



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Trisluoksnių vienkartinių ir tekstilinių kaukių terminės
dekompozicijos tyrimas ir susidariusių produktų analizė bei
palyginimas**

Baigiamasis magistro projektas

Joana Špečkauskienė

Projekto autorė

Doc. dr. Iona Jonuškienė

Vadovė

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Trisluoksnių vienkartinių ir tekstilinių kaukių terminės
dekompozicijos tyrimas ir susidariusių produktų analizė bei
palyginimas**

Baigiamasis magistro projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

Joana Špečkauskienė

Projekto autorė

Doc. dr. Ilona Jonuškienė

Vadovė

J.m.d. Justas Eimontas

Konsultantas

Dr. Kazimieras Anusevičius

Recenzentas

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Joana Špečkauskienė

Trisluoksnių vienkartinių ir medvilninių kaukių terminės dekompozicijos tyrimas ir susidariusių produktų analizė bei palyginimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Joana Špečkauskienė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Špečkauskienė Joana. Trisluoksnių vienkartinųjų ir tekstilinių kaukių terminės dekompozicijos tyrimas ir susidariusių produktų analizė bei palyginimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Ilona Jonuškienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypties grupė): Biotechnologijos, Technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: vienkartinės kaukės; apsauginės kaukės; pirolizė; dujinimas; termogravimetrinė analizė; ZSM-5.

Kaunas, 2024. 64 p.

Santrauka

Pastaraisiais dešimtmečiais pasaulyje ypatingai išryškėjo išteklių eikvojimo ir atliekų kaupimosi problema. Taip pat prie atliekų kaupimosi stipriai prisidėjo Covid-19 pandemija, kurios metu apsauginių kaukių dėvėjimas tapo privalomu. Daugelyje pasaulio šalių, reikalaujant dėvėti apsaugines veido kaukes viešose vietose, sparčiai išaugo jų gamyba ir naudojimas. Nors tekstilinės kaukės yra daugkartinės ir turėtų būti plaunamos bei naudojamos ilgą laiką, daugelis žmonių jas pakeičia dažniau nei reikia, arba jas išmeta, kai šios nusidėvi. Vienkartinųjų medicininių kaukių atliekos taip pat kelia susirūpinimą, nes yra gaminamos iš plastiko. Yra žinoma, kad skirtingų plastikų kompozitai sunkiai perdirbami, todėl dažniausiai tokios atliekos yra deginamos. Vienas iš šios problemos sprendimo būdų galėtų būti termocheminių procesų, tokių kaip pirolizė ir dujinimas, taikymas siekiant perdirbti apsaugines veido kaukes į žaliavą, kuri galėtų būti naudojama tvariai energetinių produktų gamybai. Ypatingai daug dėmesio yra skiriama atliekų pirolizės ir dujinimo procesams, kurių metu formuojasi dujos, dervos ir anglis. Taip pat ZSM-5 katalizatorius yra svarbi priemonė katalizinėse pirolizės reakcijose, kuri padeda pagerinti produktų išėigą ir kokybę. Šio baigiamojo projekto metu buvo atliekamas vienkartinųjų medicininių ir tekstilinių kaukių terminės dekompozicijos tyrimas, kuriuo buvo siekiama išgauti energetiškai vertingus produktus. Tyrimo metu nustatyti pirolizės ir dujinimo metu išsiskiriantys junginiai bei įvertintas katalizatoriaus ZSM-5 poveikis junginių kiekio susidarymui.

Špečkauskienė Joana. Study of Thermal Decomposition of Three-ply and Textile Masks Analysis and Comparison of the Resulting Products. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. prof. dr. Ilona Jonuškienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Biotechnology, Technological Sciences.

Keywords: disposable masks; protective masks; pyrolysis; gasification; thermogravimetric analysis; ZSM-5.

Kaunas, 2024. 64.

Summary

In the past decades, the problem of resource depletion and waste accumulation has become particularly prominent worldwide. The Covid-19 pandemic, which made the wearing of protective masks mandatory, also contributed significantly to the accumulation of waste. In many countries around the world, the requirement to wear protective face masks in public places has led to a rapid increase in their production and use. Although textile masks are reusable and should be washed and used for long periods of time, many people replace them more often than necessary or throw them away when they wear out. Waste from disposable medical masks is also a concern as they are made of plastic. Composites of different plastics are known to be difficult to recycle, so such waste is usually incinerated. One solution to this problem could be the use of thermochemical processes such as pyrolysis and gasification to recycle protective face masks into raw material that could be used for the sustainable production of energy products. Particular attention has been focused on pyrolysis and gasification of waste, which produces gas, tar and char. The ZSM-5 catalyst is also an important tool in catalytic pyrolysis reactions, helping to improve the yield and quality of products. In this thesis project, the thermal decomposition of disposable medical and textile masks was studied with the aim of obtaining energetically valuable products. The research determined the compounds released during pyrolysis and gasification and evaluated the effect of the catalyst ZSM-5 on the formation of compounds.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas	8
Įvadas.....	9
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Plastikų klasifikavimas	10
1.2. Plastiko atliekų perdirbimo būdai.....	13
1.2.1. Pirolizė.....	15
1.2.2. Dujinimas	18
1.3. Termocheminių procesų metu naudojamo ZSM-5 katalizatoriaus savybės.....	19
1.4. Apsauginių veido kaukių pirolizės produktai.....	21
1.4.1. Trisluoksnės medicininės veido kaukės	21
1.4.2. Tekstilinės apsauginės veido kaukės	22
1.5. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas	23
2. Medžiagos ir tyrimo metodai.....	24
2.1. Tiriamoji medžiaga ir paruošimas	24
2.2. Tiesioginė analizė	24
2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas.....	24
2.2.2. Lakiųjų medžiagų kiekio nustatymas	25
2.2.3. Peleningumo ir fiksuotos anglies kiekio nustatymas.....	25
2.3. Pirminė analizė	26
2.4. Termogravimetrinė analizė TGA	27
2.4.1. Terminės analizės tyrimas mikro mastelyje inertinėje aplinkoje	28
2.4.2. Terminės analizės tyrimas mikro mastelyje dalinai inertinėje CO ₂ aplinkoje	29
2.5. Terminės dekompozicijos metu gautų lakiųjų junginių analizė	30
2.5.1. Termogravimetrinė analizė kombinuota su Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometru (TGA-FTIR)	30
2.5.2. Termogravimetrinė analizė kombinuota su dujų chromatografu ir masių spektrometru (TGA-GC/MS)	31
2.6. Dujinimo tyrimas laboratorinio dydžio įrenginyje	31
2.7. Terminės dekompozicijos metu gautos anglies analizė.....	32
2.7.1. Energijos dispersinė rentgeno spindulių analizė (EDS)	32
2.7.2. Brunauerio-Emmetto-Tellerio analizė (BET).....	32
3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas	34
3.1. Tiesioginės ir pirminės analizės rezultatai	34
3.2. Termogravimetrinės analizės rezultatai.....	36
3.2.1. Mikroterminė analizė inertinėje N ₂ dujų aplinkoje	36
3.2.2. Mikroterminė analizė dalinai inertinėje CO ₂ dujų aplinkoje.....	38
3.3. Termogravimetrinės analizės kombinuotos su Fourier transformaciniu spindulių spektrometru (TGA-FTIR) rezultatai	39
3.4. Termogravimetrinės analizės kombinuotos su dujų chromatografu ir kvadrupoliniu masių spektrometru (TGA-GC/MS) rezultatai	42
3.5. Kaukių granulių dujinimo tyrimo laboratorinio dydžio įrenginyje rezultatai	43
3.5.1. Dujinimo metu susidariusių dujinių produktų analizės rezultatai	43
3.5.2. Dujinimo metu susidariusių dervų analizės rezultatai.....	47
3.5.3. Dujinimo metu susidariusios anglies tyrimų rezultatai	50

4. Rekomendacijų dalis	53
Išvados	55
Literatūros sąrašas	56

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

SPI – plastiko pramonės asociacija;

PET – polietilenas;

HDPE – didelio tankio polietilenas;

PVC – polivinilchloridas;

LDPE – mažo tankio polietilenas;

PP – polipropilenas;

PS – polistirenas;

ZSM-5 – katalizatorius ceolitas Socony Mobil-5;

TG – termogravimetrinė analizė;

GC – dujų chromatografija;

MS – masių spektrometrija;

FTIR – Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

3 PLY – trisluoksnės medicininės kaukės;

RT – sulaikymo trukmė chromatografinėje kolonėlėje;

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas;

EDS – energijos dispersinė rentgeno spindulių analizė;

BET – Brunauerio-Emeto-Telerio analizė.

Įvadas

Per pastaruosius dešimtmečius pasaulis susiduria su nuolat didėjančia problema – išteklių eikvojimu ir atliekų kaupimu. Didžiąją dalį atliekų sudaro plastikų kompozitai, kurie negali būti perdirbami, nes yra vienkartinio naudojimo arba sudaryti iš skirtingų polimerų [1]. Taip pat vienkartinio plastiko naudojimą visuomenėje bei sveikatos priežiūros įstaigose padidino 2019 metais prasidėjusi Covid-19 pandemija, kurios metu buvo privaloma dėvėti apsaugines veido kaukes [2]. Mokslinių tyrimų analizė rodo, jog Covid-19 pandemijos įkarštyje Lietuvoje vienkartinių medicininių kaukių galėjo susidaryti apie 4,5 t/d. Iš pirmo žvilgsnio, šis kiekis neturėtų kelti didelių problemų, tačiau žinant tai, jog ne visos panaudotos medicininės kaukės iškeliauja su pagrindiniu atliekų srautu, jos nėra tinkamai utilizuojamos. Nekontruojamas plastiko atliekų patekimas į aplinką (dirvožemį ar vandens telkinius) gali sukelti rimtų problemų, kurios yra susijusios su mikroplastikais. Žinoma, atšaukus priverstinius kaukių dėvėjimo reikalavimus, šių atliekų susidaro mažiau, tačiau vertinant bendras tendencijas, tai išlieka ištis labai didelė bei aktuali problema [3]. Dažnai tiek tekstilinės, tiek medicininės veido kaukės yra gaminamos iš įvairių sluoksnių ir medžiagų, todėl jų perdirbimas kelia rimtus iššūkius dėl skirtingos jų sudėties [4]. Remiantis atliktais moksliniais tyrimais, galima pastebėti, kad yra ieškoma vis naujų būdų, kaip regeneruoti panaudotas medicininės kaukes. Tyrimai atskleidė, kad plaunant ir dezinfekuojant kaukes, dėl mechaninio apdirbimo, yra pažeidžiamas jų filtro sluoksnis, dėl ko medicininės kaukės tampa neefektyvios. Nors tekstilinės kaukės yra daugkartinio naudojimo, jas taip pat labai svarbu plauti, tačiau dėl mechaninio poveikio mažėja jų apsaugos efektyvumas, todėl jas reikia keisti. Svarbu paminėti, kad apsauginės veido kaukės yra priskiriamos prie pavojingų atliekų, todėl yra saugomos medicininių atliekų sąvartynuose, kuriuose vėliau yra deginamos [5]. Deginant tokias atliekas, išsiskiria aplinkai bei gyviems organizmams kenksmingos išmetamosios dujos ir šiltnamio efektą sukeliančios dujos, tačiau, taikant termocheminius procesus, tokius kaip pirolizė ir dujinimas, apsauginių veido kaukių perdirbimui, galima pavojingas atliekas paversti atgautine žaliava, kuri būtų naudojama tvariai energetinių produktų gamybai [6]. Dujinimo ar pirolizės procesų taikymas atliekų utilizacijai yra ne toks pageidautinas būdas kaip jų pakartotinis panaudojimas ar prevencija, tačiau šios technologijos, hierarchijos prasme, yra aukščiau už nepageidaujamų atliekų šalinimą sąvartynuose. To pasekoje daroma išvada, kad termocheminių procesų taikymas bei dekarbonizacija gali būti viena iš vietinės energijos generavimo potencialiausių sričių siekiant energetikos pažangos.

Tikslas: atlikti tekstilinių ir vienkartinių trisluoksnių apsauginių veido kaukių dujinimo tyrimą siekiant išgauti vertingus energetinius produktus.

Uždaviniai:

1. nustatyti tekstilinių ir vienkartinių medicininių kaukių charakteringuosius parametrus taikant tiesioginę ir pirminę analizes.
2. nustatyti tekstilinių ir vienkartinių trisluoksnių kaukių pagrindines terminės dekompozicijos tendencijas TGA metodu, analizuojant pagrindinius susidarancius produktus FTIR ir GC/MS metodais.
3. atlikti tekstilinių ir vienkartinių trisluoksnių kaukių dujofikacijos tyrimą laboratorinio dydžio įrenginyje, siekiant nustatyti pagrindinius susidarancius dujinius ir skystuosius produktus.
4. įvertinti susidariusios anglies paviršių ir sudėtį taikant BET ir EDS analizės metodus.

1. Literatūros apžvalga

Vienas pagrindinių bakterijų ir virusų perdavimo bei jų plitimo veiksnių yra žmonių socialiniai kontaktai [7]. Siekiant sumažinti oro lašeliniu būdu užkrečiamųjų ligų perdavimą, buvo pradėtos naudoti apsauginės veido kaukės [8]. Šių kaukių nauda, užkrečiamųjų ligų prevencijos tikslais, yra žinoma nuo seno. Dar viduramžiais, gydytojai, gydantys buboniniu maru sergančius pacientus, dėvėdavo apsaugines, varno snapą primenančias kaukes, kurios kardinaliai skyrėsi nuo šiuolaikinių kaukių [9]. Bėgant laikui, medžiagos, iš kurių buvo gaminamos apsauginės veido kaukės, keitėsi. Taip pat keitėsi ir jų forma, kuri per tam tikrą laiko tarpą tapo panaši į šiuolaikines medicinines kaukes. Sveikatos priežiūroje įstaigose šiuolaikinės medicininės kaukės buvo pradėtos naudoti dar prieš daugiau nei šimtmetį. Paminėtina, jog tuo laikotarpiu, apsauginės kaukės buvo siuvamos iš tekstilinės medžiagos [10].

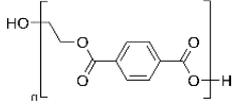
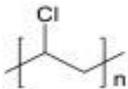
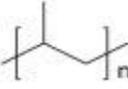
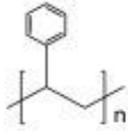
Šiuo metu, mokslo ir technologijų pažanga suteikė galimybę sukurti patogesnes, efektyvesnes ir pigesnes veido kaukes. Vienkartinės trisluoksnės veido kaukės yra gaminamos iš trijų skirtingų sluoksnių: išorinio, vidurinio ir vidinio [11]. Išorinis ir vidinis sluoksniai dažniausiai yra gaminami iš polipropileno (PP), tačiau taip pat gali būti gaminami ir iš polietileno arba polistireno [12]. Ypač vienkartinę medicininių kaukių paklausa išaugo dar 2020 metais, kai prasidėjo koronavirusinės ligos Covid-19 protrūkis. Tuo laikotarpiu daugelyje pasaulio šalių, vienkartinę medicininių kaukių dėvėjimas viešose erdvėse tapo privalomas [13]. Medicininės kaukės yra skirtos vienkartiniam dėvėjimui, todėl jos yra dažnai keičiamos bei išmetamos. Dėl šios priežasties vienkartinę medicininių kaukių atliekų kiekis stipriai išaugo.

2020 metų skelbiamais duomenimis, visame pasaulyje vienkartinę medicininių kaukių buvo sunaudota vidutiniškai apie 378,9 milijardus vienetų, 2021 metais – 402,1 milijardus vienetų, 2022 metais šiek tiek mažiau – apie 147,5 milijardus vienetų, o 2023 metų skelbiamais duomenimis, vienkartinę medicininių kaukių buvo sunaudota apie 44,9 milijardus vienetų [14]. Nors stebima vienkartinę kaukių naudojimo tendencija mažėja, tačiau tai kelia susirūpinimą dėl susidariusio didelio neperdirbamų atliekų kiekio, kuris daro neigiamą įtaką pasaulinei ekosistemai. Svarbu paminėti, jog vienkartinę medicinines kaukes yra klasifikuojamos kaip pavojingos atliekos, todėl jos yra deginamos [15]. Atliekų degimo proceso metu išsiskiria toksiškos cheminės medžiagos, kurios daro neigiamą poveikį gyviems organizmams [16]. Kaip šios problemos sprendimas galėtų būti termocheminiai procesai. Šių procesų pritaikymas panaudotų kaukių utilizacijai naudingas ne tik siekiant sumažinti išsiskiriančių kenksmingų ir toksiškų medžiagų kiekį, bet ir būdas atgauti žaliavą, kuri galėtų būti naudojama tvariai energetinių produktų gamybai.

1.1. Plastikų klasifikavimas

Visuomenėje yra plačiai naudojami plastiko gaminiai. Jo galima rasti įvairiose pramonės šakose – nuo įvairių maisto pakuočių iki automobilių pramonės. Yra žinoma, kad plastikas gali būti įvairių rūšių, todėl plastiko pramonės asociacija (SPI) 1988 metais pasiūlė įdiegti kodavimo sistemą, kuri yra skirta standartizuoti įvairių rūšių plastikų identifikavimą taip palengvinant jų perdirbimą [17]. SPI kodai dažniausiai yra spausdinami ant plastiko pakuočių, taip palengvinant jų rūšiavimą, o taip pat padidina ir perdirbimo pramonėje atliekamų operacijų efektyvumą. 1.1 lentelėje yra pateikiami dažniausiai pasitaikančių plastikų SPI kodai, jų reikšmės, plastikų cheminė struktūra, pritaikymas bei medžiagų perdirbimo galimybės.

1.1 lentelė. Dažniausiai pasitaikantys SPI kodai, jų reikšmės, cheminė struktūra, pritaikymas ir perdirbimo galimybės.

SPI kodas	Plastikas	Struktūrinė formulė	Panaudojimas	Perdirbimas
1	Polietilenas (PET)		Vandens bei gaiviųjų gėrimų buteliai, daugkartiniai maisto indeliai bei talpos, audiniai ir kt.	Lengvai perdirbamas
2	Didelio tankio polietilenas (HDPE)		Žaislai, šampūnų ir ploviklių talpos, šiaudeliai, pieno buteliai, butelių kamšteliai, vazonai ir kt.	Lengvai perdirbamas
3	Polivinilchloridas (PVC)		Vamzdžiai, laidų izoliacija, grindys, langų rėmai, apsauginės pirštinės ir kt.	Sudėtingai perdirbamas, dažnai pirolizės alyva užteršta chloru
4	Mažo tankio polietilenas (LDPE)		Pirkinių maišeliai, maistinės plėvelės, maisto produktų maišeliai ir kt.	Apsunkintas perdirbimas dėl plonasluoksnių ir minkštų atliekų
5	Polipropilenas (PP)		Automobilių dalys, lagaminai, maisto pakuotės ir indai, apsauginės veido kaukės ir kt.	Aptinkamas maišytų atliekų sraute, dažnai nėra perdirbamas dėl gaunamos suprastėjusios kokybės
6	Polistirenas (PS)		Putplastis, namų apšiltinimo blokeliai, trapių prekių apsauginė priemonė, kiaušinių dėklai ir kt.	Apsunkintas rūšiavimas dėl skirtingų mechaninių savybių, perdirbimo procesas sudėtingas ir brangus
7	Kiti	---	Akių lęšiai, kūdikių buteliukai, avalynė, jutikliniai ekranai, nailonas ir kt.	Maišytas atliekų srautas, sudėtingas perdirbimas, perdirbti produktai naudojami tik pramonėje

1 numeriu žymimas polietileno tereftalatas (PET), kuris yra plačiai pritaikomas maisto pramonėje, pavyzdžiui, gaminant gėrimams butelius, maisto pakavimo medžiagose. Tai yra vienas plačiausiai perdirbamų plastikų, nes tokias atliekas kaip PET buteliai lengva surinkti ir išplauti. Polietilenas pasižymi skaidrumu, atsparumu terminiams pokyčiams ir dilimui. Tai yra tvirtas plastikas [18]. Lėtai aušinant PET arba tempiant šaltuoju būdu, jis įgauna kristalines plastiko savybes. Polietilentereftalatas gaunamas polikondensacijos būdu, kai vykdoma etilenglikolio ir tereftalio rūgšties reakcija [19]. Šis plastikas yra patrauklus gamintojams dėl paprasto gamybos mechanizmo bei jo apdorojimo. Jis gali būti apdorojamas įvairiais formavimo būdais (pūtimas, įpurškimas, spaudimas) ir neprarasti būdingų savybių. Šis plastikas ypač tinkamas plonasluoksniams produktams gaminti, pavyzdžiui, plėvelėms ar termoformavimui [20].

Didelio tankio polietilenas (HDPE) SPI sistemoje yra žymimas numeriu 2. Šis plastikas yra priskiriamas poliolefinų grupei, nes yra sudarytas iš ištisinių C–C ryšių [21]. HDPE pasižymi cheminiu atsparumu, geromis dielektrinėmis savybėmis, dėl to yra plačiai taikomas namų apyvokos įrenginiuose. Taip pat HDPE pasižymi didesniu atsparumu UV spindulių poveikiui, lyginant su kitais plastikais, dėl to žaislų gamybos pramonėje šis plastikas taip pat yra dažnai naudojamas [22].

Polivinilchloridas (PVC) SPI sistemoje žymimas numeriu 3 ir yra išgaunamas polimerizuojant vinilchloridą. Šio plastiko dažniausiai galima rasti statybvietėse, nes yra plačiai naudojamas vamzdžiams, kabeliams ir klijams gaminti, plastikinių langų rėmams gaminti. Taip pat PVC yra naudojama grindų ir sienų dangos gamybai [20]. Polivinilchloridas pasižymi atsparumu drėgmei bei cheminiam poveikiui, dėl ko dažnai yra naudojamas įvairiose pramonės srityse. PVC plastikui yra būdingas lankstumas, tačiau, temperatūrai nukritus žemiau 0 °C, polivinilchloridas tampa trapus ir greitai lūžta [23]. Šis plastikas yra išskiriamas į dvi atskiras kategorijas: lankstų ir standų PVC. Lankstusis polivinilchloridas dažnai yra vadinamas plastifikuotu, nes gamybos metu papildomai įmaišoma plastifikatorių. Šios medžiagos mažina PVC kristalingumą ir leidžia išgauti skaidrų ir lankstų plastiką. Standusis PVC yra tvirtas plastikas, kuris pasižymi aukštu atsparumu atmosferos poveikiui, smūgiams, vandeniui bei įvairioms cheminėms medžiagoms. Siekiant dar labiau sustiprinti šias savybes, PVC yra modifikuojamas, kuomet gamybos procese į PVC yra dedami įvairūs junginiai, pavyzdžiui, metalus arba druskas. Gaunama kompozicinė medžiaga yra atspari smūgiams ir pasižymi ypač dideliu tvirtumu [24].

