016. A review of production and upgrading of algal bio – oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (58) 918 – 930.

Sakata, Y.; Uddin, M. A. et al. 1999. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-solid acid catalysts. *J Anal Appl Pyrolysis*. (51) 55 – 135.

Shahnaz, S. 2017. Interaction between Polyethylene and Petroleum Coke Substrate during Pyrolysis. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 29 d.]. Prieiga per internetą: <<https://www.intechopen.com/books/pyrolysis/interaction-between-polyethylene-and-petroleum-coke-substrate-during-pyrolysis>>.

Sharifzadeh, M.; Sadeqzadeh M. et al. 2019. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future reseach directions. *Progress in Energy and Combustion Science*. (71) 1-80.

Sharuddin, S. D. A. et al. 2017. Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *Materials Science and Engineering*. (334) 9 p.

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.

Syamsiro, M.; Saptoadi, H. et al. 2014. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia* (47) 180 – 188.

Singh, R. K.; Ruj, B. et al. 2020. Thermal degradation of waste plastics under non – sweeping atmosphere: Part 2: Effect of process temperature on product characteristics and their future applications. *Journal of Environmental Management*. (261) 13 p.

Sokolovskij, E.; Matijošius, J. 2012. Transporto priemonių konstrukcinės ir eksploatacinės medžiagos: laboratorinių darbų metodikos nurodymai. Vilnius: Technika. 56 p.;

UAB “Eilana”. 2017. Planuojama ūkinė veikla: Plastikų perdirbimas pirolizės būdu. 27 p. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 29 d.]. Prieiga per internetą: <<http://gamta.lt/files/UAB%20EILANA%20%20atrankai%202017-11.pdf>>.

Uzoejinwa, B. B.; Xiuhua, H. et al. 2018. Co – pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high – grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide. *Energy Conversion and Management*. Chapter 163 468-492.

Vijayakumar, A.; Sebastian, J. 2018. Pyrolysis process to produce fuel from different types of plastic – a review. *Materials Science and Engineering*. 9 p.

Zaman, C. Z.; Pal, K. et al. 2017. Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste. [interaktyvus]. [žiūrėta 2020 m. rugsėjo 26 d.]. Prieiga per internetą: <<https://www.intechopen.com/books/pyrolysis/pyrolysis-a-sustainable-way-to-generate-energy-from-waste>>

Zhang, L.; Bao, Z. et al. 2018. Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. *Journal of Catalysts*. 45 p.

PRODUCTION OF STABLE PYROLYSIS OIL FROM MACROALGAE AND WASTE PLASTICS

Gintarė Vanagienė

Prof. dr. Audronė Žukauskaitė

SUMMARY

Plastic plays an important role in modern human life. 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. 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.

In this experiment, pyrolysis oils were produced from macroalgae, PP and HDPE plastics waste without and with reagent (2-ethylhexyl nitrate). The course of the pyrolysis process was analyzed and the yields of pyrolysis products were calculated depending on the type of raw material and reagent. The analysis using gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS) of the pyrolysis oil was carried out to determine its composition and product distribution. Also for oils and mixtures were determined: density, viscosity, oxidation stability, fractional composition and other necessary qualitative parameters.

Keywords: plastic, PP, HDPE, pyrolysis, pyrolysis oil, algae pyrolysis, oxidation stability, GC – MS.

PRIEDAI

1 priedas. PP pirolizės alyvos dujų chromatografijos – masių spektrometrijos tyrimų analizė