4 numeriu yra žymimas mažo tankio polietilenas (LDPE). Šis polietilenas turi labai šakotą struktūrą, dėl kurios gaunamas mažas tankis. Taip pat, dėl savo šakotumo, LDPE patvarumas ir standumas mažėja, lyginant su paprastu polietilenu (PET) [25]. Mažo tankio polietilenas yra plačiai naudojamas daugelyje sričių. Iš šios medžiagos yra gaminami maišeliai, maisto pakuotės bei maistinės plėvelės [26]. Pagrindinis iššūkis, su kuriuo susiduria perdirbimo pramonė, yra rūšiavimas. LDPE neretai yra maišomas su kitų rūšių polimerais, todėl kyla sunkumų atskiriant šiuos komponentus. Taip pat iššūkį kelia po perdirbimo stipriai suprastėjusi šio plastiko kokybė [27].

Polipropilenas (PP) SPI sistemoje yra pažymėtas 5 numeriu. Tai minkštos ir lengvos tekstūros termoplastikas, kuris yra baltos spalvos, nepermatomas. Šiam polimerui yra būdingas cheminis stabilumas, todėl jį lengvai galima dažyti. Taip pat PP yra atsparus stiprioms rūgštims bei šarmams. Polipropilenas, kaip ir didelio tankio polietilenas (HDPE) yra priskiriamas prie poliolenų grupės. [25]. Dažnai, siekiant pagerinti tam tikrai PP savybes, į ruošiamą polipropilena yra įmaišoma įvairių priedų. Pavyzdžiui, norint pagerinti tvirtumo savybes, į PP rekomenduojama pridėti stiklo pluošto. Dėl savo tvirtumo ir lengvo apdorojimo, polipropilenas yra plačiai gaminamas polimeras, kuris yra naudojamas daugelyje sričių, įskaitant ir namų apyvokos bei automobilių dalių gamybą. Nors šis polimeras yra atsparus stiprioms rūgštims bei šarmams, PP lengvai gali paveikti temperatūra bei šviesa. Kuomet polipropilenas yra veikiamas vienu iš šių dirgiklių, aplinkoje esantis deguonis geba pažeisti šio polimero tretinį vandenilį [28]. Oksidacijos greitis priklauso nuo šviesios intensyvumo bei lauko temperatūros [29].

6 numeriu yra žymimas polistirenas (PS). Šis polimeras yra gaunamas atliekant stireno monomero polimerizaciją. PS termoplastikas yra atsparus organinėms ir neorganinėms rūgštims, alkoholiams ir šarmams. Taip pat polistirenas priklauso nehidrolizuotų plastikų grupei, todėl, skirtingai nuo hidrolizuotų polimerų, PS būdingas atsparumas fermentinei depolimerizacijai [30]. Yra žinoma, kad plastikų perdirbimui bandoma pritaikyti fermentus, tačiau fermentinė hidrolizė veikia ne visiems plastikams. Taigi, tam, kad fermentai hidrolizuotų polimerą iki monomerų, jis turi priklausyti hidrolizuojamų polimerų grupei. Polistirenas yra priskiriamas nehidrolizuojamų polimerų grupei, todėl norint perdirbti šį plastiką fermentais yra sudėtinga, o pats procesas žymiai pailgėja. Nepaisant sudėtingo šio plastiko perdirbimo, PS yra plačiai naudojamas įvairiose srityse dėl savo savybių, tokių kaip ilgaamžiškumas, atsparumas fotooksidacijai bei plastiškumas, tačiau beveik visais atvejais šio polimero panaudojimas yra skirtas vienkartiniam naudojimui [31].

7 numeris yra naudojamas įvairiems plastiko gaminiams identifikuoti, kurie nepriklauso prieš tai šiame skyriuje aprašytoms kategorijoms. Šios kategorijos plastikus dažniausiai sudaro įvairių dervų mišiniai, dėl ko yra apsunkinamas šių atliekų perdirbimas. Šiai kategorijai gali būti priskiriamos daugiasluoksnės medžiagos ar bioplastikai. Pasitaiko atveju, kai 7 numeriu pažymėtos plastiko atliekos yra perdirbamos. Vienas iš pavyzdžių galėtų būti polikarbonatas (PC). Tai plastiko rūšis, kuri yra atspari karščiui, cheminėms medžiagoms, taip pat pasižymi puikiu optiniu skaidrumu, dėl ko praleidžia šviesą tik su minimaliais iškraipymais. Dėl šių savybių polikarbonatas yra puikiai pritaikomas akinių lęšiams gaminti [32].

Taigi, apibendrinant galima teigti, jog SPI kodų sistema yra išties naudinga rūšiuojant plastiko atliekas pagal jų sudėtį. Nors šie kodai neišsprendžia plastikų perdirbimo problemų, tačiau leidžia optimizuoti perdirbimo procesus, tokius kaip rūšiavimas.

1.2. Plastiko atliekų perdirbimo būdai

Siekiant suvaldyti grėsmingai didėjančią plastiko atliekų problemą, vis atrandama novatoriškų ir efektyvių sprendimų, kaip sumažinti šią problemą. Nors pakartotinis plastikų panaudojimas tiek išteklių, tiek aplinkosaugos požiūriu yra iš tiesų pageidautinas, tačiau šio tipo atliekų perdirbimo procesas taip pat yra techniškai ribotas bei ekonomiškai sudėtingas [33]. Iššūkius kelia užterštos plastiko atliekos, kurios gali būti netinkamos perdirbti arba mažinančios perdirbto plastiko kokybę, taip pat dėl plastikuose esančių įvairių priedų, tokių kaip plastifikatoriai, dažikliai, antioksidantai bei kitos medžiagos, apsunkinančios perdirbimo procesus [34]. Žvelgiant iš ekonominės pusės, perdirbtų plastikų kaina yra didesnė lyginant su gamyboje naudojamu pirminio plastiko kaina, nes plastikų rūšiavimo ir perdirbimo procesas yra brangesnis nei pirminio plastiko gamyba iš žaliavų. Taip pat, svarbu paminėti, kad perdirbtas plastikas ne visada atitinka pirminio plastiko kokybės standartus dėl perdirbimo metu užsilikusių priemaišų, todėl dažnai perdirbtą plastiką tenka papildomai rafinuoti arba maišyti su pirminiu polimeru, o tai dar labiau padidina tokio plastiko kainą [35]. Nepaisant anksčiau išvardintų iššūkių, technologijų pažanga skatina ieškoti naujų ir efektyvių būdų plastikui perdirbti. Taigi, šiuo metu plastiko atliekų perdirbimo tipus galima suskirstyti į tris pagrindines kategorijas [36]:

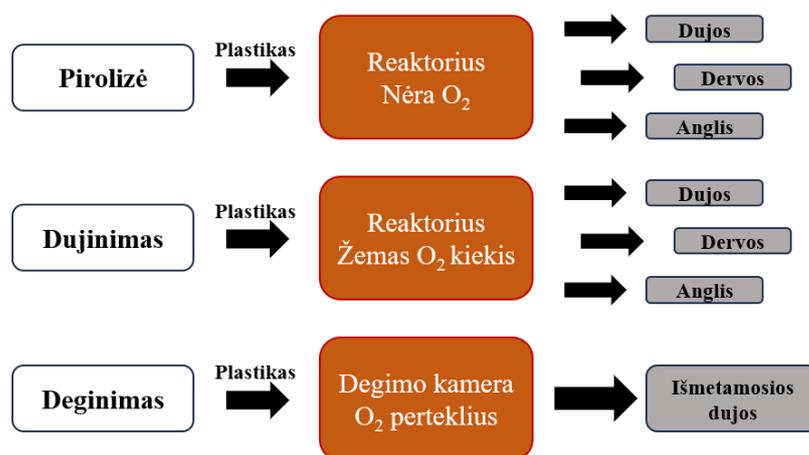
- mechaninį perdirbimą;
- cheminį perdirbimą;
- termocheminį perdirbimą.

Mechaninis plastiko atliekų perdirbimas yra plačiausiai paplitęs atliekų perdirbimo būdas [37]. Šio perdirbimo metu galutinis produktas yra homogeniško plastiko granulės arba plastiko dribsniai. Mechaninio perdirbimo metu plastiko atliekos yra rūšiuojamos išskirstant jas pagal plastiko rūšį. Šis mechaninio perdirbimo etapas yra svarbiausias, nes kiekvieno plastiko lydymosi temperatūra yra skirtinga. Atskiriant skirtingas plastiko rūšis, galima gauti homogeniškus produktus. Jeigu plastikai bus netinkamai rūšiuojami, galutinio perdirbto plastiko kokybė būtų prastesnė. Pavyzdžiui, užteršus polivinilchloridą polietilenteraftalatu, keisis produkto spalva [38]. Kitas mechaninio perdirbimo etapas yra smulkinimas ir plovimas. Smulkinimas taip pat yra labai svarbus etapas, nes plastikuose yra įvairių medžiagų likučių, pavyzdžiui, etiketės, klėjai, maisto likučiai, taip pat ir kitų plastikų, kurie turi būti pašalinami keliais etapais. Dėl šios taršos gali atsirasti tikslinio produkto tempimo ir lenkimo, terminių savybių nuokrypių [39]. Prieš plovimą atliekos turi būti smulkinamos maždaug į 10 centimetrų ilgio gabalėlius, o po plovimo šie gabalėliai yra susmulkinami į 4 centimetrų ilgio gabalėlius. Tuomet atliekamas plovimas, kurio metu dažnai yra naudojami plovikliai (NaOH, FeCl₃)

[40]. Susmulkinti, išplauti ir išdžiovinti plastikai yra dedami į floatacijos vonią, kurioje poliolefinai yra atskiriami nuo kitų plastikų, tokių kaip polietilenas ar polivinilchloridas [41]. Atskyrus šias medžiagas, jos yra džiovinamos, o jei tikslinis produktas yra granulės, papildomai atliekamas granuliavimas [39]. Taigi, mechaninis plastiko perdirbimas yra ekonomiškiausias ir tinkamiausias būdas perdirbti didelio kiekio atliekas, tačiau paminėtina tai, kad gaunamo produkto kokybė pasižymi prastomis mechaninėmis savybėmis.

Cheminis perdirbimas yra apibūdinamas kaip procesas, kurio metu plastiko atliekos, naudojant cheminius reagentus, yra skaidomos į monomeras taip paverčiant šias atliekas į pradinę žaliavą kitų plastikinių gaminių gamybai [42]. Skirtingai nuo mechaninio perdirbimo, cheminio perdirbimo metu plastikas yra paverčiamas žaliava, iš kurios vėl galima gaminti naujus plastiko gaminius ar chemines medžiagas. Vienas iš įprastų cheminio perdirbimo būdų yra depolimerizacija, kai plastikai, esant kontroliuojamoms sąlygoms, pavyzdžiui, esant aukštai temperatūrai ir slėgiui, kai kuriais atvejais ir katalizatoriams, yra chemiškai suskaidomi į mažesnes molekules, kurios vėliau išgryninamos [43]. Šis perdirbimo būdas yra išties sudėtingas ir reikalauja daug specializuotų įrenginių bei cheminių reagentų, tačiau perdirbant plastiką cheminiu būdu, yra gaunami itin aukštos kokybės plastikai.

Trečiajai kategorijai priskiriamas termocheminis plastiko atliekų perdirbimas. Termocheminis perdirbimas yra atliekų, ypač polimerų, konversijos procesas, kuris yra grindžiamas sintetinių organinių medžiagų terminiu skilimu, kuomet naudojama aukšta temperatūra ir bedeguonė aplinka [44]. Tai perspektyvus būdas, kuris suteikia galimybę sumažinti neigiamą plastiko atliekų poveikį gamtai bei gyviems organizmams, taip pat prisideda ir prie žiedinės ekonomikos, nes šios atliekos gali būti paverčiamos vertingais energetiniais produktais [45]. Termocheminio perdirbimo metu yra naudojama aukšta temperatūra ir (arba) slėgis, taip pat, siekiant padidinti gaunamų produktų išeią, yra naudojami katalizatoriai. Taigi, termocheminio perdirbimo metodus galima išskirti į dvi grupes: pirolizę ir dujinimą.



1.1 pav. Plastikų perdirbimo būdai ir jų gaunami produktai

Remiantis iliustracija, pateikta 1.2 paveiksle, galima pastebėti, jog pirolizės procesas vyksta bedeguonėje (inertiškoje) aplinkoje. Pirolizės metu susidaro trys komponentai, tai yra sintezės dujos, dervos bei kietoji fazė – bioanglis. Analogiškai produktai yra išgaunami ir dujinimo metu, tačiau šiuo atveju, kaitinimo reaktoriuje esanti aplinka yra dalinai oksiduojanti. Kaip oksidatorius, dažnai yra naudojamas oras [46]. Palyginimui, paprasto deginimo metu, kuomet yra deguonies perteklius,

susidariusios dujos negali būti panaudojamos, o tiek pirolizės, tiek dujinimo metu gauti produktai yra vertingi ir tinkamai juos apdorojus, jie gali būti naudojami kurui gaminti.

1.2.1. Pirolizė

Vienas iš galimų plastiko atliekų termocheminio perdirbimo būdų yra pirolizės procesas, kuris yra priskiriamas prie ekologiškų metodų tvarkant atliekas, nes jo metu į aplinką yra išskiriama žymiai mažiau teršalų. Pirolizė – tai termocheminis procesas, kurio metu vykdomas polimerų skaidymas į monomerus terminiu būdu inertinėje aplinkoje, o kaip galutiniai produktai gaunamos dujos, bio-dervos ir anglis [47]. Pirolizė paprastai yra vykdoma 500 – 1200 °C temperatūrų intervale, priklausomai nuo pirolizės tipo, kai procese nedalyvauja oksiduojančios medžiagos arba jų yra nepakankamas kiekis oksiduoti tiriamajam bandiniui [48]. Pirolizės pirmoje fazėje polimeras skyla į monomerus, vyksta cheminių ryšių suskaldymas. Kuomet temperatūra yra keliami iki 600 – 700 °C, prasideda antroji fazė. Šios fazės metu pirolizuojamos medžiagos pradeda skilti į sočiuosius ir nesočiuosius angliavandenilius, vandenilį ir laisvuosius radikalus [49]. Taigi, pirolizės metu susidarančių junginių kiekis bei įvairovė priklauso nuo temperatūros dydžio, tačiau taip pat įtakos turi ir pirolizės trukmė bei pirolizuojamos medžiagos paviršiaus plotas [50]. Priklausomai nuo siekiamo rezultato, galima koreguoti pirolizės proceso darbinis parametrus, todėl pirolizė yra skirstoma į tris rūšis [51]:

- Lėtoji pirolizė,
- Greitoji pirolizė,
- Žaibiška pirolizė.

Lėtą pirolizę yra vadinamas procesas, kurio metu naudojama žemesnė temperatūra, o trukmė yra ilgesnė [52]. Įprastai šios rūšies pirolizės metu taikoma temperatūra svyruoja nuo 300 °C iki 600 °C, o kėlimo greitis yra didesnis nei 5 °C/min, tačiau ne didesnis nei 100 °C/min [47]. Šis metodas dažnai naudojamas tada, kai siekiama, kad galutinio produkto didžiausią dalį sudarytų bio-anglis, nes lėtosios pirolizės metu gaunama didelė bio-anglies išėiga dėl lėtos temperatūros kėlimo greičio [53]. Bioanglis yra kietasis pirolizės šalutinis produktas, kuris yra aromatinės policiklinės struktūros, daugiausiai sudarytas yra anglies (~ 85 %) bei nedidelio kiekio deguonies su vandeniliu. Bio-anglis pradeda formuotis dėl tarpmolekulinių persitvarkymo reakcijų, kai susidaro benzeno žiedai, kurie vėliau persitvarko ir sudaro policiklines struktūras. Šios reakcijos lemia pasikeitusias anglies savybes. Bio-anglis pasižymi didesniu paviršiaus plotu ir terminiu atsparumu, nes reakcijų metu padidėja anglies tinklinė struktūra [54]. Būtent lėtosios pirolizės sąlygos užtikrina didžiausią bio-anglies išėigą lyginant su greita ar žaibiška pirolize.

Greitoji pirolizė – tai terminio skaidymo procesas, kurio metu žaliava greitai paverčiama vertingais energetiniais produktais, tokiais kaip bio-dervos, bio-anglis ir sinerginės dujos. Ši pirolizės rūšis vyksta aukštoje temperatūroje, kuri įprastai svyruoja 450 °C – 800 °C intervale [53]. Taip pat, greitosios pirolizės metu, temperatūros kėlimo greitis yra didesnis nei lėtosios, kuris siekia 300 °C/min, o garo fazės išbuvimo trukmė yra trumpesnė nei 2 sekundės [47]. Šios sąlygos leidžia maksimaliai padidinti bio-dervų išėigą. Greitosios pirolizės metu plastikai yra greitai kaitinami bedeguonėje aplinkoje, todėl akimirksniu išsiskiria lakūs organiniai junginiai, kurie vėliau, garų aušinimo metu, kondensuojasi į bio-dervas [55]. Susidariusių bio-dervų sudėtis priklauso nuo pirminės medžiagos prigimties, taip pat ir nuo vykdomos pirolizės temperatūros kėlimo greičio bei išlaikymo trukmės. Įprastai bio-dervų cheminė sudėtis pasižymi plačiu junginių spektru, tačiau

išskirti galima tris pagrindines grupes: vanduo, organiniai junginiai ir pelenai, kurių bio-dervose aptinkami ištis maži kiekiai. Į bio-dervų organinių junginių sudėtį įeina alkoholiai ir furanai, fenoliai ir aldehydai bei įvairios organinės rūgštys [56]. Svarbu paminėti, kad pirolizės metu susidariusias dervas sudaro dvi fazės. Viena fazė yra vandeninė, kurioje gausu ištirpusių mažesnės molekulinės masės organinių junginių. Taip pat vandeninėje fazėje yra nemažas kiekis organinių junginių, kurie yra prisotinti deguonimi. Nevandeninėje fazėje yra gausu aromatinių ir policiklinių aromatinių angliavandenilių bei didesnės molekulinės masės organinių junginių [57]. Yra apskaičiuota, kad greitosios pirolizės metu gali būti pasiekama iki 70 – 75 % bio-dervų išeiga, priklausomai nuo pasirinktų proceso parametrų ir naudojamų atliekų charakteristikų. Išeigos dydis priklauso nuo daugelio veiksnių, įskaitant pirolizės temperatūrą, slėgį, reakcijos laiką, žaliavos sudėtį ir drėgmės kiekį [58].

Žaibiška pirolizė yra pažangi termocheminio perdirbimo technologija, kuri pasižymi labai greitu procesu. Ši pirolizės rūšis išsiskiria tuo, kad jos metu yra naudojamas labai greitas kaitinimas, kurio temperatūros kėlimo greitis paprastai siekia 1000 °C per sekundę, tačiau literatūroje taip pat pasitaiko atvejų, kai temperatūros kėlimo greitis siekia ir 2500 °C/s [59,60]. Temperatūra, kuri yra pasiekama žaibiškos pirolizės metu gali svyruoti nuo 900 °C iki 1200 °C, o sulaikymo trukmė užima mažiau nei pusę sekundės [61]. Žaibiška pirolizė yra ypatingai patraukli dėl jos gebėjimo sparčiai transformuoti įvairias organines medžiagas į naudingus energetinius produktus, pavyzdžiui, bio-dervas, dujas bei bio-anglį. Ši technologija gali būti taikoma įvairiausioms žaliavoms, įskaitant biomasę, plastiką, gumą ir kitas organines atliekas. Be to, žaibiška pirolizė gali būti naudinga atliekų tvarkymo pramonėje, nes ji gali sumažinti atliekų kiekį ir prisidėti prie energijos išteklių atkūrimo bei aplinkos apsaugos [62]. Nepaisant daugelio teigiamų aspektų, šios rūšies pirolizės metodikoje taip pat kyla iššūkių, o vieni didžiausių yra didelės energijos sąnaudos bei technologinis sudėtingumas [63].

Apibendrinant galima teigti, kad dėl skirtingo temperatūros kėlimo greičio ir pirolizės trukmės, susidaro skirtingi galutinių produktų kiekiai. Taigi, lėtosios pirolizės metu gaunama daugiau bio-anglies, o greitosios ir žaibiškos – bio-dervų. Dėl šių priežasčių reikėtų atsižvelgti į pageidaujamą galutinį produktą ir pagal tai pasirinkti palankiausią pirolizės rūšį.

1.2.1.1. Katalizinė pirolizė

Tarp pageidaujamų pažangiųjų pirolizės metodų taip pat yra ir katalizinė pirolizė. Vienas didžiausių katalizinės pirolizės privalumų yra gaunamų galutinių produktų aukštesnė kokybė nereikalaujant esminių pirolizavimo įrangos pakeitimų [51,63]. Yra žinoma, jog pirolizės metu susidariusiose dervose yra gausu deguonies, todėl siekiant perdirbti šias dervas į transporto priemonių degalus, tokius kaip dyzelinas ar benzinas, yra reikalingas visiškas deguonies eliminavimas, nes deguonis mažina energetinę vertę. Visiškam deguonies pašalinimui yra taikoma katalizinė pirolizė, kurios metu yra naudojami katalizatoriai. Šie katalizatoriai dažnai yra taikomi tiek pirolizės metu, tiek pirolizavimo metu gautų dervų apdorojimo procese [64].

Vienas pagrindinių katalizinės pirolizės komponentų yra katalizatorius, kuris atlieka svarbų vaidmenį procese, kuomet siekiama padidinti vykstančių reakcijų efektyvumą, selektyvumą ir gaunamų produktų kokybę. Katalizinės pirolizės katalizatoriai yra specialiai sukurti tam, kad prisidėtų prie greitesnio organinių medžiagų skaidymo į energetiškai vertingus produktus, tokius kaip dervos, dujos bei anglis. Katalizatoriaus parinkimas yra labai svarbus siekiant didelio aktyvumo ir selektyvumo. Šis pasirinkimas apima tiek homogeninius katalizatorius, tokius kaip rūgštys ar šarmai tirpale, tiek heterogeninius katalizatorius, įskaitant kietuosius rūgščių ar šarmų katalizatorius. Naujausios

tendencijos rodo, kad pažangioje biodegalų gamyboje pirmenybė yra teikiama heterogeniniams katalizatoriams, o ne homogeniniams, nes juos lengva atskirti, taip pat galima pakartotinai naudoti ir dėl vieno etapo reakcijų jie yra ekonomiškai efektyvūs [65]. Naudojant tinkamai parinktą katalizatorių, galima efektyviai kontroliuoti reakcijos sąlygas ir maksimizuoti pageidaujamo produkto išeią, tuo pačiu minimizuojant nepageidujamų šalutinių produktų susidarymą bei energijos sunaudojimą [66]. Taip pat, pirolizės metu naudojant katalizatorių, reakcijos temperatūra gali būti sumažinama nuo 450 – 500 °C iki 300 – 350 °C, todėl sumažėtų energijos sąnaudos ir gamybos išlaidos. Iš esmės, priklausomai nuo katalizatoriaus rūšies, jis veikia taip, kad yra sumažinama aktyvacijos energija, kuri reikalinga krekingo procesui, proporcingam savo veiksmingumui. Todėl, kuo didesnis katalizatoriaus efektyvumas, tuo mažesnė temperatūra reikalinga krekingui [67]. Taigi, plastikų katalizinės pirolizės metu dažniausiai yra naudojami šių grupių katalizatoriai: skystojo katalizinio krekingo katalizatoriai bei silicio dioksido ir aliuminio oksido katalizatoriai. Ceolitai, kuriems būdinga aiški kristalinė struktūra, yra aliumosilikatai, kitaip nei silicio dioksido ir aliuminio oksido katalizatoriai, kurie turi amorfinę struktūrą. Ceolitų kristalinę gardelę sudaro tarpusavyje sujungti T–O₄ tetraedriniai vienetai, kur T yra centrinis atomas (gali būti silicis arba aliuminis), sujungtas su šiuos vienetus jungiančiais deguonies atomais. Šie tarpusavyje susiję statybiniai blokai sukuria įvairius trimačius mikroporų tinklus, dėl kurių atsiranda unikalios struktūrinės savybės. Skystojo katalizinio krekingo katalizatoriai paprastai susideda iš ceolito kristalo ir ne ceolitinės rūgštinės matricos, vadinamos silicio dioksido aliuminio oksidu, sujungtos rišamąja medžiaga. Šie katalizatoriai yra plačiai naudojami naftos chemijos perdirbimo sektoriuje sunkiajai naftai paversti lengvesniais produktais taikant krekingo procesus [67]. Priklausomai nuo katalizatoriaus rūgštingumo lygio, krekingas gali vykti dviem būdais: atsitiktiniu būdu arba skaidant galinę grandinę. Šio proceso metu susidaro vaška ir viduriniai distiliatai, pavyzdžiui, gazoliai ir benzinas, arba lengvieji angliavandeniliai, pavyzdžiui, C₃-C₅ olefinai [68].

Dar vienas populiarus katalizinis apdorojimas yra hidroleksigenacija. Pasak A. V. Bridžvoterio, nors katalizinės pirolizės metu gaunamos dervos iš karto yra naudojamos kaip žemos kokybės kuras šildymui katiluose ir varikliuose, jų potencialią vertę galima padidinti taikant patobulinimo procesus, pavyzdžiui, katalizinę hidroleksigenavimą [69]. Hidroleksigenacija yra cheminis procesas, kurio metu deguonis pašalinamas iš substrato dalyvaujant vandeniliui. Deguonies redukcija, siekiant sumažinti junginių funkcines savybes, gali vykti keliais mechanizmais, įskaitant tiesioginę hidrogenolizę, kuomet vandenilis nutraukia C–O jungtį, dehidrataciją, kurios metu C–O jungtis nutrūksta taip susidarant vandens molekulei, dekarboksilinimą, dėl kurio išsiskiria CO₂ ir dekarbonilinimą, dėl kurio išsiskiria CO [70]. Taikant šį metodą, susidariusios dervos gali būti paverčiamos į transportavimui tinkamus degalus ir vertingus tarpinius cheminius produktus [69]. Hidroleksigenacijos reakcijoms paprastai reikia didesnio slėgio ir temperatūros, dėl kurių lengviau susidaro produktų mišiniai. Esant aukštesnei temperatūrai bei slėgiui, nutrūksta C–C ryšiai, dėl ko persitvarko anglies struktūros. Taigi, norint gauti numatytus produktus, hidroleksigenacijos metu reikia naudoti tam tikrą katalizatorių, o mechanizmai priklauso nuo naudojamo katalizatoriaus tipo ir reakcijos parametrų. Pavyzdžiui, katalizatoriai, kurių sudėtyje yra tauriųjų metalų, paprastai yra naudojami kartu su Leviso arba Bronstedo rūgštinėmis sritimis tam, kad palengvintų C–O ryšių skilimą [65,70].

Katalizinė pirolizė yra pažangus metodas, kuris suteikia galimybę efektyviai panaudoti įvairias organines medžiagas transformuojant jas į vertingus energetinius produktus, tokius kaip aukštos kokybės kuras. Ši technologija pasižymi didesniu efektyvumu ir mažesniu šalutinių produktų kiekiu lyginant su tradicine pirolize, nes katalizatorius pagreitina reakcijų eigą ir pagerina produkto kokybę.

Katalizinė pirolizė yra perspektyvi alternatyva siekiant tausoti gamtos išteklius ir mažinti aplinkos taršą, prisidedant prie tvarios ir ekologiškos energetikos vystymo.

1.2.2. Dujinimas

Dujifikacija yra viena iš inovatyvių plastiko atliekų perdirbimo technologijų, kurią galima taikyti siekiant efektyviai panaudoti šią žaliavą. Proceso metu, esant aukštai temperatūrai ir oksidatoriui, plastiko žaliava yra konvertuojama į dujas, kuriose didžiausią dalį sudaro vandenilio (H_2) ir anglies monoksido (CO) dujos. Priklausomai nuo žaliavos savybių bei apdorojimo parametrų, taip pat susidaro ir papildomų šalutinių produktų, kurie dažniausiai yra mažesnės molekulinės masės angliavandeniliai, pavyzdžiui, anglies dioksidas (CO_2), metanas (CH_4), etinas (C_2H_2) ir kt. Taigi, dujinimo proceso metu vykstančios reakcijos yra sudėtingos. Terminis plastiko atliekų perdirbimas į vertingus produktus paprastai atliekamas aukštoje temperatūroje, kuri svyruoja nuo $700\text{ }^{\circ}C$ iki $900\text{ }^{\circ}C$ [71]. Proceso metu žaliava yra kaitinama aukštoje temperatūroje ir oksiduojama [72]. Dujifikuojant plastikus, pagrindinis susidarantis produktas yra anglies monoksido ir vandenilio dujos, taip pat susidaro mažesni kiekiai dujinių, nedidelės masės angliavandenilių. Susidaręs dujų mišinys yra vadinamas sinerginėmis dujomis, kurios gali būti naudojamos kaip gamtinių dujų pakaitalas, taip pat chemijos pramonėje kaip žaliava cheminių medžiagų gamybai [73]. Šis procesas prisideda prie tvarios ir ekologiškos gamybos vystymo, taip pat padeda efektyviai naudoti plastiko atliekas ir mažinti jų neigiamą poveikį aplinkai.

Dujinimo metu susidaro trys skirtingos fazės: dujų fazė, skystoji fazė, vadinama dervomis, ir kietoji fazė – anglis [71]. Įprastai dujofikuojant žaliavą pradiniai susidarantys produktai yra $C_{20} - C_{50}$. Iš šių junginių, krekingo dujų fazėje, susidaro lengvesni angliavandeniliai, pavyzdžiui, etenas ir propenas. Šie lengvesni angliavandeniliai, būdami nestabilūs aukštoje temperatūroje, dalyvauja reakcijose, kurių metu susiformuoja aromatiniai junginiai, pavyzdžiui, benzenas arba toluenas [72]. Termochemiškai apdorojant plastiką, pavyzdžiui, tokius plastikus kaip polietilenas arba polipropilenas, gaunami produktai daugiausia priklauso nuo krekingo reakcijų dujų fazėje. Taip pat susidarančių produktų kiekis ir sudėtis priklauso nuo temperatūros bei dujifikacijos trukmės, pavyzdžiui, ilgesnė lakiųjų medžiagų buvimo reaktoriuose trukmė ir aukštesnė temperatūra padeda sumažinti dervų susidarymą, tačiau intensyvina anglies formavimąsi [74].

Dujifikacijos ir pirolizės procesų esminis skirtumas yra deguonies naudojimas. Į dujinimo reaktorių įleidus deguonies, šis reaguoja su susiformavusia anglimi arba didesnės molekulinės masės angliavandeniliais taip paverčiant juos į lengvesnes angliavandenilių dujas. Taigi, dujinimo reaktoriuje susidarančių dujų šilumingumui bei sudėčiai didelę įtaką daro naudojamos dujinamos medžiagos rūšis ir kiekis. Dujifikacijos metu dažniausiai naudojami dujinimo agentai yra šie [75]:

- Oras,
- Deguonis,
- Garai.

Kadangi oras yra ekonomiškiausias dujinimo agentas, jis naudojamas plačiausiai, tačiau gaunamų dujų šilumingumas yra mažiausias. Šilumingumui įtaką daro ore esantis azotas, dėl kurio susidaro praskiedimo poveikis. Tačiau, nepaisant šio trūkumo, oras yra plačiai naudojamas mažuose ir vidutinio dydžio dujinimo reaktoriuose dėl naudojimo paprastumo, patogumo, saugumo bei eksploatavimo išlaidų. Dažnai oras yra derinamas su garais, kad būtų užtikrinamas pakankamas deguonies kiekis reaktoriuje, kuris yra būtinas degimo reakcijoms vykti [76].

Naudojant deguonį kaip dujinimo agentą, gaunamas mažesnis vandenilio kiekis, tačiau padidėja anglies dujinių junginių, pavyzdžiui, anglies monoksido arba anglies dioksido. Dujifikacijos metu, esant mažesnei deguonies koncentracijai, dujiniame produkte yra didesnis CO kiekis, o esant didesnei deguonies koncentracijai dujinimo terpėje – didesnis CO₂ kiekis. Tokiu atveju, jei deguonies kiekis viršija teorinį žaliavos sudegimui reikalingą kiekį, dujifikacijos procesas pasikeičia iš dujinimo į degimo procesą, todėl susidaro ne energetiškai vertingos dujos, o degimo metu gaunamos išmetamosios dujos. Šis degimo šalutinis produktas išlaiko juntamą šilumą, tačiau neturi jokios cheminės energijos arba likutinės šiluminės vertės [77]. Deguonis į dujifikavimo reaktorių gali būti tiekiamas tiek grynas, tiek per orą. Nepriklausomai nuo metodo, jis palengvina kontroliuojamą degimo kiekį, leidžiamą reaktoriuje, arba dalinį anglies dujinimą [78].

Jei dujifikacijos procese kaip dujinimo agentas yra naudojami garai, galutiniame dujiniame produkte bus pastebima didesnė vandenilio koncentracija anglies vienetui, dėl ko padidės vandenilio ir anglies santykis dujose. Daugelyje mažų ir vidutinio dydžio dujifikacijos reaktorių dažniausiai yra naudojami tik garai kaip dujinimo terpė arba garai yra kombinuojami su kitais agentais, tokiais kaip oras ir deguonis. Komerciniuose dujinimo procesuose dažniausiai yra pasitelkiamas dujų mišinys, sudarytas iš trijų arba bet kurių dviejų iš ankstesniame skyriuje nurodytų dujinimo agentų [77].

Taigi, dujinimas yra technologija, kuri transformuoja organines medžiagas į dujas, turinčias didelę energetinę vertę, o dujinimo taikymas atliekų perdirbimui taip pat prisideda prie aplinkos taršos mažinimo, nes leidžia efektyviai panaudoti plastiko atliekas, taip prisidedant prie tvarios energijos gamybos.

1.3. Termocheminių procesų metu naudojamo ZSM-5 katalizatoriaus savybės

Svarbiausias katalizatorių naudojimo tikslas yra pagreitinti dujinimo metu vykstančias chemines reakcijas, kurios apima polimerų grandinių krekingą. Atsižvelgiant į tai, kad dujinimo metu yra reikalingas ištis nemažas katalizatoriaus kiekis, labai svarbu parinkti tinkamiausią katalizatorių. Plastikų pirolizei bei dujinimo procesams yra sukurta daugybė katalizatorių tipų, įskaitant ZSM-5 (1.2 pav.). Mezoporiniai molekulinų sietų katalizatoriai yra plačiai naudojami polimerų terminio skaidymo procesuose. Didžiausias mezoporinių molekulinų sietų katalizatorių skirtumas nuo kitokio tipo katalizatorių yra jų topologija, kuriai būdinga tvarkinga porų struktūra. Be to, svarbu paminėti, kad sukurti katalizatoriai buvo tobulinami tokiais metodais, kaip pereinamųjų metalų impregnavimas į jų struktūrą, taip padidinant katalizinį efektyvumą [79]. Seniau atlikti tyrimai įrodė, kad metalų įtraukimas į katalizatoriaus struktūrą yra naudingas norint pagreitinti dehidrogenavimo aromatizaciją. Į katalizatorių pridėjus pereinamuosius metalus, pavyzdžiui, cinką, sidabrą ar galį, susiformuoja metalo-Leviso rūgštiniai centrai, kurie skatina šias reakcijas. I. Hereras *et al.* [80] siekė išsiaiškinti cinko ir aliuminio santykio ZSM-5 katalizatoriuje įtaką metanolio konversijai į aromatinus angliavandenilius. Tyrimo metu mokslininkai nustatė, kad įtraukus cinką į ZSM-5 sudėtį, Bronstedo rūgšties sumažėjo 0,13 mmol/g, tuo tarpu Leviso rūgšties kiekis padidėjo 0,58 mmol/g. Dėl šios priežasties ZSM-5 katalizatoriaus aromatinių angliavandenilių selektyvumas padidėjo 20 %.



1.2 pav. Katalizatoriaus ZSM-5 cheminė struktūra [81]

Ceolitui ZSM-5 yra būdingas didelis silicio (Si^{4+}) ir aliuminio (Al^{3+}) jonų santykis, dėl kurio jis įgyja rūgštinių savybių, labai svarbių kataliziniams reakcijoms. Jo karkasą sudaro tarpusavyje sujungti tetraedriniai silicio ir aliuminio atomai, formuojantys vienodo dydžio ir formos mikroporas ir kanalus. Šios mikroporas suteikia ZSM-5 didelį selektyvumą, ypač aromatiniams angliavandeniliams, leidžiantį tik tam tikro dydžio ir formos molekulėms patekti į jo struktūrą ir joje reaguoti [82,83]. Ši savybė ypač vertinga katalizuojant tokias reakcijas, kaip angliavandenilių konversija ar vertingų naftos chemijos produktų sintezė, kai būtina tiksliai kontroliuoti reaguojančių medžiagų ir produktų kiekius [84]. Dėl mezoporų didėja šio katalizatoriaus selektyvumas, nes jos palengvina prieigą prie aktyviųjų centrų [82]. Šis katalizatorius svarbiausią vaidmenį atlieka angliavandenilių kataliziniame krekinge ir metanolio konversijoje į benziną. Šiame procese ZSM-5 veikia kaip dvifunkcinis katalizatorius, kuris atlieka rūgštinę katalizę ir junginių selektyvumą, kad metanolis ir dimetileteris būtų efektyviai paverčiami vertingais angliavandenilių produktais, pavyzdžiui, tokiais kaip olefinai bei aromatiniai junginiai [85]. Unikali ZSM-5 porų struktūra riboja didesnių molekulių susidarymą, o tai supaprastina lengvesnės molekulinės masės angliavandenilių gavimą, kurie puikiai tinka degalų gamybai. Be to, ZSM-5 rūgštingumas atlieka svarbų vaidmenį inicijuojant reakcijas ir kontroliuojant produktų selektyvumą, todėl jis yra labai svarbus metanolio konversijos į benziną procese [86,87]. Dar ZSM-5 katalizatoriai gali būti sintetinami su skirtingais silicio bei aliuminio santykiais siekiant optimizuoti jų aktyvumą, stabilumą ir selektyvumą priklausomai nuo siekiamo rezultato [88]. ZSM-5 rūgštingumas gali keistis priklausomai nuo katalizatoriuje esančių silicio ir aliuminio santykio. Didėjant silicio ir aliuminio santykiui, katalizatoriaus rūgštingumas mažėja. Taip yra dėl to, nes katalizatoriaus rūgštingumas priklauso nuo aliuminio jonų kiekio. Didesnis silicio kiekis santykinai sumažina aliuminio kiekį katalizatoriaus struktūroje. Taigi, didesnis silicio ir aliuminio santykis reiškia, kad katalizatoriaus rūgštingumas mažėja [88]. Daugelis literatūroje skelbiamų tyrimų įrodė, kad, padidinus ZSM-5 rūgštingumą, yra pagreitinamos aromatizacijos reakcijos bei padidinamas aromatinių angliavandenilių selektyvumas, pavyzdžiui, Y. Goa *et al.* [89] tyrė fenilaminopropiltrimetoksisilano įtaką ZSM-5 katalizatoriaus rūgštingumui. Tyrimo metu mokslinė grupė nustatė, kad padidinus ZSM-5 rūgštingumą nuo 1,5 mmol/g iki 1,95 mmol/g, aromatinių junginių selektyvumas padidėjo 10 %.

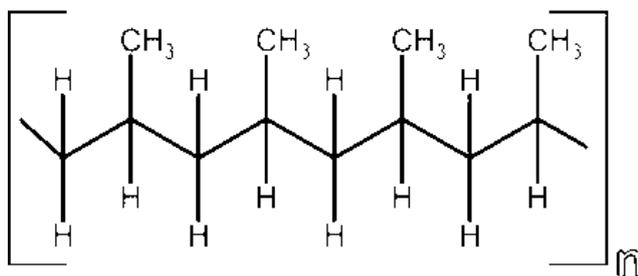
Atliekant plastiko atliekų dujinimą su ZSM-5 įkrova, plastikas yra dedamas į reaktorių, kuriame, veikiant aukštai temperatūrai, polimeras pradeda lydintis ir taip padengia katalizatoriaus paviršių. Vyksta adsorbicija, kurios metu polimerai sąveikauja su rūgštiniais aktyviaisiais centrais taip prasidedant skilimo reakcijoms. Yra manoma, kad pradinio etapo metu vyksta ne tik polimerų adsorbicija rūgštinėse zonose, tačiau taip pat vyksta ir karbenio jono susiformavimas. Karbenio jonas palengvina polimero molekulių skilimą. Šis jonas gali susiformuoti kai hidrido jonas yra

abstrahuojamas Leviso rūgšties vietoje, arba, kai polimeras yra papildomas protonu Bronstedo rūgšties vietoje. Reakcijos greičiui įtaką taip pat daro ir katalizatoriaus rūgštingumas, taigi, kai katalizatorius pasižymi dideliu rūgštingumu, krekingo metu yra skaidomos galinės grandinės ir formuojasi 2–6 C atomų olefinai. Priešingu atveju, kai yra mažas rūgštingumas, krekingo metu polimero grandinė yra skaidoma atsitiktiniu būdu, dėl ko formuojasi vašakai. Susiformavę produktai toliau tarpusavyje reaguoja taip susiformuojant lengvesnėms molekulėms [90]. Taigi, galima teigti, kad ZSM-5 yra universalus katalizatorius, kuris pasižymi išskirtiniu selektyvumu, rūgštingumu ir suderinamumu, todėl jis yra nepakeičiamas daugelyje pramoninių procesų, tokiu kaip naftos perdirbimas bei smulkiųjų cheminių medžiagų sintezė.

1.4. Apsauginių veido kaukių pirolizės produktai

1.4.1. Trisluoksnės medicininės veido kaukės

Trisluoksnės vienkartinės veido kaukės sudaro trys sluoksniai: vidinis, vidurinis ir išorinis. Išoriniam bei vidiniam sluoksniams gaminti naudojama neaustinė medžiaga, o vidurinis sluoksnis gaunamas iš pūtimo ir lydymo būdu gaminamos medžiagos. Visi šie sluoksniai yra pagaminti polimero polipropileno (PP) pagrindu. Sintetiniam polimerui polipropilenui, pagrindiniam poliolefinų grupės plastikui, yra būdinga nepolinė prigimtis ir dalinis kristališkumas. Skirtingai nuo kitų plastikų, tokių kaip LDPE ir HDPE, polipropilenas pasižymi didesniu standumu ir atsparumu karščiui dėl aukštesnės lydymosi temperatūros. Jis yra plačiausiai gaminamas plastikas [91].



1.3 pav. Polipropileno struktūrinė formulė

Polipropilenas (1.3 pav.) turi šonines grupes, kurių cheminės jungtys yra tvirtesnės už grandinės pagrindo C-C jungtis, todėl, pirolizės metu, kaitinamas polipropilenas paprastai skyla į mažesnius fragmentus, taip išsaugodamas pradinę polimero cheminę struktūrą. Taigi, jų skilimo mechanizmas pirmiausia apima radikalų pagrindo skilimą [90]. 450 °C – 600 °C temperatūros intervale polipropilenas dažniausiai skyla į C₂₀₊ angliavandenilius. Tokie angliavandeniliai, esant kambario temperatūroje, paprastai yra vašakai. Kaip jau minėta, polipropilenas yra poliolefinas, todėl termiškai skaidant šį polimerą, susidaro daug olefinų [92]. Taigi, toliau keliant temperatūrą, susiformuoja C₁ – C₄ olefinų mišiniai, taip pat C₅ – C₂₀ olefinai bei nedidelis kiekis aromatinių angliavandenilių [93]. Etilenas ir propilenas yra žinomi kaip lengvieji olefinai, kurie yra būtini plastikų ir kitų cheminių medžiagų gamybai. V. Kaminskis *et al.* [94] pradėjo taikyti žiedinės ekonomikos principus plastiko atliekų pavertimo lengvaisiais olefinais technologijoje. Jos metu plastikas buvo perdirbamas pirolizės būdu. Tai leidžia išvengti nepanaudojamų plastiko atliekų kaupimosi ir jas paversti naudingais energetiniais produktais. Mokslinės grupės atlikti tyrimai parodė, kad polipropileno pirolizės metu gautų produktų didžiąją dalį sudarė lengvieji olefinai. Iš šių olefinų, didžiausią dalį sudarė etilenas, kurio nustatyta maždaug 37 %, kiek mažiau buvo nustatyta propileno (14 %), metano (9 %),

butadieno (7 %) ir 1-butadieno (2 %). Taip pat šio tyrimo metu pastebėta, kad gausiausiai dujų susidarė, kai temperatūra pasiekė 700 °C. Mokslininkų grupė taip pat tyrė ir susidariusios skystos frakcijos sudėtį. Buvo nustatyta, kad darvų didžiąją dalį sudarė aromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip benzenas, toluenas ir naftalenas.