Piko Nr.	Junginys	Laikas	Junginio kiekis, proc.	C atomų skaičius
1	Ciklopropanas	3,169	0,89	10
2	1 - oktenas	4,102	0,76	10
3	3- dekenas	4,138	0,60	10
4	4-metildekanas	4,312	1,36	11
5	4-metildekanas	4,368	1,37	11
6	2,2-dimetil-3-dekenas (E)	4,965	0,48	12
7	1-dodekenas	5,269	6,28	12
8	2-undekenas	5,327	4,57	13
9	1-undekenas	5,940	1,01	12
10	9-oktadekenas (E)	6,035	0,68	18
11	4,8-dimetil-1,7-nonadienas	6,283	1,82	11
12	4,8-dimetil-1,7-nonadienas	6,320	0,50	11
13	1-izopropil-1,4,5-trimetilcikloheksanas	6,536	0,51	12
14	2,3,5,8-tetrametildekanas	7,482	0,60	14
15	7-metil-1-undekenas	8,450	11,92	12
16	7-metil-1-undekenas	8,569	5,27	12
17	7-metil-1-undekenas	8,384	9,06	12
18	7-metil-1-undekenas	9,045	1,07	12
19	7-metil-1-undekenas	9,347	0,59	12
20	1,19-eicosadienas	9,402	2,18	20
21	1,1'-cikloheksanas	9,631	0,51	16
22	2-heksil-1-dekanas	11,268	3,37	16
23	1-tricosenas	11,388	1,48	23
24	2-heksil-1-oktanas	11,477	0,83	14
25	1-metildodekanas	11,606	2,22	13
26	1-heksacosenas	11,727	1,06	26
27	2-heksil-1-dekanas	11,789	0,71	16
28	1,19-eicosadienas	12,133	2,81	20
29	3-etil-5-metil-1-propilcikloheksanas	12,448	0,56	12
30	2-heksil-1-dodekanas	13,753	3,88	18
31	2-heksil-1-dodekanas	13,857	0,97	18
32	2-heksil-1-dodekanas	13,950	0,75	18
33	2-oktil-1-dekanas	14,072	4,07	18
34	1-heksacosenas	14,161	1,36	26
35	1-heksacosenas	14,218	0,66	26
36	2-heksil-1-dekanas	14,303	0,66	16
37	2-heksil-1-dodekanas	14,418	1,55	18
38	1,19-eicosadienas	14,540	3,23	20
39	ciklooktanas	15,771	0,55	12

40	2-heksil-1-dekanas	15,978	2,15	16
41	2-oktil-1-dodekanas	16,244	0,96	20
42	1,2-dibutilciklopentanas	16,702	2,86	13
43	2-oktil-1-dekanas	17,993	1,73	18
44	2-heksil-1-dekanas	18,215	0,86	16
45	1,2-dibutilciklopentanas	18,660	2,84	13
46	2-heksil-1-dekanas	19,830	0,95	16
47	1-metil-3-propilcikloaktanas	20,451	1,82	12
48	2-oktil-1-dodekanas	21,513	0,62	20
49	1-metil-3propilcikloooktanas	22,097	1,44	12
50	1,2,3,4,5,6-heksaetilcikloheksanas	23,962	1,02	18

(Lentelės tęsinys)

2 priedas. PP pirolizės alyvos anglies atomų procentinė sudėtis

Nr.	C atomų skaičius	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.	Sotūs junginiai, proc.	Nesotūs junginiai, proc.
1	10	3	2,25	0,89	1,36
2	11	4	5,05	2,73	2,32
3	12	13	40,56	4,88	35,68
4	13	4	12,49	7,92	4,57
5	14	2	1,43	1,43	
6	16	7	9,21	9,21	
7	18	8	14,65	13,97	0,68
8	20	5	9,80	1,58	8,22
9	23	1	1,48		1,48
10	26	3	3,08		3,08
Viso:		50	100	42,61	57,39

3 priedas. PP + 1 % pirolizės alyvos dujų chromatografijos – masių spektrometrijos tyrimų analizė

Piko Nr.	Junginys	Laikas	Junginio kiekis, proc.	C atomų skaičius
1	1,3,5,7-ciklooktatetraene	3,021	0,44	8
2	2-metil-2-propenilciklopentanas	3,171	0,64	10
3	3-undekenas	4,106	0,82	11
4	3,3,5-trimetil-1-hekenas	4,140	0,45	9
5	4-metildekanas	4,315	1,20	11
6	4-metildekanas	4,370	1,27	11
7	1-dodekenas	5,270	5,69	12
8	4,5-dimetil-2-undekenas	5,330	4,25	13
9	7-metil-1-undekenas	5,941	0,85	12
10	7-metil-1-undekenas	6,036	0,51	12