Pirolizės metu gautos skystos frakcijos sudėtis paprastai nustatoma naudojant dujų chromatografiją arba atliekant dujų chromatografijos kombinuotos su masės spektrometru analizę. J. B. Gonsales *et al.* [95] atliko plastiko atliekų pirolizės metu gautos alyvos GC-MS analizę. Gauti rezultatai parodė, kad iš plastiko atliekų gautos alyvos cheminė sudėtis priklauso nuo pradinės sintetinio polimero cheminės struktūros. Pirolizės metu skystoji alyva, besiformuojanti iš polietileno, sudarė maždaug 56 % aromatinių ir apie 42,8 % alifatinių junginių, o polipropileno alyvos didžiausią dalį sudarė aromatiniai junginiai, maždaug 53 %, kiek mažiau nustatyta alifatinių junginių, kurių kiekis siekė 45 %. Taigi, abu šie junginiai yra poliolenai, tačiau galima pastebėti, kad šių polimerų alyvos didesniąją dalį sudaro aromatiniai junginiai.

1.4.2. Tekstilinės apsauginės veido kaukės

Tekstilė yra lengviausiai pasiekama medžiaga apsauginėms veido kaukėms gaminti, o kiekviena iš jų pasižymi skirtingu filtravimo gebėjimu ir oro pralaidumo savybėmis. Tekstilinės veido kaukės gali būti gaminamos iš įvairiausių medžiagų: medvilnės, merino vilnos, šifono ar šilko, tačiau dėl medžiagos pigumo ir plataus prieinamumo, tekstilinių kaukių gamybai dažniausiai pasirenkama medvilnė [96]. Yra žinoma, kad medvilnė – tai biomasė, kurią sudaro maždaug 95 % polisacharido celiuliozės, o likusieji 5 % yra neceliulioziniai junginiai, kurie dažniausiai randami ląstelių sienelėse. Jose yra gausu vaško, pektininių medžiagų bei organinių rūgščių [97].

Pirolizės metu tekstilės pluoštas yra suskaidomas į mažesnius molekulinis fragmentus, todėl gaunami įvairūs produktai, kuriuos galima panaudoti įvairiose srityse [98]. Biomasę daugiausiai sudaro celiuliozė, hemiceliuliozė ir ligninas, kurių kiekvienas pasižymi skirtingomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, todėl pirolizės metu vyksta skirtingos termocheminės reakcijos [99]. Pirolizės proceso metu biomasė paprastai yra kaitinama nuo 300 °C iki 700 °C temperatūros, todėl jos sudėtinga polisacharidinė struktūra suyra. Šis skilimas pirmiausia apima celiuliozės, pagrindinės medvilnės pluošto sudedamosios dalies, kartu su hemiceliulioze ir ligninu, skilimą [99,100]. Didėjant temperatūrai, lakieji junginiai, tokie kaip organinės rūgštys ir įvairūs junginiai, turintys deguonies, išsiskiria dujų pavidalu. Šios dujos, sudarytos iš angliavandenilių, deguonies turinčių junginių ir kitų lakiųjų organinių junginių mišinio, gali būti surenkamos ir toliau perdirbamos į energetiškai vertingus produktus [92]. Terminės dekompozicijos metu gautų dujų sudėtis priklauso nuo biomasės rūšies ir sąlygų pirolizės reaktoriuose. Prie bio-dujų priskiriamos tokios dujos, kurios negali kondensuotis, pavyzdžiui, anglies dioksidas ir monoksidas, metanas, vandenilis, azotas, etanas ir etenai. Šios dujos formuojasi dėl cheminių reakcijų, kurios vyksta skylant biomasei [101].

Vienas iš pagrindinių medvilnės pirolizės produktų yra bio-dervos – tai tamsi ir klampi skysta frakcija, kurioje yra gausu organinių junginių, gaunamų skaidant celiuliozę ir hemiceliuliozę. Bio-dervos yra vertinga žaliava biodegalams, cheminėms medžiagoms ir kitiems vertingiems produktams gaminti [102]. Iš tekstilės gaunamose bio-dervose yra gausu įvairių cheminių grupių, tokių kaip alifatiniai ir aromatiniai junginiai, fenoliniai junginiai, organinės rūgštys, aldehydai, alkoholiai ir kiti deguonies turintys junginiai [103], tačiau bio-alyvos cheminė sudėtis labai priklauso nuo biomasės, iš kurios ji buvo gauta. Iš lignoceliuliozinės biomasės susiformavusiose bio-dervose yra didesnė

furanų koncentracija. Jie yra gaunami atliekant termocheminį celiuliozės ir hemiceliuliozės skaidymą. Fenoliniai junginiai formuojasi lignino krekimo metu, o ketonai gaunami termiškai skaidant ligniną bei hemiceliuliozę [104,105]. Vėlesniuose perdirbimo etapuose, pavyzdžiui, frakcionavimo, perdirbimo ir hidrinimo, bio-dervos gali būti perdirbamos į biodegalus, pavyzdžiui, bio-benziną, bio-dyzeliną ir bio-reaktyvinius degalus. Be to, bio-dervos gali būti naudojamos kaip žaliava cheminių medžiagų, tokių kaip fenoliai, furanai ir levogliukozanas, kurios naudojamos plastikų, dervų ir vaistų gamyboje, sintezei. Bio-dervų elementinė sudėtis, fizikinės bei cheminės savybės pastebimai skiriasi nuo iš naftos gaunamų dervų dėl to, kad biomasė pasižymi dideliu deguonies kiekiu [102]. J. Li *et al.* [106] siekė įvertinti lėtosios pirolizės įtaką iš kviečių šiaudų besiformuojančių bio-dervų sudėčiai ir kiekiui. Tyrimo metu buvo nustatyta temperatūra, kuriai esant bio-dervų išeiga siekė 33 %. Nustatyta temperatūra buvo lygi 700 °C, toliau keliant temperatūrą, susidarančių lakiųjų junginių kiekis mažėjo. Mokslininkų teigimu, didžiausi nustatyti bio-dervose esantys junginiai buvo fenolio, 4-etil-2-metoksifenolio, 2-metoksi-4-vinilfenolio ir 2,6-dimetoksifenolio.

Be bio-dervų, medvilnės pirolizės metu taip pat susidaro bio-anglis, kuri yra daug anglies turinti medžiaga, taip pat pasižyminti dideliu paviršiaus plotu ir porėtumu. Dėl šių priežasčių biomasės bio-anglis gali būti puikiai pritaikoma kaip veiksminga priemonė žemės ūkyje arba aplinkosaugoje [107]. Naudojama dirvožemyje, bio-anglis pagerina dirvožemio derlingumą, padidina vandens sulaikymą ir maistinių medžiagų apykaitą, taip pat didina pasėlių derlingumą ir mažina šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą dėl anglies dioksido sekvestracijos [108].

1.5. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas

Projekto temos pagrindas yra pavojingų atliekų – trisluoksnių vienkartinė ir tekstilinių kaukių terminė dekompozicija išgaunant energetiškai vertingus produktus. Tai išties aktuali tema, kuri turi didelį pritaikymo potencialą, atsižvelgiant į dabartinę neperdirbamų plastikų ir atliekų kaupimosi problemą. Toks atliekų perdirbimo būdas suteikia galimybę neperdirbamas ir pavojingas atliekas paversti atgautine žaliava, kuri būtų naudojama tvariai energetinių produktų gamybai taip prisidedant prie žiedinės ekonomikos veikimo. Atlikus literatūros apžvalgą galima teigti, kad plastikų klasifikavimas yra svarbus žingsnis siekiant efektyvaus perdirbimo proceso. Įvairūs perdirbimo būdai, tokie kaip pirolizė ir dujinimas, yra plačiai naudojami atliekų konversijai į energetiškai vertingus produktus. Ypač daug dėmesio skiriama plastiko atliekų pirolizės procesui, kurio metu formuojasi dujos, dervos ir anglis. ZSM-5 katalizatorius yra svarbi priemonė katalizinėse pirolizės reakcijose, kuri padeda pagerinti produktų išeigą ir kokybę. Taip pat pirolizės ir dujinimo metu susidarantiems galutiniams produktams įtakos turi pasirinkta proceso temperatūra ir aplinka. Apžvelgti tyrimai taip pat atskleidė, kad polipropileno ir medvilnės pirolizės metu gali susidaryti įvairūs produktai, tokie kaip dervos, anglis ir lengvieji olefinai, kurie gali būti pritaikomi įvairiose srityse, pradedant energijos gamyba ir baigiant žemės ūkiu bei aplinkos inžinerija. Kylančios plastiko atliekų problemos pabrėžia jų perdirbimo technologijų svarbą siekiant išspręsti aplinkosaugos problemas ir sukurti tvarias alternatyvas plastikų atliekoms perdirbti.

2. Medžiagos ir tyrimo metodai

2.1. Tiriamoji medžiaga ir paruošimas

Tiriamoji medžiaga – trisluoksnės vienkartinės ir tekstilinės apsauginės kaukės bei jų granulės. Prieš atliekant eksperimentus, yra svarbu tinkamai apdirbti ir paruošti tiriamąją medžiagą, kadangi bandinio dalelių dydis daro įtaką šilumos perdavimui, taip pat ir difuzijos greičiui. Kaukių granulių gamybai, visų pirma, kaukės buvo susmulkinamos į mažus gabalėlius naudojant smulkintuvą ir malamos elektriniu malūnėliu iki smulkių dalelių. Tuomet buvo formuojamos granulės naudojant granuliatorių. Toks medžiagos paruošimo būdas pasirinktas todėl, kad vienkartinės trisluoksnės kaukės yra sudarytos iš trijų skirtingų sluoksnių, o granuliavimas suteikia galimybę padidinti tiriamosios medžiagos homogeniškumą. Taip pat, šis bandinių ruošimo būdas pasirinktas ir dėl dujų difuzijos metu naudoto dujinimo įrenginio konstrukcijos, nes yra naudojamas nuolatinis žaliavos tiekimas sraigtiniu transporteriu. Be to, granules galima lengviau susmulkinti siekiant gauti smulkią homogenišką frakciją, o tai ypač svarbu, kuomet atliekami eksperimentai, kuriuose yra naudojama termogravimetrija.



2.1 pav. Vienkartinių medicininių (A) ir tekstilinių apsauginių (B) kaukių granulės

2.2. Tiesioginė analizė

Tiesioginė analizė – tai analitinis metodas, kurį taikant galima nustatyti plastikų chemines savybes, tokias kaip drėgmės, lakiųjų junginių, fiksuotos anglies ir pelenų kiekiai procentinėmis dalimis [109]. Šios analizės metu nustatoma, kokia procentinė bendros bandinio masės dalis sudega dujinėje būsenoje (lakieji junginiai), kietojoje būsenoje (fiksuota anglis) ir kiek procentų medžiagos sudaro neorganinės atliekos (pelenai) [110]. Svarbiausi veiksniai, kurie pirolizės proceso metu daro įtaką skysčio išėigai yra lakiųjų medžiagų ir pelenų kiekis. Dėl didesnio lakiųjų junginių kiekio bandinyje, didėja skysčio išėiga pirolizės metu, o dėl didesnio pelenų kiekio atvirkščiai – skysčio išėiga mažėja [109].

2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas

Siekiant įvertinti apsauginėse veido kaukėse esančią drėgmę, naudojamos lėkštelės, skirtos džiovimui. Visų pirma, tuščios lėkštelės yra išdžiovinamos džiovyklėje 105 °C temperatūroje, tuomet dedamos į eksikatorių atvėsti. Atvėsusios lėkštelės pasveriamos, svarstyklių rodmenys užrašomi, o lėkštelės sunumeruojamos. Tuomet, į lėkšteles, plonu sluoksniu dedamos susmulkintos

medicininės kaukės ir vėl sveriamas, o svarstyklių rodmenys užrašomi. Sveriamas po maždaug 1 g. Lėkštelės su bandiniais talpinamos į stacionarią džiovyklę, kuri turi būti įkaitinta iki 105 °C temperatūros. Džiovinimas vykdomas tol, kol bandinio masė visiškai nebekinta. Remiantis drėgmės nustatymo standartu LST EN ISO 21660-3:2021 en [111], džiovinimas baigtas tuomet, kai masės pokytis nėra fiksuojamas bent 60 min. Žinant pradinę mėginio masę ir mėginio masę po džiovinimo, galima apskaičiuoti vienkartinį medicininių kaukių drėgmės kiekį. Rezultatas išreiškiamas procentine dalimi nuo bendros bandinio masės.

2.2.2. Lakiųjų medžiagų kiekio nustatymas

Norint įvertinti lakiųjų junginių, esančių apsauginėse veido kaukėse, kiekį, reikia atlikti bandinio terminę analizę remiantis LST EN 15148:2010 [111] standartiniais reikalavimais. Bandinys turi būti tinkamai paruoštas, t.y. jis turi būti gerai išdžiovintas bei susmulkintas, kad medžiaga taptų homogeniška. Prieš pradėdant eksperimentą, pasveriami tyrimui naudojami tigliai, kurie yra pagaminti iš Al₂O₃, jų masė užrašoma, tuomet į tiglius dedamos išdžiovintos, susmulkintos kaukės ir vėl sveriamas. Vidutiniškai pasveriamas po 1 g. bandinio. Tuomet, tigliai su mėginiu dedami į krosnelę, kuri yra įkaitinama iki 900 °C temperatūros. Kaitinimo metu, į krosnelę tiekiamas suspaustas oras. Tyrimo trukmė – 7 minutės. Pasibaigus eksperimentui, tiglius su bandinio likučiais dedamas į eksikatorijų ir atvėsinaamas iki kambario temperatūros. Išsiskyrusių lakiųjų junginių kiekis yra apskaičiuojamas remiantis masės sumažėjimu.

2.2.3. Peleningumo ir fiksuotos anglies kiekio nustatymas

Medvilninių ir vienkartinį medicininių kaukių peleningumui įvertinti, naudojamos keramikinės lėkštelės, kurios, prieš pradėdant peleningumo nustatymo eksperimentą, turi būti gerai iškaitintos ir atvėsintos. Lėkštelės turi būti pasveriamos be bandinio, o svarstyklių rodmenys užrašomi. Eksperimentui atlikti, atsveriamas ir į paruoštas lėkšteles dedama vidutiniškai po 1 g susmulkintų kaukių. Iškaitintos ir atvėsintos lėkšteles kartu su bandiniu vėl sveriamos, o gauti svarstyklių parodymai užrašomi. Tuomet, lėkštelės su bandiniu dedamos į iki 250 °C temperatūros įkaitintą krosnelę ir joje kaitinama 60 minučių. Vykdoma oksidacija. Praėjus valandai, temperatūra keliama iki 550 °C temperatūros ir kaitinama bent 120 minučių. Pasirinkta oksiduojanti aplinka – oras. Remiantis LST EN 15403:2011 ir LST EN 14775:2010 [111] standartais, eksperimentas baigiasi, kuomet bandinio masė tampa pastovi ir nesikeičia 30 min. Nusistovėjus masei, bandinys sveriamas. Peleningumas nustatomas remiantis bandinio mase prieš įdedant į krosnelę ir jo likutine mase, o gaunamas rezultatas išreiškiamas procentais.

Atlikus drėgmės, lakiųjų junginių ir pelenų kiekio apsauginėse veido kaukėse įvertinimą, susidariusios fiksuotos anglies kiekis gali būti apskaičiuojamas pagal kitų susidariusių komponentų procentinę dalį, t.y. iš 100 % atėmus drėgmės, lakiųjų junginių ir pelenų kiekį procentais. Skaičiavimams atlikti, buvo naudojama 1 formulė.

$$FA = 100 \% - (D \% + LJ \% + P \%), \quad (1)$$

Čia FA – fiksuotos anglies kiekis (%), D – drėgmės kiekis (%), LJ – lakiųjų junginių kiekis (%), P – pelenų kiekis (%).

2.3. Pirminė analizė

Pirminė analizė (dar vadinama CHNS analize) – tai yra metodas, kuris suteikia galimybę atlikti bandinio elementinę analizę. Šiuo metodu galima kiekybiškai nustatyti anglies (C), vandenilio (H), azoto (N), sieros (S) kiekius organiniuose ir neorganiniuose mėginiuose. Šis metodas yra grindžiamas visišku mėginio sudegimu, o taikant šį metodą, galima nustatyti net mažiausius elementų kiekius. CHNS matavimai gali būti atliekami kietosioms, skystosioms, lakiosioms ir klampiosioms medžiagoms. Šis analizės metodas atlieka svarbų vaidmenį daugelyje sričių, pavyzdžiui, aplinkosaugos, biochemijos bei farmacijos, nes CHNS analizės metu yra nustatomi net mažiausi kiekiai ankščiau išvardintų elementų, taip pat, pagal gautus rezultatus, galima detalizuotai ištirti mėginio sudėtį ir įvertinti medžiagos savybes.

Pirminės analizės metu buvo naudojamas Flash 2000 CHNS analizatorius, kuris yra pateikiamas 2.2 paveiksle. Šio tyrimo pagrindą sudaro degimo procesas. Norint įvertinti kiekybinį elementų kiekį, reikia atlikti kiekvieno tiriamojo elemento kalibravimą naudojant didelio grynumo mikroanalitinius standartinius junginius, tokius kaip acetanilidas ir benzenkarboksirūgštis. Visų pirma, mėginys yra pasveriamas ir talpinamas į jau įkaitintą degimo reaktorių. Talpinimo procesą palengvina automatinė bandinių ėmimo sistema, kuri leidžia užtikrinti pastovias sąlygas reaktoriuje. Patalpintas mėginys deginamas kontroliuojamoje aplinkoje, kurioje yra naudojamas deguonies perteklius. Deguonies perteklius užtikrina, kad bandinyje esantys anglis, vandenilis, azotas ir siera atitinkamai virstų anglies dioksido (CO₂) dujomis, vandens (H₂O) garais, azoto (N₂) dujomis ir sieros dioksido (SO₂) arba trioksido (SO₃) dujomis. Nuo sieros kiekio mėginyje priklauso, ar susidarys sieros dioksidas, ar sieros trioksidas. CHNS analizatoriaus reaktorių yra įkaitinamas iki 1800 °C temperatūros. Vykdoma oksidacija. Pasibaigus oksidacijos procesui, stabdomas deguonies tiekimas ir pradeda leisti inertines dujas. Tyrimo metu naudotos inertinės dujos – helis. Degimo metu susidarę produktai iš degimo kameros yra pernešami inertinėmis nešančiosiomis dujomis (heliumu), ir perleidžiami per įkaitintą (apie 600 °C) chromatografinę kolonėlę su joje esančiu didelio grynumo variu. Pagrindinė vario paskirtis – pašalinti deguonį, kuris nebuvo suvartotas pradinio degimo metu, ir azoto oksidus, sieros trioksidus paversti azoto dujomis bei sieros dioksido dujomis. Po to, dujos praleidžiamos pro absorbcines gaudykles, kad liktų tik anglies dioksidas, vanduo, azotas ir sieros dioksidas. Išsiskyrusių dujų mišinio komponentai fiksuojami šiluminio laidumo detektoriumi. Gauti rezultatai analizuojami „Eager Xperience“ programa.



2.2 pav. Pirminės (CHNS) analizės įrenginys Flash 2000. 1 – CHNS kolonėlė, 2 – O kolonėlė, 3 – mėginio skirstymo sistema 4 – skystų mėginių skirstymo sistema

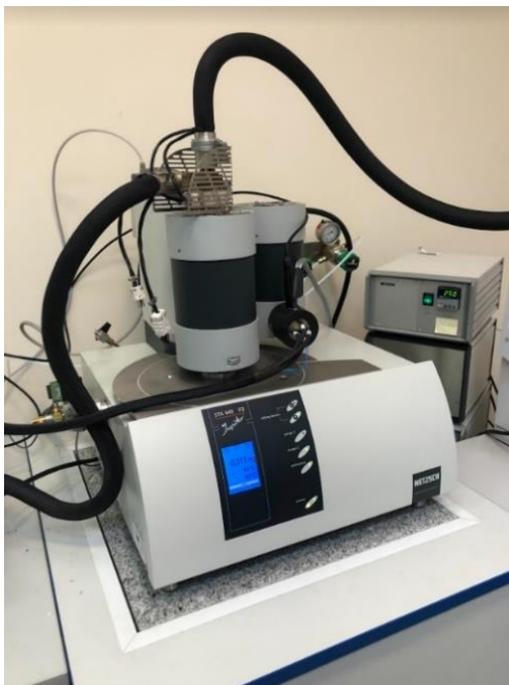
2.4. Termogravimetrinė analizė TGA

Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai yra analitinis metodas, kuris leidžia nustatyti medžiagos terminį stabilumą stebint bandinio masės kitimą kylant temperatūrai pastoviu greičiu per tam tikrą laiko tarpą. Termogravimetrinės analizės metu galima atlikti tiek dinامينius matavimus, kuomet tiriamasis objektas yra kaitinamas keliant temperatūrą pastoviu greičiu, tiek izoterminius matavimus, kuomet bandinys yra kaitinamas pastovioje temperatūroje. Dažnai termogravimetrinė analizė yra jungiama su kitais tyrimo metodais, kurie leidžia atlikti išsamesnę bandinio analizę, t.y. stebėti ne tik fizikinius pokyčius, kurie vyksta dėl keliamos temperatūros, bet ir įvertinti medžiagos, iš kurios pagamintas bandinys, charakteristikas.

Atliekant bandinio terminę dekompoziciją, pirmiausiai iš mėginio pasišalina drėgmė, tuomet lakieji junginiai ir galiausiai lieka fiksuota anglis, kuri dar yra vadinama likutine mase. Ją oksidavus deguonimi, yra gaunami pelenai. Termogravimetrinės analizės metu šis mėginio masės netekimo procesas yra atvaizduojamas kreive TGA. Pirminiai medžiagos terminio irimo taškai nustatomi naudojant DTG kreivę. DTG metodo pagrindą sudaro TGA kreivės pirmojo laipsnio išvestinė, kuri yra apskaičiuojama remiantis bandinio masės netekimu, esant atitinkamai temperatūrai arba laikui. Gauta kreivė atitinka skilimo greitį %/min arba %/°C, kuri leidžia nustatyti didžiausią masės netekimą priklausomai nuo laiko arba temperatūros. Taigi, norint įvertinti tiriamojo bandinio terminį stabilumą bei kitas termines savybes, galima remtis DTG kreivės pikais. Norint įvertinti šiluminius pokyčius, kurie vyksta bandinyje šiluminio proceso metu, dažnai naudojamas kitas diferencinis metodas – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSC). Juo galima fiksuoti tiek egzoterminius, tiek endoterminius procesus, kurie vyksta terminės dekompozicijos metu.

Vienas iš svarbiausių metodų, kuris leidžia apibūdinti pagrindinių komponentų procentinę bendros masės dalį ir termiškai suskaidyti medžiagą, yra termogravimetrinė tiesioginė analizė. Tiesioginės analizės metu galima nustatyti tiriamosios medžiagos drėgmės, lakiųjų junginių, fiksuotos anglies ir

pelenų kiekį vieno matavimo metu. Šių pagrindinių komponentų procentinis kiekis gali būti naudojamas plastikų savybėms įvertinti. Plastikai pasižymi mažu drėgmės, tačiau dideliu lakiųjų junginių kiekiu. Didelis lakiųjų junginių kiekis yra susijęs su plastikų reaktyvumu ir sąlygoja didelį bionaftos kiekio susidarymą.



2.3 pav. Termogravimetrinės analizės įrenginys NETZSCH STA 449 F3 Jupiter

Šio baigiamojo projekto metu termogravimetrinė analizė buvo atliekama naudojant terminės analizės prietaisą NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, kuris yra pateikiamas 2.3 paveiksle. Termogravimetrinės analizės įrenginio rezultatų analizei yra naudojama kompiuterinė programa NETZSCH Proteus, kuri, vykstant matavimams, atvaizduoja bandinio masės pokyčius, automatiškai atlieka matavimo metu gaunamų kreivių korekciją, apskaičiuoja DTG kreivės reikšmes, taip pat leidžia įvertinti bandinio masės netekimo žingsnius.

Prieš atliekant eksperimentus taikant termogravimetrinę analizę, labai svarbu atlikti plūdrumo korekciją. Yra žinoma, jog didėjant temperatūrai, dujų tankis taip pat didėja ir keičiasi slėgis, todėl gaunami rezultatai gali būti iškraipomi. Tam, kad išvengti šių netikslumų, reikalingas „tuščias“ matavimas. Jo metu naudojama ta pati temperatūrinė programa kaip ir tyrimo su mėginiu metu, tačiau į tigli nėra dedamas bandinys. Taip gaunama korekcinė kreivė, kuri ir yra naudojama korekcijoms atlikti kaip bazinė linija. Atlikus matavimą su mėginiu, gaunama masės netekimo kreivė iš kurios, naudojantis kompiuterine programa NETZSCH Proteus, atimama „tuščio“ matavimo metu gauta korekcinė kreivė. Jeigu tyrimo metu korekcinė kreivė nebūtų naudojama, terminės dekompozicijos metu būtų matomi bandinio masės padidėjimai.

2.4.1. Terminės analizės tyrimas mikro mastelyje inertinėje aplinkoje

Vienkartinių medicininių kaukių ir medvilninių apsauginių kaukių pirolizė N_2 dujų aplinkoje buvo vykdoma naudojant termogravimetrinės analizės įrenginį NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, aprašytą 2.4. skyriuje. Eksperimento metu, pradinė temperatūra buvo $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, kuri buvo keliami iki $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pasirinktas temperatūros greitis $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Vykdamas pirolizės tyrimą inertinėje aplinkoje, į krosnelę

teikiamų azoto dujų srauto greitis pasirinktas 60 ml/min. Naudota temperatūrinė programa pateikiama 2 lentelėje.

Tyrimo metu susidarę lakieji junginiai buvo nustatomi naudojant dujų chromatografą Agilent 7890A su kvadrupoliniu masių spektrometru Agilent 5975C ir naudojant Fourier infraraudonųjų spindulių spektrometrą Bruker Tensor 27. Į šiuos įrenginius dujos buvo tiekiamos iš TGA krosnelės per kaitinamą perdavimo liniją. Lakiųjų junginių sudėties tyrimai aprašomi 2.5. skyriuje.

2.1 lentelė. Terminės analizės inertinėje aplinkoje temperatūrinė programa

Eil. Nr.	Režimas	Temperatūra	Temp. kėlimo greitis (°C/min)	Trukmė (min.)	Dujų srautas (ml/min.)	
					N ₂	CO ₂
1.	Pradinės sąlygos	40			60	0
2.	Dinaminis žingsnis	900	20	00:43	60	0
3.	Izoterminis žingsnis	900		00:07	60	0
4.	Apsauginis žingsnis	910			60	0

2.4.2. Terminės analizės tyrimas mikro mastelyje dalinai inertinėje CO₂ aplinkoje

Vienkartinių medicininių kaukių ir daugkartinių tekstilinių kaukių pirolizė CO₂ dujų aplinkoje buvo vykdoma taip pat naudojant termogravimetrinės analizės įrenginį NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, aprašytą 2.4. skyriuje. Atliekant eksperimentą, pasirinkta pradinė 40 °C temperatūra, kuri buvo keliama iki 900 °C temperatūros. Temperatūros kėlimo greitis buvo lygus 20 °C/min. Taip pat, tyrimo metu į krosnelę buvo tiekiamos CO₂ ir N₂ dujos, kurių bendras tiekimo srauto greitis buvo lygus 60 ml/min. Reakcingųjų CO₂ dujų tiekimo srauto greitis buvo 40 ml/min, o N₂ dujos buvo naudojamos kaip apsauginės dujos, jų tiekimo srauto greitis buvo lygus 20 ml/min. N₂ dujas svarbu naudoti, siekiant apsaugoti termogravimetrinės analizės įrenginyje esančią svarstyklių sistemą, kuri yra jautri pirolizės metu susidariusių junginių poveikiui. Temperatūrinė programa pateikta 3 lentelėje.

2.2 lentelė. Terminės analizės dalinai inertinėje aplinkoje temperatūrinė programa

Eil. Nr.	Režimas	Temperatūra	Temp. kėlimo greitis (°C/min)	Trukmė (min.)	Dujų srautas (ml/min.)	
					N ₂	CO ₂
1.	Pradinės sąlygos	40			20	40
2.	Dinaminis žingsnis	900	20	00:43	20	40
3.	Izoterminis žingsnis	900		01:00	20	40
4.	Apsauginis žingsnis	910			20	40

Tyrimo metu susidarę lakieji junginiai buvo nustatomi naudojant dujų chromatografą Agilent 7890A su kvadrupoliniu masių spektrometru Agilent 5975C. Į šiuos įrenginius dujos buvo tiekiamos iš TGA įrenginio krosnelės per kaitinamą perdavimo liniją. Lakiųjų junginių sudėties tyrimai ir taikyti metodai aprašomi 2.5. skyriuje.

2.5. Terminės dekompozicijos metu gautų lakiųjų junginių analizė

2.5.1. Termogravimetrinė analizė kombinuota su Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometru (TGA-FTIR)

Naudojant Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopiją (FTIR), galima nustatyti tiriamojo mėginio chemines funkcines grupes. Matavimas remiasi funkcinių grupių gebėjimu absorbuoti konkretaus bangos dažnio infraraudonuosius spindulius, kurie atitinka funkcinių grupių cheminių ryšių virpėjimus, t.y. kai infraraudonieji spinduliai praeina pro bandinį, jis sugeria tik tam tikro ilgio bangas, o likusias praleidžia. Atliekant FTIR spektroskopiją, infraraudonųjų spindulių šviesa iš šaltinio sklinda per infraraudonųjų spindulių skirstytuvą, kuris padalina spindulius į du atskirus pluoštus. Vienas pluoštas yra naudojamas kaip etaloninis, kuris keliauja tiesiai į detektorius ir nesąveikauja su bandiniu, o kitas infraraudonųjų spindulių pluoštas sklinda per patį bandinį, kuris sugeria dalį spindulių, ir tik tuomet keliauja į detektorius. Šie pluoštai, pasiekę detektorius, interferuoja vienas su kitu ir, remiantis IR spindulių intensyvumo skirtumu yra gaunama interferograma.

Atliekant tekstilinių ir vienkartinių medicininių kaukių terminį skaidymą, išsiskiria dujos, kurios analizuotos taikant TGA-FTIR metodą. Jo metu buvo naudojamas 2.4. skyriuje aprašytas termogravimetrinės analizės įrenginys NETZSCH STA 449 F3 Jupiter kombinuotas su IR spektroskopijos įrenginiu Bruker Tensor 27, pateiktu 2.4 paveiksle. Eksperimento metu, išsiskiriančios dujos iš TG įrenginio buvo tiekiamos įkaitinta iki 250 °C temperatūros perdavimo linija tiesiai į kaitinamą infraraudonųjų spindulių spektroskopijos prietaiso Bruker Tensor 27 dujų celę. Siekiant užtikrinti, kad bandinio terminės dekompozicijos metu išsiskyrę didelės molekulinės masės dujiniai junginiai liktų tokioje pačioje būsenoje ir nesikondensuotų ant įrenginio sienelių, dujų kamera ir dujų perdavimo linija turi būti įkaitinamos bent iki 250 °C temperatūros. FTIR spektroskopijos įrenginyje molekulių funkcinėms grupėms nustatyti yra naudojamas MCT detektorius, veikiantis -196 °C temperatūroje. Tokiai temperatūrai pasiekti buvo naudojamas skystas azotas, kurio talpa įrenginyje turi būti pildoma skystu azotu kas 3 valandas. Infraraudonųjų spindulių absorbcijos matavimas vyko 4500-650 cm⁻¹ bangų skaičiaus diapazone. Rezultatų, gautų eksperimento metu, analizei buvo naudota specialiai šiam įrenginiui sukurta programa Opus v7.0.



2.4 pav. TG-FTIR spektroskopijos įrenginys Bruker Tensor 27

2.5.2. Termogravimetrinė analizė kombinuota su dujų chromatografu ir masių spektrometru (TGA-GC/MS)

Atliekant vienkartinių medicininių kaukių pirolizę, susidariusių lakiųjų junginių analizė buvo atliekama naudojant dujų chromatografą Agilent 7890A kartu su kvadrupoliniu masių analizatoriumi Agilent 5975C (2.5 pav.). Susidariusių dujų molekulių pernešimui per kolonėlę turi būti pasirinktos inertinės dujos, kurios nereaguotų su pačiu mėginiu, todėl kaip nešančiosios dujos buvo pasirinktos He dujos. Pasirinktas dujų srautas – 1,5 ml/min. Susidariusios mėginio dujos iš TG įrenginio į chromatografą buvo tiekiamos naudojant vakuuminę pompą. Tam, kad išvengti susidariusių dujų kondensacijos ant perdavimo linijos sienelių, perdavimo linija turi būti kaitinama bent iki 250 °C temperatūros. Dujų įleidimas į dujų chromatografą vykdomas rankiniu būdu, todėl labai svarbu tinkamu metu įleisti bandinį. Laikas, po kurio reikia įleisti bandinį, nustatomas naudojantis termogravimetrinės analizės programa NETZSCH Proteus. Šioje programoje esanti TGA kreivės pirmojo laipsnio išvestinės kreivė (DTG) nurodo, kada skilimas vyko sparčiausiai, t.y. kada susidaro didžiausias kiekis lakiųjų junginių, todėl susidariusios dujos ir yra įleidžiamos į dujų chromatografą nustatytu metu. Toks įleidimo laiko pasirinkimas leidžia nustatyti tikslesnę susidariusių junginių sudėtį. Chromatografo Agilent 7890A kolonėlės ilgis yra 30 metrų, jos skersmuo – 0,250 mm, sorbento sluoksnio storis – 0,25 μm. Atlikus lakiųjų junginių atskyrimą dujų chromatografu, atsiskyrę junginiai buvo nustatomi kvadrupoliniu masės spektrometru Agilent 5975C. Šis spektrometras fiksuoja jonų masės ir krūvio santykio reikšmes nuo 13 iki 300 m/z 160 °C temperatūroje. Gautų rezultatų analizei buvo naudota kompiuterinė programa MS Chemstation.



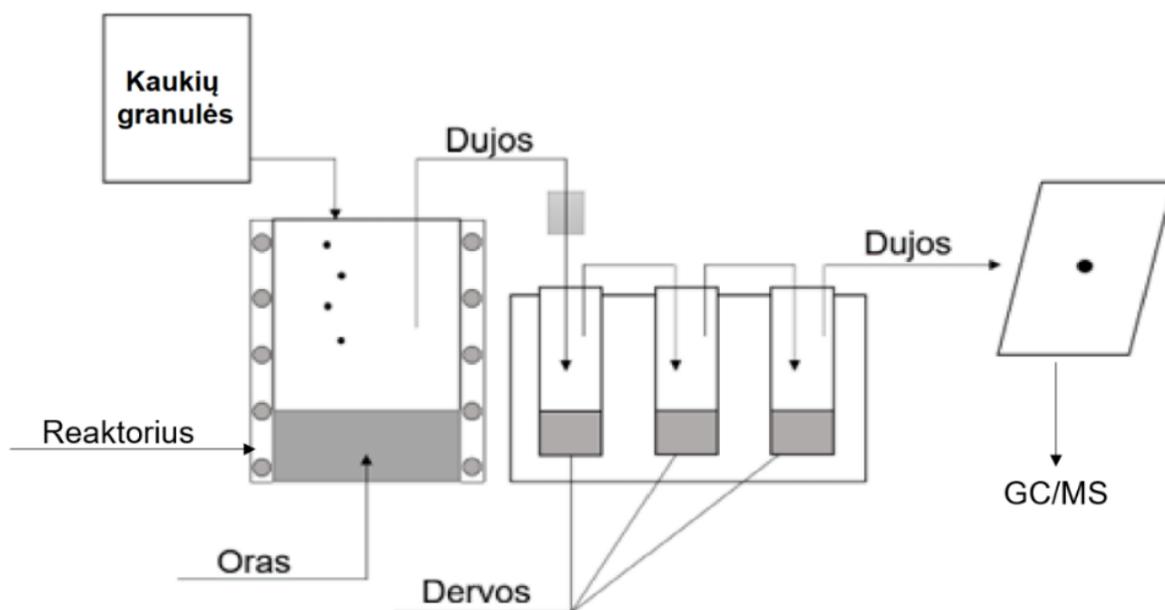
2.5 pav. Dujų chromatografas Agilent 7890A kombinuotas su masių spektrometru Agilent 5975C

2.6. Dujinimo tyrimas laboratorinio dydžio įrenginyje

Kaukių granulių dujų fiksacija buvo atliekama Lietuvos Energetikos Instituto suprojektuotu laboratorinio dydžio įrenginiu, kurio supaprastinta schema yra pateikta 2.6 paveiksle.

Eksperimento metu temperatūra buvo keliami iki trijų skirtingų temperatūrų: 700 °C, 800 °C ir 900 °C, pasirinktas temperatūros kėlimo greitis – 20 °C/min. Dujifikacijos metu, kaukių granulės buvo tiekiamos į cilindrinės formos reaktorių, į kurį tiekiamas oras ($\alpha = 0.22$). Susidariusios dujos vamzdeliu patenka į šešias, atitinkama tvarka sujungtas kolbas, iš kurių trys yra laikomos -20 °C

temperatūroje, o likusios trys – kambario temperatūroje. Visos kolbos yra užpildytos 75 ml izopropanoliu, kuriose surenkamos susidariusios kondensacinės dujos. Likusi nekondensacinė dujinė fazė yra surenkama į dujų surinkimo maišelius. Taigi, dujų fiksacijos metu susidaro anglis, dervos ir dujos. Dervų analizė buvo atliekama naudojant dujų chromatografą Varian GC-3800, o išsiskyrusias dujas buvo surenkamos į specialius, vožtuvus turinčius maišelius, esant skirtingoms temperatūroms (700 °C, 800 °C ir 900 °C) ir analizuojamos naudojant dujų chromatografą Agilent 7890A.



2.6 pav. Laboratorinio dydžio įrenginio supaprastinta schema

Susidarę dujiniai produktai buvo analizuojami dujų chromatografu Agilent 7890A su 2 kanalų termolaidumo detektoriais. Pirmasis kanalas skirtas deguonies, azoto, anglies dioksido, metano ir anglies monoksido bei lengvųjų angliavandenilių atskyrimui, pasirinktos nešančiosios dujos buvo azotas, kurių srautas – 30 ml/min. Vandenilio dujos buvo atskiriamos galiniame kanale, naudojant helio nešančiąsias dujas, pasirinktas dujų srautas 10 ml/min.

2.7. Terminės dekompozicijos metu gautos anglies analizė

2.7.1. Energijos dispersinė rentgeno spindulių analizė (EDS)

Energijos dispersinė rentgeno spindulių analizė (EDS) buvo naudojama elementinei medžiagų sudėčiai nustatyti. Šis metodas taip pat dažnai naudojamas medžiagų deformacijoms nustatyti. EDS sistema yra prijungta prie skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM). Ši sistema, naudojantis mikroskopo vaizdavimo galimybėmis, leidžia išanalizuoti tiriamąjį bandinį. EDS analizės metu gautą informaciją sudaro spektrai, kurių smailės atitinka tiriamos medžiagos sudedamuosius elementus. Be to, naudojant EDS metodą, galima atlikti ir vaizdinę analizę bei sudaryti bandinio elementų žemėlapi.

2.7.2. Brunauerio-Emmetto-Tellerio analizė (BET)

BET (Brunauerio-Emeto-Telerio) analizė yra plačiai taikomas fizikinis medžiagos apibūdinimo metodas. Atliekant BET analizę, galima įvertinti medžiagos savitąjį paviršiaus plotą bei poringumo pasiskirstymą. Šis metodas pagrįstas inertinių dujų, pavyzdžiui, azoto, fizine adsorbcija ant kietojo bandinio paviršiaus. Nustatytas medžiagos savitasis plotas yra išreiškiamas m^2/g . Taikant BET

analizės metodą, bandinio savitasis paviršiaus plotas nustatomas inertinių dujų, paprastai azoto arba argono, fiziorbcijos metodu ant bandinio paviršiaus. Paviršiaus plotas nustatomas esant pastoviai temperatūrai (izotermiškai), kuri priklauso nuo naudojamų inertinių dujų (pvz., 77 K skystam azotui). Inertinės dujos pasirenkamos atsižvelgiant į tiriamosios medžiagos savybes. Mažos dujų molekulės yra pritraukiamos prie kietojo bandinio paviršiaus ir atveria porėtą struktūrą, sudarydamos adsorbuotų dujų monosluoksni. Susidarius dujų molekulių monosluoksniui, mėginys patalpinamas į aplinką be azoto ir yra kaitinamas. Mėginio kaitinimas sukelia adsorbuotų azoto dujų molekulių desorbiciją ir pašalina jas nuo bandinio paviršiaus. Tuomet galima nustatyti išsiskyrusių dujų molekulių kiekį ir apskaičiuoti bandinio paviršiaus plotą bei porėtumą. Taikant BET analizės metodą vienkartinių medicininių kaukių savitojo paviršiaus ploto ir porėtumo įvertinimui, buvo naudojamos azoto dujos.

3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Tiesioginės ir pirminės analizės rezultatai

Atlikus tiesioginę vienkartinių medicininių kaukių analizę, buvo nustatytas masės pokytis keičiantis temperatūrai ir įvertintas vienkartinių medicininių kaukių drėgmės, lakiųjų junginių, fiksuotos anglies ir pelenų kiekis procentais. Atliekant drėgmės nustatymo tyrimą, buvo pastebėta, kad bandinio masė visiškai nepakito nuo pradinės masės, todėl galima teigti, kad medicininių kaukių drėgmės kiekis buvo lygus 0 %, antrojo mėginio matavimo metu nustatytas drėgmės kiekis buvo 0,54 %. Nustatant lakiųjų junginių kiekį, buvo užfiksuotas didelis masės sumažėjimas, apskaičiuota lakiųjų junginių dalis sudarė 95,66 % bendros bandinio masės, antrojo mėginio nustatytas lakiųjų junginių kiekis buvo 97,43 %. Atliekant peleningumo nustatymo tyrimą, apskaičiuotas peleningumas buvo lygus 4,25 % bendros mėginio masės, o antrojo mėginio – 2,04 %. Fiksuotos anglies kiekis buvo apskaičiuotas iš bendros vienkartinių medicininių kaukių masės atėmus drėgmės, lakiųjų junginių ir peleningumo kiekius. Pirmojo skaičiavimo metu apskaičiuotas fiksuotos anglies kiekis buvo lygus ~ 0,1 %, o atliekant antrąjį skaičiavimą, gautas rezultatas buvo lygus 0 %. Gauti vienkartinių medicininių kaukių tiesioginės ir pirminės analizės rezultatai pateikiami 3.1 lentelėje.

Remiantis kitų autorių atliktų tyrimų rezultatais, galima teigti, kad polipropileno pagrindu pagaminti produktai pasižymi išties mažu drėgmės kiekiu, o didžiausią bendros bandinio masės dalį sudaro lakieji junginiai. D. Seibas *et al.* [112] nustatė polipropileno ir polietileno atliekų pagrindines komponentes. Tyrimo metu įvertinta, kad polipropileno ir polietileno atliekų drėgmės kiekis išties sudaro nedidelę dalį, kurie atitinkamai lygūs 0 % ir 0,02 %. Fiksuotos anglies kiekis abiejuose bandiniuose buvo lygus 0 %, o pelenai sudarė 0,70 % ir 0,15 % atitinkamai. Didžiausią dalį sudarė lakieji junginiai, kurie siekė 99,30 % (polipropileno) ir 99,85 % (polietileno) bendros bandinio masės. Tiesioginės analizės metu gaunamas didelis lakiųjų junginių kiekis yra siekiamybė, nes šių junginių sudėtyje yra gausu energetiškai vertingų produktų, tokių kaip vandenilis. Taigi, lyginant šio tyrimo metu gautus rezultatus su kitų autorių duomenimis, galima teigti, kad gauti rezultatai yra būdingi polipropileno bandiniams.