11	4,8-dimetil-1,7-nonadienas	6,284	1,67	11
12	4,8-dimetil-1,7-nonadienas	6,320	0,53	11
13	1,2-dietil-3-metilcikloheksanas	6,537	0,57	11
14	2,3,5,8-tetrametildekanas	7,481	0,52	14
15	7-metil-1-undekenas	8,452	11,86	12
16	7-metil-1-undekenas	8,569	5,38	12
17	7-metil-1-undekenas	8,686	9,18	12
18	7-metil-1-undekenas	9,045	1,13	12
19	8-metil-1-undekenas	9,348	0,55	12
20	1,19-eicosadienas	9,403	2,02	20
21	1,19-eicosadienas	11,269	3,16	20
22	4,5-dimetil-2-undekenas	11,389	1,62	13
23	7-metil-1-undekenas	11,484	0,88	12
24	2-heksil-1-oktanas	11,606	2,22	14
25	1-heksacosenas	11,728	1,00	26
26	7,11-dimetil-10-dodekenas	12,134	2,73	14
27	3-etil-5-metil-1-propilcikloheksanas	12,450	0,56	12
28	2-oktil-1-dekanas	13,753	3,86	18
29	2-heksil-1-dodekanas	13,855	1,02	18
30	2-heksil-1-dekanas	13,955	1,02	16
31	2-heksil-1-dekanas	14,071	4,39	16
32	1-tricosenas	14,158	1,10	23
33	2-heksil-1-dekanas	14,418	1,44	16
34	1,19-eicosadienas	14,540	3,20	20
35	2,4,6-trimetil-11-dodekenas	14,844	0,50	15
36	2-heksil-1-dekenas	15,978	2,19	16
37	2-oktil-1-dekenas	16,247	1,02	20
38	heksadekane	16,567	0,80	16
39	1,2-dibutil-ciklopentanas	16,702	3,00	13
40	heksadekane	17,520	0,85	16
41	2-heksil-1-dekanas	17,992	1,67	16
42	2-heksil-1-dekanas	18,215	1,17	16
43	heptadekanas	18,432	0,89	17
44	ciklopentanas	18,659	2,91	13
45	heptadekanas	19,302	0,71	17
46	2-oktil-1-dodekanas	19,828	1,03	20
47	1-metil-3-propilciklooktane	20,449	1,86	12
48	2-oktil-1-dekenas	21,512	0,80	20
49	2,4,6-trimetil-11-dodekenas	22,092	1,60	15
50	1,2,3,4,5,6-heksaetilcikloheksanas	23,964	1,27	18

(Lentelės tęsinys)

4 priedas. PP + 1 % pirolizės alyvos anglies atomų procentinė sudėtis

Nr.	C atomų skaičius	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.	Sotūs junginiai, proc.	Nesotūs junginiai, proc.
1	8	1	0,44		0,44
2	9	1	0,45		0,45
3	10	1	0,64		0,64
4	11	6	6,06	3,04	3,02
5	12	11	38,45	2,42	36,03
6	13	4	11,78	5,91	5,87
7	14	3	5,47	0,52	4,95
8	15	2	2,10		2,10
9	16	8	13,53	11,34	2,19
10	17	2	1,60	1,60	
11	18	3	6,15	6,15	
12	20	6	11,23	1,03	10,20
13	23	1	1,10		1,10
14	26	1	1,00		1
Viso:		50	100,00	32,01	67,99

5 priedas. HDPE pirolizės alyvos dujų chromatografijos – masių spektrometrijos tyrimų analizė