3.1 lentelė. Vienkartinių medicininių kaukių tiesioginės ir pirminės analizės rezultatai, išreikšti procentinėmis bendros bandinio masės dalimis

	Drėgmė (%)	Lakieji junginiai (%)	Fiksuota anglis (%)	Pelenai (%)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
1	0	95,66	0,10	4,25	0	87,51	14,75	0
2	0,54	97,43	0	2,04	0	85,04	14,34	0
Vidurkis	0,27	96,55	0,05	3,15	<0,01	86,28	14,55	<0,01

Taikant elementinės analizės metodą CHNS, buvo įvertinti anglies, vandenilio, azoto ir sieros kiekiai procentinėmis dalimis vienkartinių medicininių kaukių mėginyje. Gauti rezultatai pateikiami 3.1 lentelėje. Galima pastebėti, kad didžiausias nustatytas kiekis buvo anglies, kuri vidutiniškai sudarė 86,28 %, o kiek mažiau – vandenilis, kurio vidutinė vertė siekė 14,55 %. Tiek azoto, tiek sieros elementų nustatytas kiekis buvo nežymus, kuris siekė mažiau nei 0,01 %. Nustatytas didelis anglies kiekis gali būti grindžiamas tuo, kad anglis yra pagrindinis PP cheminės struktūros komponentas, kuris sudarytas iš anglies ir vandenilio atomų grandinių. Remiantis S. Guo *et al.* atliktais tyrimais [113], tokios azoto, anglies, vandenilio ir sieros procentinės dalys yra būdingos polipropileno ir

polietileno sudėtyje turintiems gaminiams. Tyrimo metu mokslininkų grupė nustatė, kad polipropileno didžiausią dalį sudarė anglis ir vandenilis, kurie siekė 82,88 % ir 12,9 % atitinkamai. Mažiausią dalį sudarė sieros elementas, kurio nustatytas kiekis buvo lygus 0,89 %. Taip pat atliekant tyrimą, autoriai pastebėjo, kad azoto kiekis buvo lygus 0 %. Apibendrinant galima teigti, kad gauti elementinės analizės metu gauti rezultatai sutampa su kitų autorių pateikiamais duomenimis ir yra būdingi polipropileno produktams.

Tiriant drėgmės, lakiųjų junginių, fiksuotos anglies ir pelenų kiekius tekstilinėse kaukėse, buvo nustatyta, jog didžiausią kaukių masės dalį, kaip ir vienkartinėse medicininėse kaukėse, sudarė lakieji junginiai. Pirmojo matavimo metu nustatytas lakiųjų junginių kiekis buvo lygus 76,37 %, o atliekant antrąjį matavimą, lakiųjų junginių kiekis sudarė 80,15 % bendrosios bandinio masės. Galima pastebėti, jog lakiųjų junginių kiekis tekstilinėse kaukėse yra mažesnis lyginant su medicininėmis kaukėmis. Taip yra dėl to, jog tekstilinės kaukės yra gaminamos iš natūralaus medvilnės pluošto, kurio didžiąją dalį sudaro celiuliozė. Skirtingai nuo medicininių vienkartinų kaukių, kurios yra gaminamos iš sintetinių polimerų, kaitinant medvilninius bandinius, pirmiausiai, dėl silpnų ryšių, skyla smulkūs organiniai lakieji junginiai. Tiesioginės analizės metu taip pat buvo nustatomas drėgmės kiekis, kuris, pirmojo matavimo metu, sudarė 4,62 %, o antrojo 3,96 % bendros mėginio masės. Remiantis literatūra [114], toks drėgmės kiekis yra būdingas medvilniniams produktams. Atliekant peleningumo tyrimą, nustatytas pelenų kiekis tekstilinėse kaukėse buvo išties didelis. Pirmojo matavimo metu nustatytas pelenų kiekis buvo lygus 15,95 % bendros bandinio masės, o antrojo matavimo metu 14,67 %. Taip pat apskaičiuotas fiksuotos anglies kiekis iš bendros tekstilinių kaukių masės atėmus prieš tai minėtas dedamąsias. Fiksuotos anglies kiekis pirmojo ir antrojo skaičiavimo metu atitinkamai sudarė 3,06 % ir 1,22 % bendros bandinio masės. Gauti rezultatai pateikiami 3.2 lentelėje. Mokslininkai L. N. Domelsmitas ir R. J. Bernis atliko standartinės medvilnės dulkių cheminės sudėties tyrimą [114]. Šio tyrimo metu mokslininkai taikė įvairius metodus medvilnei ištirti, įskaitant ir tiesioginę analizę, kurios metu nustatytas drėgmės kiekis buvo kiek didesnis, lyginant su šio tyrimo rezultatais. Nustatytas drėgmės kiekis buvo lygus 8,2 %. Autorių teigimu, biomasės bandiniams yra būdingas didesnis drėgmės kiekis, lyginant su sintetiniais polimerais. Taip pat mokslininkai įvertino ir pelenų kiekį, kuris buvo labai panašus į šio tyrimo metu gautus rezultatus ir vidutiniškai sudarė 15,5 % bendros bandinio masės.

3.2 lentelė. Tekstilinių kaukių tiesioginės ir pirminės analizės rezultatai, išreikšti procentinėmis bendros bandinio masės dalimis

	Drėgmė (%)	Lakieji junginiai (%)	Fiksuota anglis (%)	Pelenai (%)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
1	4,62	76,37	3,06	15,95	0,09	41,82	6,56	0
2	3,96	80,15	1,22	14,67	0,09	43,22	6,15	0
Vidurkis	4,29	78,26	2,14	15,31	0,09	42,52	6,36	<0,01

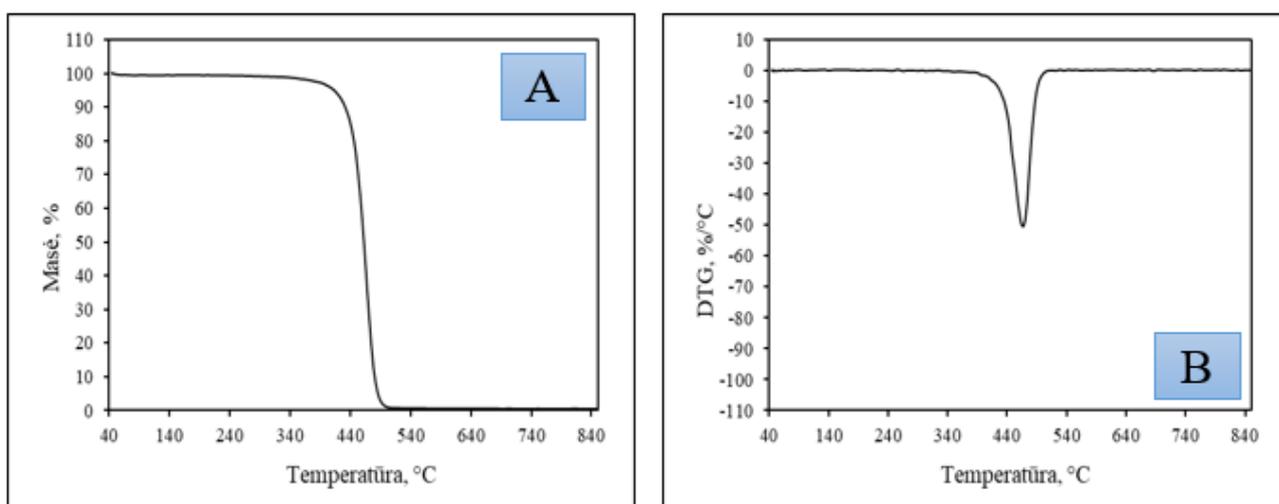
Elementinės analizės metu buvo vertinami azoto, anglies, vandenilio ir sieros kiekiai tekstilinėse kaukėse. Iš gautų rezultatų galima matyti, jog didžiausią dalį sudarė anglis. Pirmojo matavimo metu nustatytas anglies kiekis 41,82 % bendros mėginio masės, o antrojo matavimo rezultatas buvo lygus 43,22 %. Kiek mažesnę bendros bandinio masės dalį sudarė vandenilis, kuris, atitinkamai, pirmojo ir antrojo matavimo metu sudarė 6,56 % ir 6,15 %. Mažiausią tekstilinių kaukių dalį sudarė azotas. Išmatuotas azoto kiekis bandinyje abiejų matavimų metu buvo vienodas – 0,09 % bendros mėginio

masės. Remiantis literatūra [115], medvilninės kilmės produktams yra būdingi vidutiniškai 40 % anglies, apie 6 % vandenilio ir iki 0,1 % azoto kiekiai. Medvilniniuose produktuose dažniausiai nėra randama sieros elemento, todėl jų kiekis yra mažesnis nei 0,01 %. Galima teigti, jog gauti elementinės analizės rezultatai atitinka būdinguosius elementų kiekius, aprašomus literatūroje. Gauti rezultatai pateikiami 3.2 lentelėje.

3.2. Termogravimetrinės analizės rezultatai

3.2.1. Mikroterminė analizė inertinėje N₂ dujų aplinkoje

Atlikus vienkartinį medicininių kaukių terminės dekompozicijos tyrimą azoto dujų aplinkoje, gauta masės netekimo kreivė (A) ir jos pirmojo laipsnio išvestinė (B) pateikiama 3.1 pav. Eksperimentui atlikti buvo naudotas termogravimetrinės analizės prietaisas NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Bandymo metu temperatūra buvo keliama 20 °C per minutę greičiu, pasirinktas N₂ dujų srauto greitis 60 ml/min. Remiantis 3.1 paveiksle pateikiama masės netekimo kreivė (A), galima įvertinti bandinio elgseną kylant temperatūrai. Įprastai, termogravimetrinės analizės metu, maždaug iki 120 °C temperatūros stebimas nežymus masės sumažėjimas. Šio etapo metu garuoja drėgmė iš bandinio. Atlikus šį eksperimentą su vienkartinėmis medicininėmis kaukėmis, staigus masės mažėjimas stebimas, kai temperatūra pasiekia 467,6 °C. Todėl galima teigti, jog medicininėse kaukėse drėgmės kiekis sudarė 0 %. Kaukių terminis skilimas stebimas nuo 402,2 °C iki 507,1 °C temperatūros, kuri yra būdinga polipropileno pagrindu pagamintiems produktams. Šiame temperatūrų intervale bandinio masė sumažėjo 99,6 %, todėl galima teigti, kad lakieji junginiai sudarė 99,6 % bendros bandinio masės, taip pat, kad bandinio didžiausią dalį sudarė polipropilenas. Toliau stebimas masės nusistovėjimas. Pasibaigus eksperimentui, vienkartinį medicininių kaukių likutinė masė sudarė 0,4 % viso bandinio masės. Panašūs rezultatai buvo gauti ir Mariaus Majeuskio *et al.* [116] atliktame tyrime, kurio metu buvo nustatytas polipropileno terminio skilimo taškas. Keliant temperatūrą 20 °C/min greičiu, mokslininkų grupė nustatė, kad sparčiausias skilimas prasidėjo esant 440 °C temperatūrai.

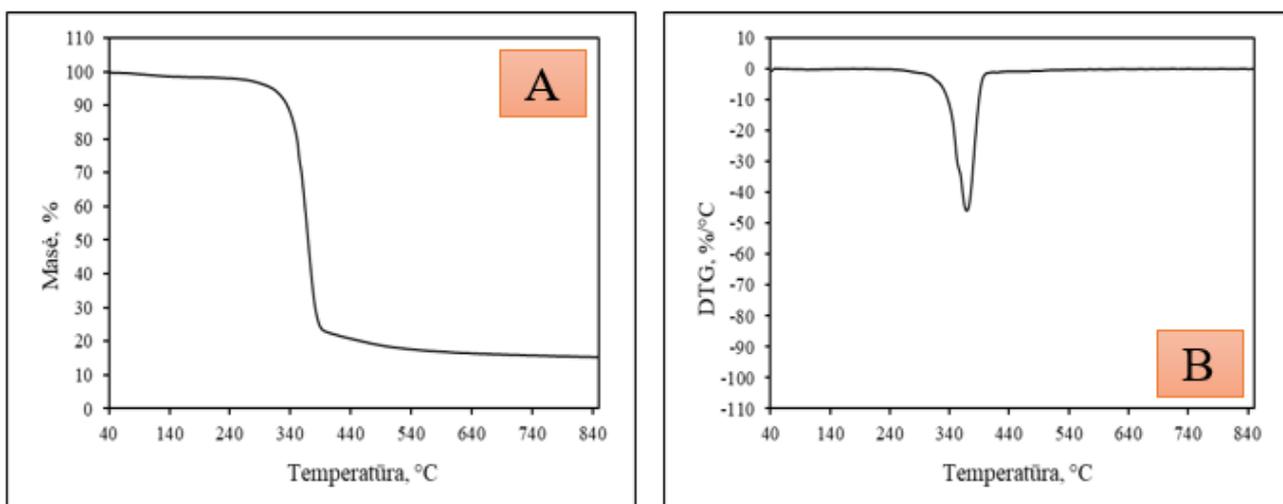


3.1 pav. Vienkartinį medicininių kaukių mikroterminės analizės inertinėje aplinkoje metu gautos TGA (A) ir DTG (B) kreivės

Antroji kreivė (B), pavaizduota 3.1 paveiksle, yra vienkartinį medicininių kaukių TGA kreivės pirmojo laipsnio išvestinė. Ši kreivė atvaizduoja bandinio masės kitimo greitį procentais per minutę. Nustatytas didžiausias masės kitimas vyko 467,6 °C temperatūroje, kai bandinio masės kitimo greitis

buvo lygus 50,26 % per minutę. Toks didelis masės pokyčio greitis gali būti siejamas su tuo, jog šios medicininės kaukės yra pagamintos iš polimero polipropileno, kuris, kaip žinoma, yra plastikas. Kaitinant medicininės kaukės, ilgos polimerų grandinės skyla tame pačiame temperatūrų intervale, ko pasekoje gaunama kreivė su viena ištiesine smaile. Remiantis pateiktomis kreivėmis, galima teigti, kad didžiausią vienkartinę medicininių kaukių dali sudarė lakieji junginiai.

Tekstilinių kaukių terminės dekompozicijos metu gautos kreivės yra pateikiamos 3.2 paveiksle. Remiantis pirmąja kreive (A), kuri atitinka bandinio masės netekimą, galima pastebėti, jog vyko trys skilimo etapai. Pirmojo etapo metu matome nežymų masės sumažėjimą. Būtent šiame etape iš mėginio pašalinama visa tekstilinėse kaukėse esanti drėgmė. Remiantis TGA kreive, galima teigti, jog drėgmės kiekis bandinyje yra 4,30 % bendros bandinio masės. Toliau stebimas masės nusistovėjimas iki 334 °C temperatūros, po to, bandinio masė pradeda intensyviai mažėti. Šiame etape pašalinama visi lakieji junginiai. Skilimas vyksta iki 417,7 °C temperatūros. Šiame temperatūrų intervale (nuo 334 °C iki 417,7 °C) išsiskiria lakieji junginiai, kurie sudarė vidutiniškai 78,41 % bendros bandinio masės. Trečiame etape, 417,7 °C iki 873,3 °C temperatūrų intervale masė nusistovi. Pasibaigus matavimui, gauta likutinė masė sudarė 17,29 % bendros bandinio masės.



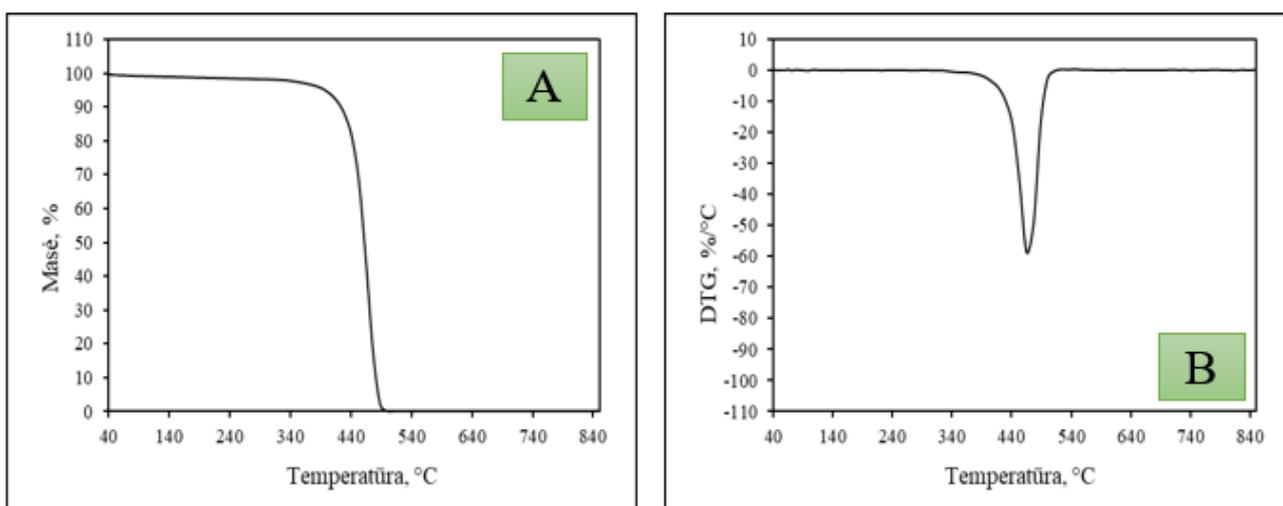
3.2 pav. Tekstilinių kaukių mikroterminės analizės inertinėje aplinkoje metu gautos TGA (A) ir DTG (B) kreivės

Antroji kreivė (B), pateikiama 3.2 paveiksle, yra tekstilinių kaukių TGA kreivės pirmojo laipsnio išvestinė. DTG kreivė buvo apskaičiuota naudojant NETZSCH Proteus Thermal Analysis programą. Remiantis šia kreive, galima įvertinti masės kitimo greitį procentais per minutę. Nustatytas didžiausias masės mažėjimo greitis buvo lygus 45,92 %/°C, esant 367 °C temperatūrai, kuri yra celiuliozės terminio skilimo taškas. Įprastai celiuliozė skyla maždaug 300 °C – 400 °C temperatūroje [117], todėl, remiantis šia informacija, galima teigti, jog bandinio didžiąją dalį sudėties sudaro celiuliozė. Galima pastebėti, jog DTG kreivės smailė nėra visiškai tiesi, nes ties 295,7 °C temperatūra stebimas smailės išplatėjimas. Iš tiesų tai yra dar viena smailė, kuri persidengia su celiuliozės skilimo smaile. Ši smailė, nors ir nežymi, atvaizduoja hemiceliuliozės skilimą. Įprastas hemiceliuliozės skilimo intervalas yra nuo 200 °C iki 300 °C temperatūros [117]. Hemiceliuliozė yra mažiau termiškai atspari, o jai skilti terminės dekompozicijos metu reikia mažesnės temperatūros, lyginant su celiulioze ar ligninu, tačiau jų skilimo intervalai yra artimi. Būtent dėl šios priežasties, terminės dekompozicijos metu gaunamos smailės dažniausiai persidengia. Taip pat smailių persidengimui įtakos turi ir pačių junginių kiekis bandinyje. Šiuo atveju, galima teigti, jog tiek celiuliozės, tiek hemiceliuliozės

bandinyje nėra daug, nes po eksperimento susidarė ištis didelė likutinė masė, kuri siekė net 17,29 % bendros tekstilinių kaukių bandinio masės.

3.2.2. Mikroterminė analizė dalinai inertinėje CO₂ dujų aplinkoje

Atlikus vienkartinių medicininių kaukių pirolizę CO₂ dujų aplinkoje, gauta masės netekimo kreivė (A) ir jos pirmojo laipsnio išvestinė (B) pateikiama 3.3 pav. Didžiausias masės netekimas matomas ties 465,3 °C temperatūra, kuri yra kiek mažesnė lyginant su inertiškoje aplinkoje atliktu tyrimu. Skilimą žemesnėje temperatūroje galėjo lemti CO₂ dujos, kurios sukelia oksidacinį skilimą. Remiantis kitų autorių atliktais mikroterminės analizės tyrimais, gauti rezultatai yra būdingi, kuomet tyrime yra naudojamos CO₂ dujos [118]. Susidariusių lakiųjų junginių kiekis buvo lygus 100 %. Likutinės masės visiškai nesusidarė, todėl buvo lygi 0 %. Šiam rezultatui įtakos galėjo turėti anglies dioksido reaktyvumas, kuomet temperatūra siekė 400 °C. Terminės dekompozicijos metu susidariusi fiksuota anglis galėjo reaguoti su CO₂ dujomis, dėl ko bandinys visiškai suskilo.

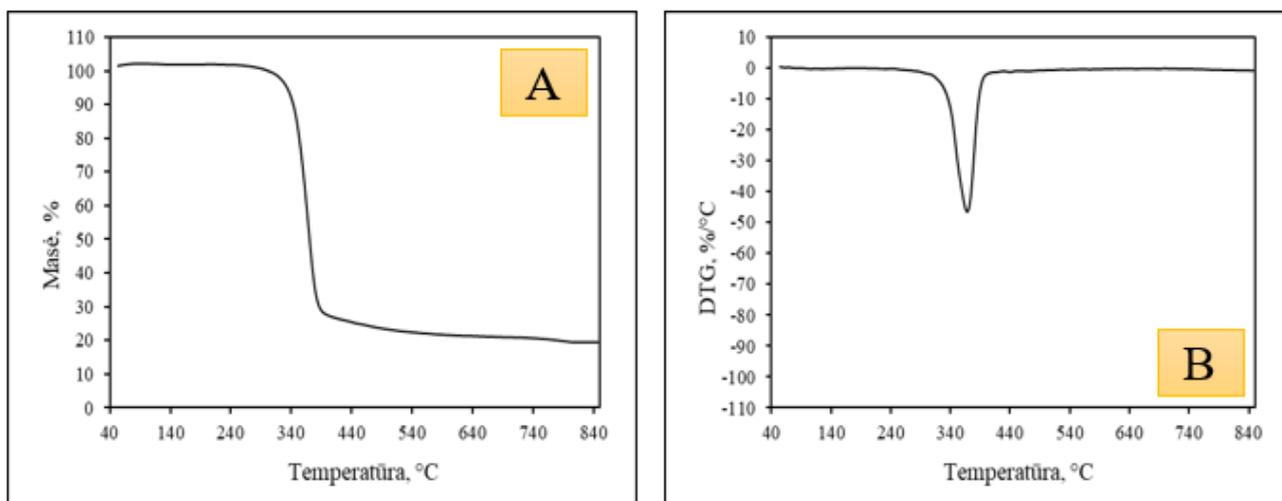


3.3 pav. Vienkartinių medicininių kaukių mikroterminės analizės dalinai inertinėje aplinkoje metu gautos TGA (A) ir DTG (B) kreivės

Pagal masės netekimo greitį apibūdinančią kreivę DTG (B), kuri buvo gauta tyrimą atliekant dalinai inertinėje aplinkoje, galima spręsti, kad greičiausiai terminis skilimas vyko 25 eksperimento minutę, kuomet buvo pasiekta 465,3 °C temperatūra. Ties šia temperatūra matomas tolygus pikas, todėl galima teigti, kad medicininių kaukių bandinio skilimas vyko siaurame temperatūrų intervale. Remiantis literatūroje pateikiama informacija [119], galima teigti, jog tokia temperatūra yra būdinga polipropileno pagrindu pagamintiems produktams, nes polipropileno skilimo temperatūra yra 450 °C – 650 °C. Nustatytas bandinio masės kitimo greitis – 98,6 %/°C.

Tekstilinių apsauginių veido kaukių mikroterminės analizės, kuri buvo atlikta CO₂ dujų aplinkoje, metu gauta masės netekimo kreivė (A) bei jos pirmojo laipsnio išvestinė (B). Rezultatai pateikiami 3.4 paveiksle. Temperatūrų intervale nuo 40 °C iki 200 °C bandinio masė nežymiai svyruoja, stebimas nedidelis masės sumažėjimas. Šio etapo metu iš bandinio pasišalina drėgmė. Remiantis gautomis kreivėmis, galima teigti, kad drėgmės kiekis sudarė labai mažą dalį bendros bandinio masės ir buvo lygus 1,2 %. Temperatūrai pasiekus 310 °C, bandinio masė pradeda staigiai mažėti, vyksta terminis skilimas, tačiau intensyviausiai jis yra stebimas vidutiniškai ties 360 °C temperatūra. Taigi, skilimas vyko 310 °C – 390 °C temperatūrų intervale, kurio metu išsiskyrė lakieji junginiai. Iš to galima daryti išvadą, kad lakiųjų junginių masės dalis buvo lygi 80,01 %. Šiuos rezultatus lyginant

su mikroterminės analizės inertiškoje aplinkoje rezultatais, galima pastebėti, kad dalinai inertiškoje aplinkoje skilimas prasideda šiek tiek žemesnėje temperatūroje. Tam įtakos turėjo matavimo metu naudojamos CO₂ dujos, nes jos, aukštoje temperatūroje, yra oksiduojančios. Todėl tyrimo metu CO₂ dujos galėjo sąveikauti su organiniais junginiais ir taip pagreitinti bandinio terminį skilimą. Nusistovėjus bandinio masei, užfiksuota likutinė masė buvo lygi 18,79 %.

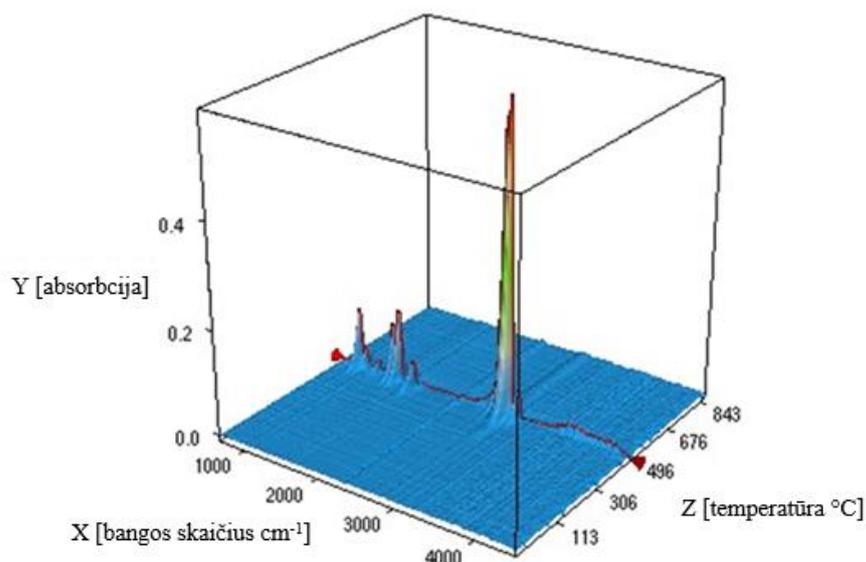


3.4 pav. Tekstilinių kaukių mikroterminės analizės dalinai inertinėje aplinkoje metu gautos TGA (A) ir DTG (B) kreivės

Vertinant tekstilinių apsauginių veido kaukių masės netekimo kreivę (B), galima pastebėti, kad didžiausias pasiektas masės netekimo greitis buvo lygus 46,49 %/°C. Šis greitis buvo pasiektas esant 368 °C temperatūrai. Taigi, galima teigti, kad tekstilinių kaukių terminė dekompozicija sparčiausiai vyksta esant šiai temperatūrai. Lyginant gautus rezultatus su mikroterminės analizės inertiškoje aplinkoje rezultatais, galima pastebėti, kad terminio skilimo temperatūra yra labai panaši, tačiau CO₂ dujų aplinkoje atliktos mikroterminės analizės metu gauta DTG smailė yra tiesesnė ir šiek tiek intensyvesnė. Šis pikas atitinka celiuliozės terminį skilimą. Taip pat matomas neryškus smailės išplatėjimas, kuomet temperatūra siekė 350 °C. Šis išplatėjimas yra siejamas su hemiceliuliozės skilimu. Kadangi tiek celiuliozės, tiek hemiceliuliozės skilimo temperatūros yra labai panašios, šios smailės persidengia [120]. Atliekant analizę CO₂ aplinkoje, galima pastebėti, kad hemiceliuliozės terminio skilimo temperatūra didesnė, o inertiškoje aplinkoje yra mažesnė.

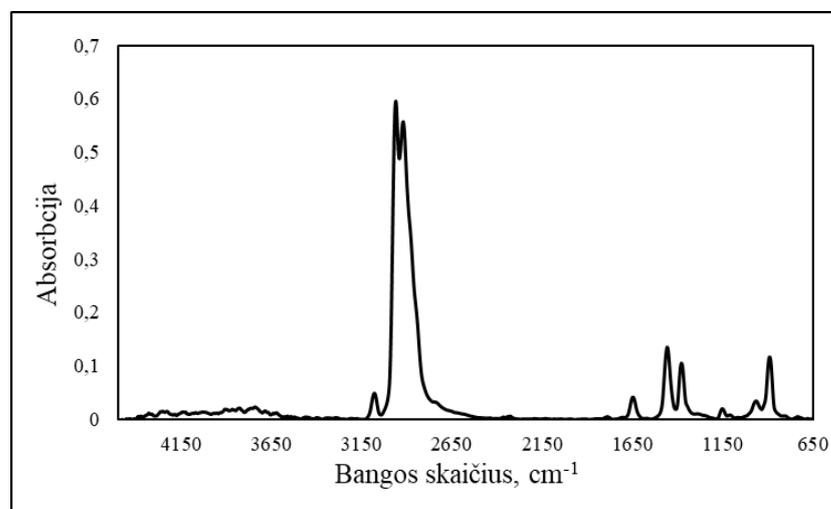
3.3. Termogravimetrinės analizės kombinuotos su Fourier transformaciniu spindulių spektrometru (TGA-FTIR) rezultatai

Atliekant tekstilinių ir vienkartinį medicininių kaukių pirolizę N₂ dujų aplinkoje, terminės dekompozicijos metu susidariusių cheminių lakiųjų junginių funkcinės grupės buvo analizuojamos naudojant kombinuotą TG-FTIR sistemą. Analizės metu buvo gauti rezultatai, kurie atvaizduoti trimačiame grafike, kuris yra pateikiamas 3.5 paveiksle. Toks rezultatų pateikimas leidžia lengviau nustatyti, kokioje temperatūroje gausiausiai išsiskiria lakieji junginiai. Nustačius temperatūrą, kuriai esant gausiausiai išsiskiria lakieji junginiai, pasirenkami pikai, kurie yra atvaizduojami FTIR spektruose, kurie yra pateikiami 3.6 ir 3.7 paveiksle.



3.5 pav. Kaukių TG-FTIR analizės metu gautas trimatis grafikas

Taigi, remiantis gautu spektru, buvo nustatyta, kad daugiausiai lakiųjų junginių išsiskiria, kuomet temperatūra siekia 487 $^{\circ}\text{C}$. Remiantis FTIR spektru (3.6 pav.), galima teigti, kad didžiausia lakiųjų junginių dalis išsiskyrė, kai temperatūra vidutiniškai siekė 490 $^{\circ}\text{C}$. Esant šiai temperatūrai buvo stebima didžiausia IR absorbcija, kai terminis skilimas vyko sparčiausiai. Susidarę junginiai buvo identifikuojami pagal jiems būdingą bangos ilgį.

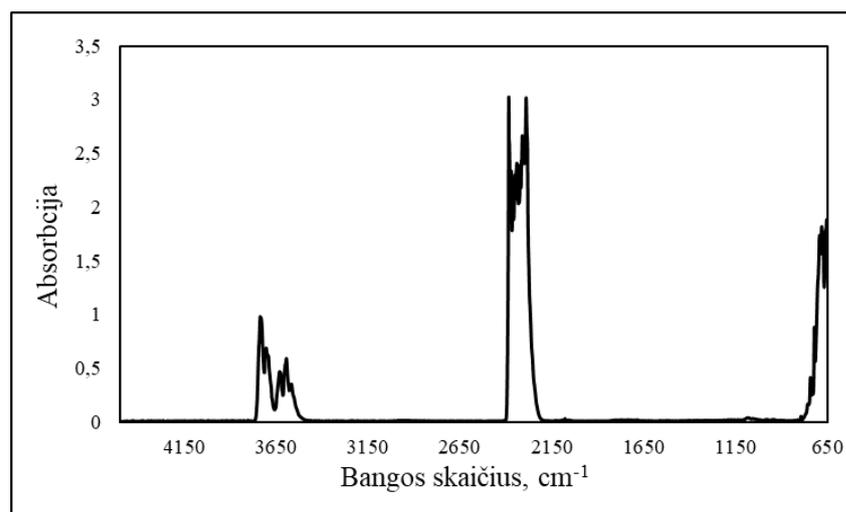


3.6 pav. Vienkartinių medicininių kaukių TGA-FTIR spektras, gautas 490 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje

Remiantis FTIR spektru, buvo nustatyti susidarę junginiai: didžiausi pikai stebimi prie 2960 – 2813 cm^{-1} ir 3001 cm^{-1} bangų skaičiaus, kurie atitinka alifatinius angliavandenilius, nes nėra deekranuojančių atomų ar grupių (heteroatomų). Šie pikai atvaizduoja medicininių kaukių polipropileno neaustinės medžiagos sluoksnį. Sekantis ryškus, tačiau ne toks intensyvus pikas pastebimas ties 1475 – 1438 cm^{-1} bangos skaičiumi, kuris atitinka alkenų grupę. Remiantis S. N. Dimasi *et al.* [121] atlikta polipropileno (PP) FTIR analize, šios smailės yra būdingos šiam polimerui. Tai tik įrodo, kad medicininių vienkartinė kaukių didžiausią dalį sudaro polipropileno polimeras. Taip pat ties 1000 – 879 cm^{-1} (pirštų antspaudų zona) bangos skaičiumi matomas mažiau intensyvus pikas, kuris atitinka aromatinius junginius. Diapazone nuo 3600 cm^{-1} iki 3200 cm^{-1} galima pastebėti,

jog šioje zonoje smailės nesusidarė. Įprastai šis diapazonas atitinka –OH grupes. R. K. Singas *et al.* [122] tyrė aukštos temperatūros įtaką plastiko atliekų dujinių produktų susidarymui, kurios metu atliko TG-FTIR analizę. Autorių teigimu diapazonas nuo 3600 cm^{-1} iki 3200 cm^{-1} bangos ilgio yra tuščias dėl mažo bandinio drėgmės kiekio. Taip pat tyrimo metu mokslininkų grupė nustatė, kad polipropileno lakieji junginiai pradeda išsiskirti nuo $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros, o skilimo reakcijos sustoja ties $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analogiški rezultatai buvo gauti ir šio tyrimo metu. Taigi, galima daryti išvadą, kad tiriamasis kaukių mėginys yra pagamintas iš polipropileno ir yra visiškai sausas. Tai patvirtina ir prieš tai atlikta tiesioginė analizė, kurios pirmojo matavimo metu nustatytas drėgmės kiekis buvo lygus 0 %. Taigi, atliekant FTIR analizę, nustatyti didžiausi išsiskyrusių junginių kiekiai buvo $800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ bangos ilgio diapazone, kurie yra būdingi polipropileno pagrindu pagamintiems produktams.

Taikant FTIR analizės metodą N_2 dujų aplinkoje tekstilinių apsauginių kaukių funkcinėms grupėms nustatyti, buvo pastebėta, kad lakieji junginiai išsiskyrė žemesnėje temperatūroje, lyginant su vienkartinėse medicininių kaukių FTIR spektru. Tekstilinių kaukių terminė dekompozicija intensyviausiai vyko esant $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Labai panašūs rezultatai buvo gauti A. Ričardo Horokso *et al.* [123] atliktame tyrime, kuriame autoriai atliko medvilnės pirolizės metu išsiskyrusių dujų TG-FTIR analizę. Jos metu mokslininkai nustatė, jog medvilnės skilimas intensyviausiai vyksta esant $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, kuomet gausiausiai išsiskiria lakieji junginiai.

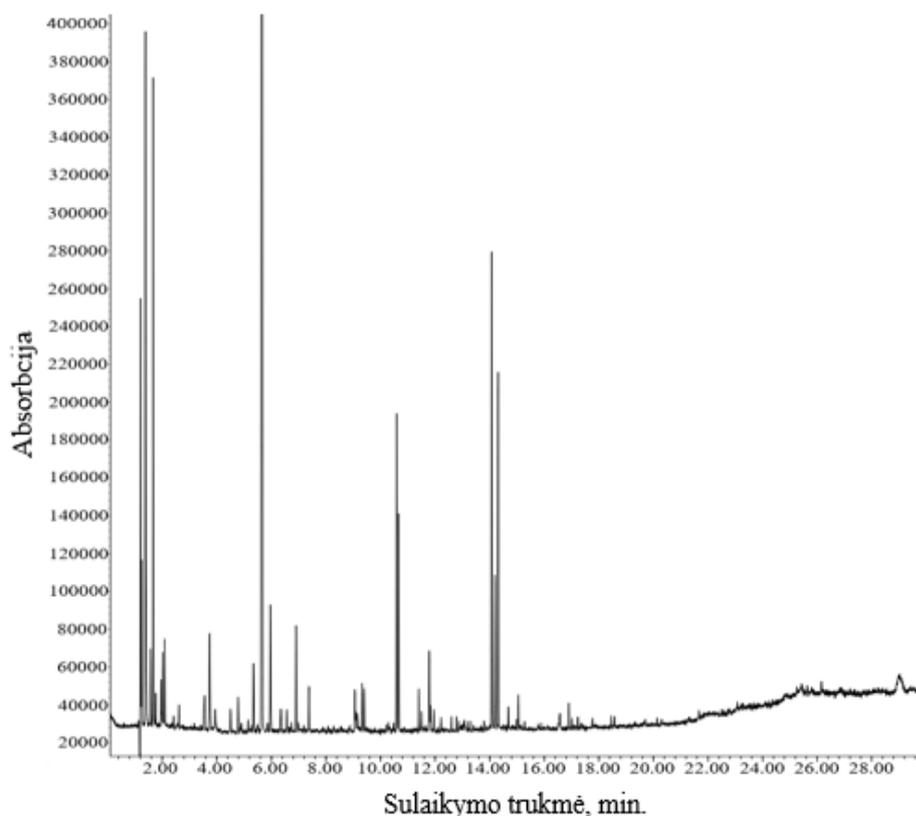


3.7 pav. Tekstilinių kaukių TG-FTIR spektras, gautas $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje

Remiantis TG-FTIR tekstilinių apsauginių kaukių analizės metu gautu spektru (3.7 pav.), galima išskirti dvi pagrindines zonas, kuriose matomi pikai. Pirmasis diapazonas apima bangų skaičių nuo 2400 cm^{-1} iki 2200 cm^{-1} . Šioje srityje matomas stiprus CO_2 ir CO junginio išsiskyrimas. Ties 2383 cm^{-1} bangos ilgiu matoma smailė atitinka $\text{C}=\text{O}$ valentinius virpesius, o ties 2214 cm^{-1} bangos ilgiu esantis pikas atitinka $\text{C}\equiv\text{O}$ valentinius virpesius. Antrasis diapazonas, kuriame matomos mažiau intensyvios smailės, apima bangų skaičių nuo 3739 cm^{-1} iki 3570 cm^{-1} . Ši zona atitinka –OH grupes. Lyginant rezultatus su A. Ričardo Horokso *et al.* [123] atliktu tyrimu, galima teigti, jog gauti rezultatai yra labai panašūs, nes atliktame mokslininkų tyrime taip pat yra išskiriamos dvi pagrindinės lakiųjų junginių išsiskyrimo zonos, kuriose IR spindulių adsorbicija intensyviausiai vyksta esant 2359 cm^{-1} bangos skaičiui bei 3728 cm^{-1} bangos skaičiui. Taigi, remiantis TG-FTIR analizės metu gautais spektrais ir prieš tai minėtų autorių gautais rezultatais, galima teigti, jog tekstilinės kaukės yra pagamintos iš medvilnės.

3.4. Termogravimetrinės analizės kombinuotos su dujų chromatografu ir kvadrupoliniu masių spektrometru (TGA-GC/MS) rezultatai

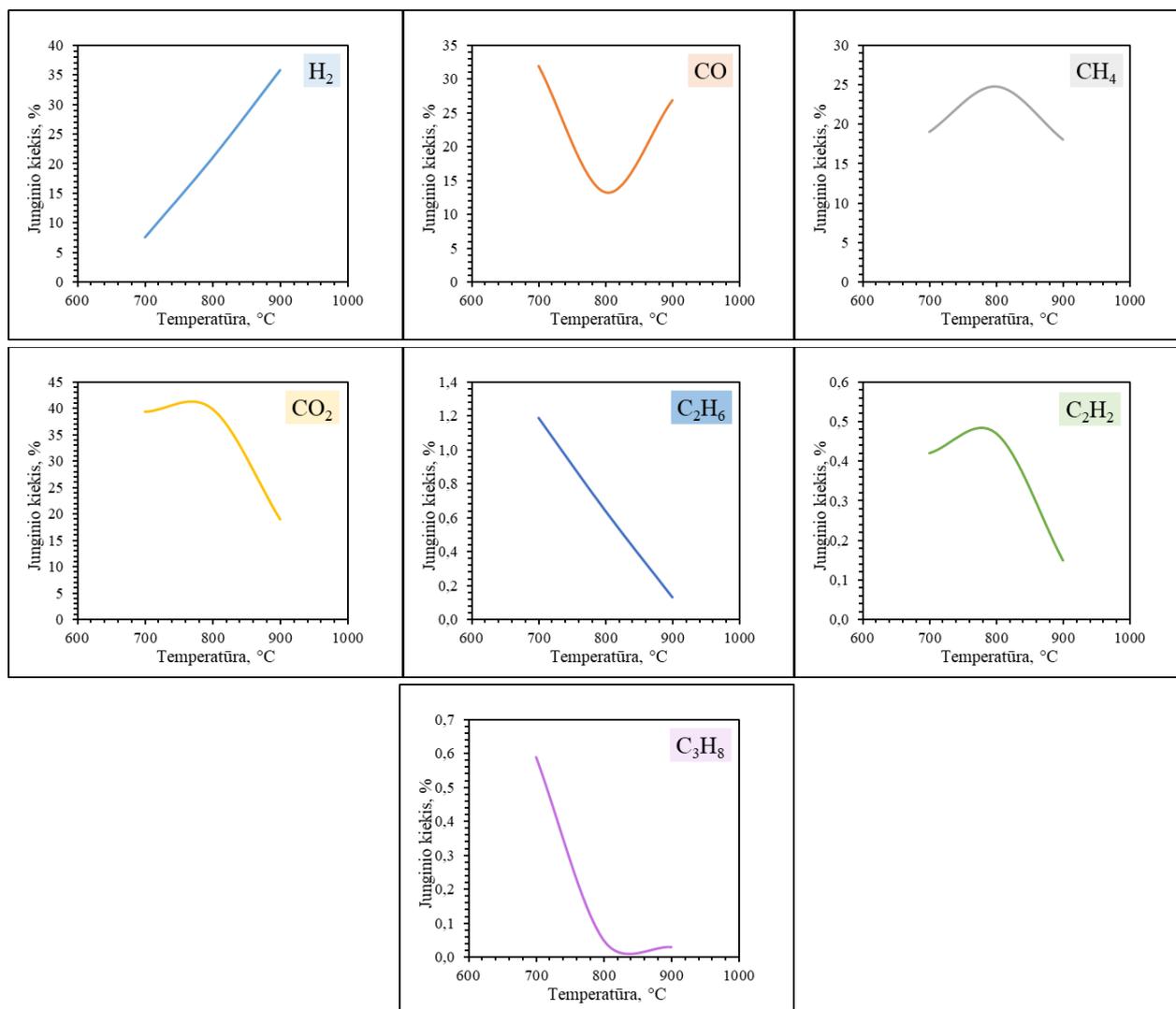
Atliekant tekstilinių ir medicininių kaukių pirolizę, susidarę lakieji junginiai buvo identifikuojami taikant TG-GC/MS metodą, naudojant dujų chromatografą Agilent 7890A kartu su kvadrupoliniu masių spektrometru Agilent 5975C. Eksperimentai buvo atliekami keliant temperatūrą 20 °C/min greičiu. Tyrimo metu gauti rezultatai atvaizduojami chromatogramose (3.8 ir 3.9 pav.). Lyginant vienkartinių medicininių ir tekstilinių kaukių chromatogramas, galima pastebėti, jog tekstilinių kaukių pirolizės metu buvo gauta didesnė lakiųjų junginių įvairovė.



3.8 pav. Vienkartinių medicininių kaukių TG-GC/MS analizės metu gauta chromatograma

Trisluoksnių vienkartinių kaukių terminės dekompozicijos metu, temperatūrą keliant 20 °C/min greičiu, nustatytas susidaręs gausiausias lakusis junginys 2,4-dimetil-1-heptenas su 5,65 min sulaikymo laiku, kuris sudarė 46,20 % visų analizuotų lakiųjų junginių. Sekantis gausiai išsiskyręs junginys buvo alkanas pentanas su 1,31 min sulaikymo laiku, kuris sudarė 11,03 % visų išsiskyrusių lakiųjų junginių. Kiek mažesnis kiekis susidarė 1-penteno, kurio RT = 1,67 min., 9,02 %. Taip pat išsiskyrė cianamidas (RT = 14,07 min.) 7,34 % ir kiti junginiai: propenas (RT = 1,20 min.) 6,34 %, 1-propenas (RT = 1,25 min.) 2,54 %, cikloheksanas (RT = 14,18 min.) 2,94 %, etanonas (RT = 10,66 min.) 4,92 %. Atlikus vienkartinių medicininių kaukių pirolizės metu gautų produktų analizę taikant TG-GC/MS metodą, galima teigti, kad gausiausiai išsiskyrę junginiai yra 2,4-dimetil-1-heptenas ir pentanas. Atliktame eksperimente jų susidarė 46,20 % ir 11,03 % atitinkamai. N. M. Sinisalu *et al.* [124] atliko tyrimą, kuriame siekiama įvertinti UV spindulių įtaką polipropileno plastiko patvarumui. Šio eksperimento metu buvo taikomas Py-GC/MS metodas, o gauti rezultatai parodė, kad gausiausiai susidarantis polipropileno lakusis junginys yra 2,4-dimetil-1-heptenas ir pentanas, todėl galima teigti, kad gauti rezultatai yra labai panašūs į literatūroje randamus duomenis.

dujų išeią. Nedidelis deguonies kiekis dalinai oksiduoja pirolizės produktus (anglį, dervas ir dujas) susidarant dujų mišiniui, kurio sudėtyje daugiausiai yra anglies monoksido, vandenilio, metano ir anglies dioksido [79]. Eksperimento metu oro kiekio perteklius buvo lygus 0,22. Išsiskiriančių dujų koncentracijos pokyčiai didėjant temperatūrai yra pateikiami 3.10 paveiksle.