Piko Nr.	Junginys	Laikas	Junginio kiekis, proc.	C atomų skaičius
1	Dekanas	3,030	2,10	10
2	1-Dekenas	4,111	2,78	10
3	Dekanas	4,224	2,73	10
4	1-Dndekenas	5,486	2,96	11
5	Dndekenas	5,606	3,33	11
6	2-Undekenas	5,671	0,28	11
7	1,12-Tridekadienas	6,805	0,54	13
8	1-Dodekenas	6,920	2,96	12
9	Dodekanas	7,038	3,94	12
10	1,12-Tridekadienas	8,220	0,56	13
11	1-Tetradekenas	8,333	2,97	14
12	Tridekanas	8,445	4,03	13
13	5-Tridekenas	8,506	0,30	13
14	1,11-Dodekadienas	9,588	0,42	12
15	1-Tetradekenas	9,688	3,71	14
16	Tetradekanas	9,791	4,18	14
17	2-Tetradekenas	9,845	0,35	14
18	1,19-Eikosadienas	10,885	0,43	20
19	1-Heksadekenas	10,977	3,25	16
20	Pentadekanas	11,071	4,58	15

21	Ciklopentadekanas	11,123	0,39	15
22	1,19-Eikosadienas	12,110	0,51	20
23	1-Heksadekenas	12,200	3,03	16
24	Heksadekanas	12,286	4,63	16
25	7-Heksadekenas	12,340	0,32	16
26	1,19-Eikosadienas	13,279	0,31	20
27	1-Heptadekenas	13,359	2,66	17
28	Oktadekanas	13,437	4,39	18
29	Pentadekanas	13,485	0,42	15
30	1-Nonadekenas	14,461	2,28	19
31	Oktadekanas	14,532	4,30	18
32	Ciklotetradekanas	14,585	0,50	14
33	1-Nonadekenas	15,511	1,94	19
34	Heksadekanas	15,575	3,64	16
35	1-Nonadekenas	16,511	1,72	19
36	Heksadekanas	16,570	3,58	16
37	2-Izopropil-1,3-Dimetilciklopentanas	16,615	0,23	10
38	1-Nonadekenas	17,467	1,26	19
39	Heksadekanas	17,521	3,03	16
40	1-Nonadekenas	18,383	1,11	19
41	Heptadekanas	18,431	3,03	17
42	1-Nonadekenas	19,258	0,84	19
43	Heptadekanas	19,303	2,18	17
44	1-Nonadekenas	20,102	0,59	19
45	Heptadekanas	20,141	1,82	17
46	1-Trikosenas	20,905	0,64	23
47	Heptadekanas	20,945	1,79	17
48	1-Nonadekenas	21,685	0,47	19
49	Heptadekanas	21,718	1,41	17
50	Nonadekanas	22,493	0,58	19

(Lentelės tęsinys)

6 priedas. HDPE pirolizės alyvos anglies atomų procentinė sudėtis

Nr.	C atomų skaičius	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.	Sotūs junginiai, proc.	Nesotūs junginiai, proc.
1	10	4	7,84	5,06	2,78
2	11	3	6,57	3,33	3,24
3	12	3	7,32	3,94	3,38
4	13	4	5,43	4,03	1,40
5	14	5	11,71	4,68	7,03
6	15	3	5,39	5,39	
7	16	7	21,48	14,88	6,60

8	17	6	12,89	10,23	2,66
9	18	2	8,69	8,69	
10	19	9	10,79	0,58	10,21
11	20	3	1,25		1,25
12	23	1	0,64		0,64
Viso:		50	100,00	60,81	39,19

(Lentelės tęsinys)

7 priedas. HDPE + 1 % pirolizės alyvos dujų chromatografijos – masių spektrometrijos tyrimų analizė

Piko Nr.	Junginys	Laikas	Junginio kiekis, proc.	C atomų skaičius
1	Nonanas	3,029	2,53	9
2	1-Dekenas	4,066	0,25	10
3	2-Undekenas	4,111	3,16	11
4	Dekanas	4,223	3,25	10
5	Cis-3-Dekenas	4,289	0,23	10
6	2-Undekenas	5,486	3,24	11
7	Undekanas	5,605	3,89	11
8	2-Undekenas (Z)	5,672	0,38	11
9	4-Tridekenas (Z)	6,811	0,43	13
10	1-Dodekenas	6,920	3,38	12
11	Dodekanas	7,038	4,40	12
12	4-Dodekenas (Z)	7,102	0,29	12
13	1,12-Tridekadienas	8,224	0,43	13
14	1-Tridekenas	8,332	3,34	13
15	Tridekanas	8,444	4,38	13
16	5-Tridekenas (E)	8,504	0,39	13
17	1-Tetradekenas	9,687	3,31	14
18	Pentadekanas	9,790	4,34	15
19	Nonadekenas	10,883	0,42	19
20	1-Heksadekenas	10,975	3,20	16
21	4-Etilcikloheksanas (E)	11,025	0,29	15
22	Pentadekanas	11,070	4,57	15
23	1-Tridekenas	11,122	0,39	13
24	Ciklotetradekanas	12,110	0,52	14
25	1-Heksadekenas	12,198	3,13	16
26	Heksadekanas	12,284	4,81	16
27	Eikosanas	12,333	0,34	20
28	1-Nonadekenas	13,357	2,61	19
29	Oktadekanas	13,436	4,60	18
30	Ciklotetradekanas	13,480	0,38	14

31	1-Nonadekenas	14,460	2,11	19
32	Oktadekenas	14,531	4,34	18
33	Cikloheksadekenas	14,579	0,43	16
34	1-Nonadekenas	15,509	1,76	19
35	Oktadekenas	15,576	3,98	18
36	1-Nonadekenas	16,510	1,53	19
37	Eikosanas	16,569	3,62	20
38	Octilciklodekenas	16,610	0,23	18
39	1-Nonadekenas	17,467	1,06	19
40	Heksadekenas	17,520	3,01	16
41	1-Heksakosenas	18,380	0,78	26
42	Heneikosanas	18,430	2,68	21
43	1-Tetrakosenas	19,257	0,50	24
44	Oktakosanas	19,303	1,93	28
45	1-Trikosenas	20,099	0,38	23
46	Oktakosanas	20,140	1,64	28
47	Oktakosanas	20,905	0,37	28
48	Oktakosanas	20,944	1,09	28
49	Eikosanas	21,719	1,17	20
50	Heksadekenas	22,493	0,51	16

(Lentelės tęsinys)

8 priedas. HDPE + 1 % pirolizės alyvos anglies atomų procentinė sudėtis

Nr.	C atomų skaičius	Junginių skaičius	Junginio kiekis, proc.	Sotūs junginiai, proc.	Nesotūs junginiai, proc.
1	9	1	2,53	2,53	
2	10	3	3,73	3,25	0,48
3	11	4	10,67	3,89	6,78
4	12	3	8,07	4,40	3,67
5	13	6	9,36	4,38	4,98
6	14	3	4,21	0,90	3,31
7	15	3	9,20	9,20	
8	16	6	15,09	8,76	6,33
9	18	4	13,15	13,15	
10	19	6	9,49		9,49
11	20	3	5,13	5,13	
12	21	1	2,68	2,68	
13	23	1	0,38		0,38
14	24	1	0,50		0,50
15	26	1	0,78		0,78
16	28	4	5,03	5,03	
Viso:		50	100,00	63,30	36,70

9 priedas. Alyvos mišinių, distiliatų tankio rezultatai, kg/cm³.

Plastiko alyvos / dumblių alyvos santykis	PP		PP + 1 %		HDPE		HDPE + 1 %	
	Frakcijos							
	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė
9/1	735	810	730	800	744	793	741	791
8/2	735	811	734	801	746	794	742	793
7/3	736	811	735	802	750	794	743	793

10 priedas. Alyvos mišinių, distiliatų kinematinės klampos rezultatai, mm²/s.

Plastiko alyvos / dumblių alyvos santykis	PP		PP + 1 %		HDPE		HDPE + 1 %	
	Frakcijos							
	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė	Benzininė	Dyzelininė
9/1	0,756	4,088	0,742	4,072	0,980	2,775	0,976	2,765
8/2	0,758	4,089	0,744	4,074	0,985	2,775	0,977	2,765
7/3	0,758	4,090	0,745	4,075	0,987	2,778	0,980	2,766