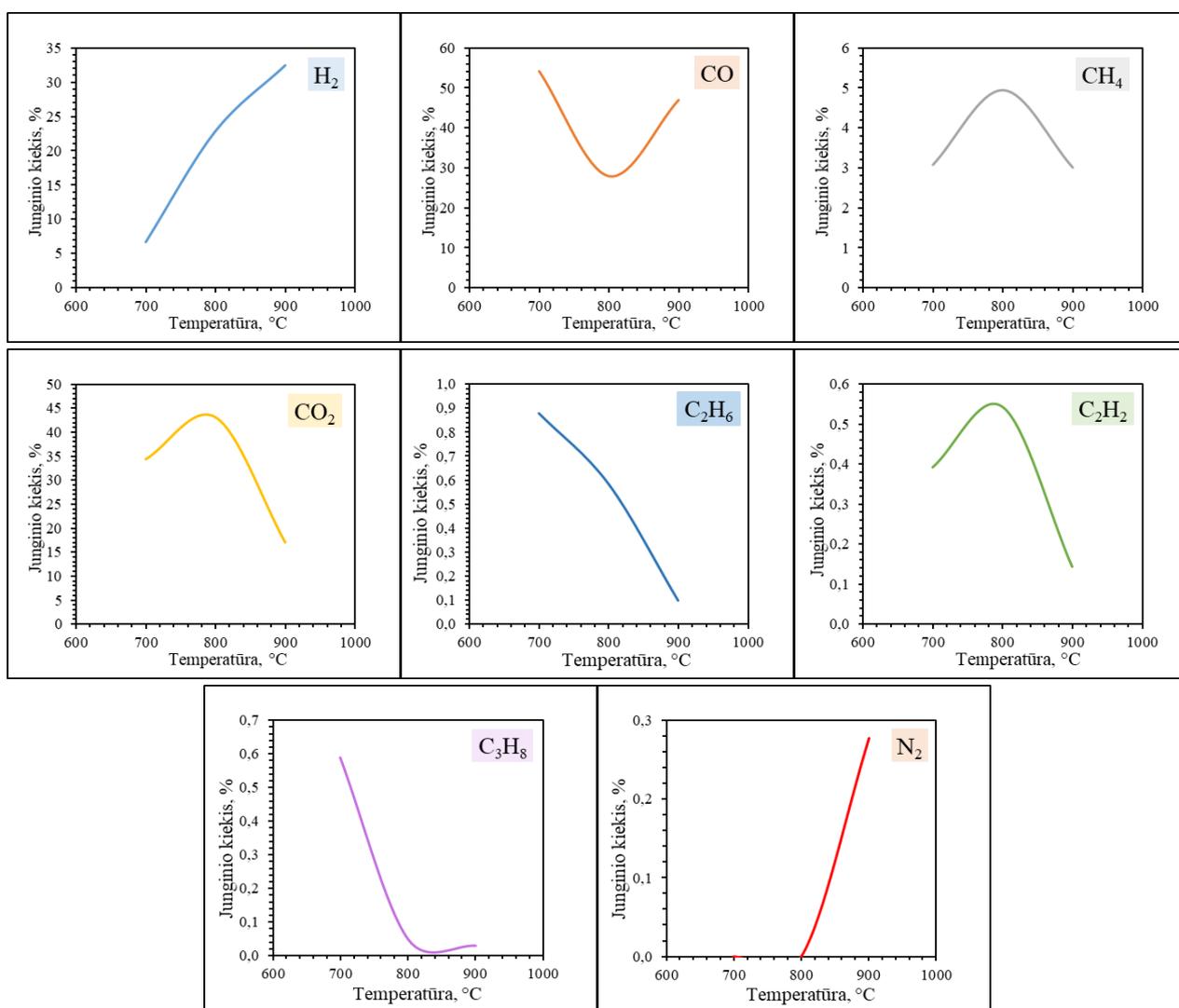
3.10 pav. Vienkartinių medicininių kaukių dujinimo metu išsiskyrusių junginių kiekio priklausomybė nuo temperatūros

Atliekant dujofikacijos eksperimentą 700 °C temperatūroje, buvo pastebėta, kad pagrindiniai išsiskyrę dujiniai produktai buvo CO₂, CO, CH₄ ir H₂ dujos, kurių atitinkamai išsiskyrė 39,28 %, 31,95 %, 19,01 % ir 7,57 %. Taip pat šioje temperatūroje susidarė sąlyginai didelės lengvųjų angliavandenilių koncentracijos: C₂H₂ (0,42 %) ir C₃H₈ (0,59 %), kurie galėtų būti siejami su medicininėse kaukėse esančio polipropileno skilimu.

Pasiekus 800 °C temperatūrą dujofikacijos metu, gausiausiai išsiskyręs produktas buvo CO₂ dujos, kurių koncentracija siekė 39,81 %. Taip pat buvo pastebėtas H₂ (21,01%), CH₄ (24,74 %) ir C₂H₂ (0,47%) išsiskiriančių dujų koncentracijos padidėjimas. Eksperimento metu, lyginant su dujofikacija 700 °C temperatūroje, buvo stebimas CO dujų mažėjimas nuo 31,95 % iki 13,29 %, C₂H₆ nuo 1,19 % iki 0,64 %, C₃H₈ nuo 0,59 % iki 0,05 %.

Temperatūrai pasiekus 900 °C, gausiausiai susidaręs dujinis produktas buvo H₂ dujos, kurių susidarė 35,83 %. Didinant temperatūrą, kartu su vandenilio dujomis, išsiskyrė didelė koncentracija CO dujų, kurios sudarė 26,90 %. Proceso metu buvo stebimas CH₄, CO₂, C₂H₆, C₂H₂ ir C₃H₈ dujų mažėjimas. Mažiausiai išsiskyrė C₃H₈ dujų (0,03 %), C₂H₆ (0,13 %), C₂H₂ (0,15 %), CH₄ (18,04 %) ir CO₂ (18,92 %). Apibendrinant, galima teigti, jog didėjant temperatūrai, didėja vandenilio ir anglies monoksido išeiga, tačiau anglies dioksido, metano ir mažesnės molekulinės masės angliavandenilių koncentracija mažėja.

Tekstilinių kaukių dujofikacijos metu buvo nustatomos anglies dioksido (CO₂), anglies monoksido (CO), metano (CH₄), vandenilio (H₂) dujų bei mažesnės molekulinės masės angliavandenilių etino (C₂H₂), etano (C₂H₆) ir propano (C₃H₈) dujų koncentracijos bandinyje. Tyrimo metu buvo pastebėta, jog skirtinga temperatūra daro didelę įtaką šių dujų išsiskyrimui. Taip pat, dujinimo metu buvo naudotas oro kiekio perteklius (α), kuris buvo lygus 0,22. Išsiskiriančių dujų koncentracijų kitimas didėjant temperatūrai yra pateikiamas 3.11 paveiksle.



3.11 pav. Tekstilinių kaukių dujinimo metu išsiskyrusių junginių kiekio priklausomybė nuo temperatūros

Atliekant tekstilinių kaukių dujinimo tyrimą, kuomet reaktoriaus temperatūra buvo pasiekusi 700 °C, nustatyta, jog daugiausiai susiformavo anglies monoksido dujų, kurios sudarė 54,12 %, taip pat didelę dalį išsiskyrusių dujų sudarė anglies dioksidas, kurio kiekis siekė 34,42 % visų išsiskyrusių dujų.

Esant 700 °C temperatūrai, vandenilio dujų koncentracija siekė 6,65 %, o metano 3,07 % viso išsiskyrusių dujų mišinio. Viso tyrimo metu buvo pastebėta, jog mažesnės molekulinės masės angliavandenilių daugiausiai išsiskyrė esant 700 °C temperatūrai. Etino, etano ir propano išsiskyrė atitinkamai 0,39%, 0,88 % ir 0,47 %. Toliau didinant temperatūrą, jų koncentracija mažėjo.

Reaktoriaus temperatūrai pasiekus 800 °C, pradėtas stebėti vandenilio, anglies dioksido ir metano dujų pagausėjimas. Jų atitinkamai susidarė 22,85 %, 43,17 % ir 4,94 %. Taip pat nustatyta, jog, esant 800 °C temperatūrai mažėja išsiskiriančio anglies monoksido koncentracija, kuri sudarė 27,86 % visų išsiskyrusių dujų. Likusių junginių koncentracija taip pat tolygiai mažėjo. Etanas sudarė 0,58 %, propanas 0,05 % visų susidariusių dujų. Išskirti galima etino dujas, kurių koncentracija dujų mišinyje šiek tiek padidėjo ir buvo lygi 0,54 %.

Kai reaktoriaus temperatūra pasiekė 900 °C, buvo pastebėtas didelis išsiskiriančių vandenilio dujų kiekis, kuris siekė 32,44 %, tačiau didžiausia išsiskyrusių dujų koncentracija buvo anglies monoksido dujų. Jos sudarė 46,94 % dujų mišinio. Trečias pagal gausumą išsiskyręs junginys yra anglies dioksidas, kurio dujų koncentracija smarkiai sumažėjo, lyginant su žemesnėse temperatūrose nustatytais kiekiais, ir siekė 17,08 %. Taip pat buvo pastebėtas metano dujų sumažėjimas (3,00 %). Likusieji, mažesnės molekulinės masės angliavandeniliai sudarė labai mažą dalį bendro dujų mišinio. Etino susidarė 0,14 %, etano 0,10 %, o propano 0,02 %. Taip pat, esant 900 °C temperatūrai, buvo nustatyta, jog formuojasi nedidelė dalis azoto dujų, kuris siekė 0,28 %. Tokį azoto dujų susidarymą galima sieti su tekstilinėse kaukėse esančia medvilne. Medvilnėje yra gausu įvairių organinių azoto junginių, pavyzdžiui, baltymai ar aminorūgštys. Dujinimo metu šie junginiai suyra į mažesnes molekules, įskaitant ir azoto dujas.

Taip pat dujinimo metu buvo atliekamas tyrimas su ZSM-5 katalizatoriaus įkrova. Šiuo tyrimu buvo siekiama įvertinti ZSM-5 ceolito katalizatoriaus įtaką galutinių dujinių produktų išeigai bei sudėčiai. Gauti rezultatai pateikiami 3.3 lentelėje. Dujinimas buvo atliekamas 900 °C temperatūroje. Ši temperatūra pasirinkta todėl, nes, remiantis prieš tai atliktu dujinimo tyrimu, buvo pastebėta, kad esant šiai temperatūrai gausiausiai formavosi energetiškai vertingiausi dujiniai produktai – tai vandenilio ir anglies monoksido dujos.

Lyginant 3 PLY kaukių bandinio dujinimo metu su katalizatoriaus ZSM-5 įkrova ir be jos, galima pastebėti, kad didžiausią įtaką katalizatorius darė vandenilio dujų koncentracijai, kuri padidėjo nuo 35,83 % iki 44,4 % bendro dujų kiekio. Yra žinoma, kad vandenilis yra vienas iš vertingiausių dujinimo metu gaunamų energetinių produktų. Taip pat buvo pastebėta, kad sumažėjo anglies monoksido dujų formavimasis, kuris sumažėjo nuo 26,9 % iki 15,80 %. Tai galėjo lemti ZSM-5 katalizatorius. ZSM-5 galėjo katalizuoti reakcijas, kurios skatina CO oksidaciją į CO₂ dujas. Šią prielaidą patvirtina rezultatuose su ZSM-5 katalizatoriumi matomas CO₂ dujų padidėjimas, kurių koncentracija siekė 21,90 %. Likusiųjų lengvesnės molekulinės masės angliavandenilių koncentracija buvo lygi 0 %. A. S. Fatešas *et al.* [125] taip pat atliko plastiko atliekų dujinimo tyrimą su ZSM-5 katalizatoriumi, o jų gauti rezultatai buvo analogiški. Mokslininkai nustatė, kad plastiko rūšis daro didelę įtaką vandenilio išeigai. Jų teigimu, didžiausia H₂ dujų išeiga, naudojant ZSM-5 katalizatorių, yra polietileno ir polipropileno.

Tekstilinių kaukių dujinimo metu su katalizatoriumi ir be jo, buvo pastebėtos panašios tendencijos kaip ir 3 PLY kaukių. Naudojant ZSM-5 katalizatorių, vandenilio dujų koncentracija išaugo nuo 32,44 % iki 44,41 %. Taip pat sumažėjo CO dujų kiekis, kuris siekė 30,46 %, nes ZSM-5 katalizavo

CO oksidaciją į CO₂ dujas. Tai patvirtina ir lentelėje pateikiama CO₂ dujų koncentracija, kuri padidėjo 4,76 %. Taip pat buvo pastebėta, kad šiek tiek padidėjo metano dujų kiekis, kuris sudarė 3,29 % bendro dujų mišinio. Lengvesni angliavandeniliai dujinimo metu su ZSM-5 katalizatoriumi taip pat nesusidarė. H. L. Žiu *et al.* tyrė katalizatorių įtaką biomasės galutinių dujinimo produktų susidarymui. Eksperimento metu mokslininkai atliko buksmedžio tyrimą, kuris atskleidė, kad ZSM-5 katalizatorius labiausiai padidina vandenilio išeią, kuomet yra dujinama biomasė. Taip pat mokslinė grupė pastebėjo, kad dervų susidarymas sumažėjo, kuomet buvo naudojamas ZSM-5 katalizatorius. Taigi, galima teigti, kad ZSM-5 katalizatorius yra išties universalus ir yra tinkamas tiek sintetinių polimerų, tiek biomasės terminės konversijos metu vandenilio dujų išeią didinti.

3.3 lentelė. Su ZSM-5 katalizatoriaus įkrova ir be jos dujinimo metu nustatyti vienkartinių medicininių ir tekstilinių kaukių lakieji junginiai

Dujos, %	900 °C			
	Be ZSM-5		Su ZSM-5	
	3 PLY	Tekstilinės	3 PLY	Tekstilinės
H ₂	35,83	32,44	44,40	44,41
CO	26,90	46,94	15,80	30,46
CH ₄	18,04	3,00	17,90	3,29
CO ₂	18,92	17,08	21,90	21,84
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂	0,00	0,28	0,00	0,00
C ₂ H ₆	0,13	0,10	0,00	0,00
C ₂ H ₂	0,15	0,14	0,00	0,00
C ₃ H ₈	0,03	0,02	0,00	0,00

Apibendrinant galima teigti, jog, remiantis pateiktais grafikais (3.10 pav. ir 3.11 pav.), tiek vienkartinių medicininių kaukių, tiek tekstilinių kaukių dujinimo metu išsiskyrusių dujų koncentracijos pokytis yra panašus, tačiau skiriasi pats išsiskyrusių dujų kiekis, t.y. pateiktuose grafikuose matoma ta pati pokyčio tendencija, pavyzdžiui, medicininių ir tekstilinių kaukių dujinimo metu išsiskyrusių anglies monoksido dujų koncentracija, esant 800 °C temperatūrai, sumažėja, o pasiekus 900 °C padidėja. Analogiškai vyksta ir su kitais junginiais, tačiau galima išskirti azoto dujų susidarymą tekstilinių kaukių dujinimo metu. Vienkartinių medicininių kaukių dujinimo metu azoto dujos nesusidaro. Tiriant ZSM-5 katalizatoriaus įtaką dujinių produktų koncentracijai ir sudėčiai, buvo pastebėta, kad stipriai išauga vandenilio dujų formavimasis, tačiau sumažėja CO. Taip yra dėl ZSM-5 katalizuojamų reakcijų, kurios CO dujas oksiduoja iki CO₂, ko pasekoje padidėja šių dujų kiekis.

3.5.2. Dujinimo metu susidariusių dervų analizės rezultatai

Trisluoksnių medicininių kaukių ir tekstilinių kaukių dujofikacijos metu susidariusių dervų sudėtis buvo tirama naudojant dujų chromatografą Varian GC-3800. Nustatyti susidariusių dervų sudėtyje esantys junginiai ir jų kiekiai yra pateikiami 3.4 lentelėje. 3 PLY žymėjimas atitinka trisluoksnes vienkartinės medicininės kaukes, o tekstilė – tekstilines kaukes. Galima pastebėti, kad kylant temperatūrai, susidariusių dervų sudėtis nekinta, tačiau mažėja jų koncentracija. Taip pat, dujinimo

tyrimas atliktas 900 °C temperatūroje. Šis tyrimas buvo atliekamas su ZSM-5 katalizatoriaus įkrova ir be jos. Gauti rezultatai pateikiami 3.5 lentelėje.

3.4 lentelė. Dujinimo metu nustatyti vienkartinų medicininių ir tekstilinių kaukių lakiieji junginiai

Dervų junginiai, g/m ³	700 °C		800 °C		900 °C	
	3 PLY	Tekstilė	3 PLY	Tekstilė	3 PLY	Tekstilė
Benzenas	80,14	15,94	67,53	18,91	53,61	15,01
Toluenas	41,42	0,93	8,53	4,50	2,04	1,08
Naftalenas	12,14	6,89	14,83	5,64	10,58	4,02
Acenaftilenas	6,48	0,00	7,57	0,00	7,01	0,00
Acenaftenas	0,93	13,29	0,95	13,02	0,10	1,37
Fluorenas	1,40	1,70	1,45	1,64	1,04	1,17
Fenantrenas	1,81	0,00	2,30	0,00	2,15	0,00
Antracenas	0,70	0,00	0,77	0,00	0,65	0,00
Fluorantenas	1,37	1,97	2,03	1,33	2,32	1,52
Pirenas	1,10	1,36	1,48	1,01	1,56	1,06
Benz[a]antracenas	0,57	0,70	0,74	0,54	0,64	0,46
Chrizenas	0,57	0,00	0,75	0,00	0,71	0,00
Benzo[b]fluorantenas	0,89	11,48	1,88	5,43	1,60	4,63
Benzo(k)fluorantenas	0,35	1,16	0,51	0,80	0,50	0,78
Benzo[a]pirenas	0,47	0,56	0,69	0,38	0,67	0,37
Indeno[1,2,3-cd]pirenas	0,49	0,00	0,81	0,00	0,88	0,00
Dibenz[a,h]antracenas	0,11	0,00	0,18	0,00	0,13	0,00
Benzo[ghi]perilenas	0,14	0,00	0,25	0,00	0,29	0,00

Atliekant dujifikacijos eksperimentą, buvo pastebėta, kad didžiausią dervų sudėties dalį, nepriklausomai nuo temperatūros, abiejuose bandiniuose sudarė benzenas. Esant 700 °C temperatūrai, 3 PLY bandinyje benzenas sudarė 80.14 g/m³ bendros dervų masės, o tekstilinėse kaukėse 15,94 g/m³. 3 PLY bandinyje taip pat didelę lakiųjų junginių dalį sudarė toluenas, kurio kiekis siekė 41.42 g/m³ bei naftalenas, kuris sudarė 12.14 g/m³ bendros dervų masės. Tekstilinių kaukių bandinyje didelę dalį dervų sudarė acenaftenas, kurio kiekis siekė 13,29 g/m³, taip pat ir benzo[b]fluorantenas, kurio nustatytas kiekis buvo lygus 11,48 g/m³. 3 PLY mėginyje, 700 °C temperatūroje, mažiausiai susidarė dibenz[a,h]antraceno (0,11 g/m³) ir benzo[ghi]perileno (0,14 g/m³), tačiau keliant temperatūrą, buvo stebimas nežymus šių junginių kiekio padidėjimas. Tekstilinėse kaukėse mažiausiai susiformavo benzo[a]pireno, kurio kiekis buvo lygus 0,56 g/m³. Taip pat, tarp lakiųjų junginių buvo nustatytas toluenas, kurio kiekis iš tiesų labai mažas, lyginant su medicininių kaukių bandiniu. Tolueno kiekis buvo lygus 0,93 g/m³. Lyginant tekstilinių kaukių ir medicininių trisluoksnių kaukių dujinimo metu gautų lakiųjų produktų sudėtį, galima pastebėti, jog tekstilinėse kaukėse nesusiformavo kai kurie liekieji junginiai, priešingai nei 3 PLY bandinyje. Tekstilinių kaukių mėginyje nebuvo nustatyti šie lakiieji junginiai: acenaftilenas, fenantrenas,

3.5 lentelė. Su ZSM-5 katalizatoriaus įkrova ir be jos dujinimo metu nustatyti vienkartinių medicininių ir tekstilinių kaukių lakieji junginiai

Dervų junginiai, g/m ³	900 °C			
	Be ZSM-5		Su ZSM-5	
	3 PLY	Tekstilinės	3 PLY	Tekstilinės
Benzenas	53,61	15,01	40,97	11,47
Toluenas	2,04	1,08	1,39	0,73
Naftalenas	10,58	4,02	8,69	3,31
Acenaftilenas	7,01	0,00	2,77	0,00
Acenaftenas	0,10	1,37	0,05	0,69
Fluorenas	1,04	1,17	0,30	0,34
Fenantrenas	2,15	0,00	0,88	0,00
Antracenas	0,65	0,00	0,26	0,00
Fluorantenas	2,32	1,52	0,99	0,65
Pirenas	1,56	1,06	0,69	0,47
Benz[a]antracenas	0,64	0,46	0,25	0,18
Chrizenas	0,71	0,00	0,32	0,00
Benzo[b]fluorantenas	1,60	4,63	0,00	0,00
Benzo(k)fluorantenas	0,50	0,78	0,21	0,33
Benzo[a]pirenas	0,67	0,37	0,27	0,15
Indeno[1,2,3-cd]pirenas	0,88	0,00	0,34	0,00
Dibenz[a,h]antracenas	0,13	0,00	0,04	0,00
Benzo[ghi]perilenas	0,29	0,00	0,12	0,00

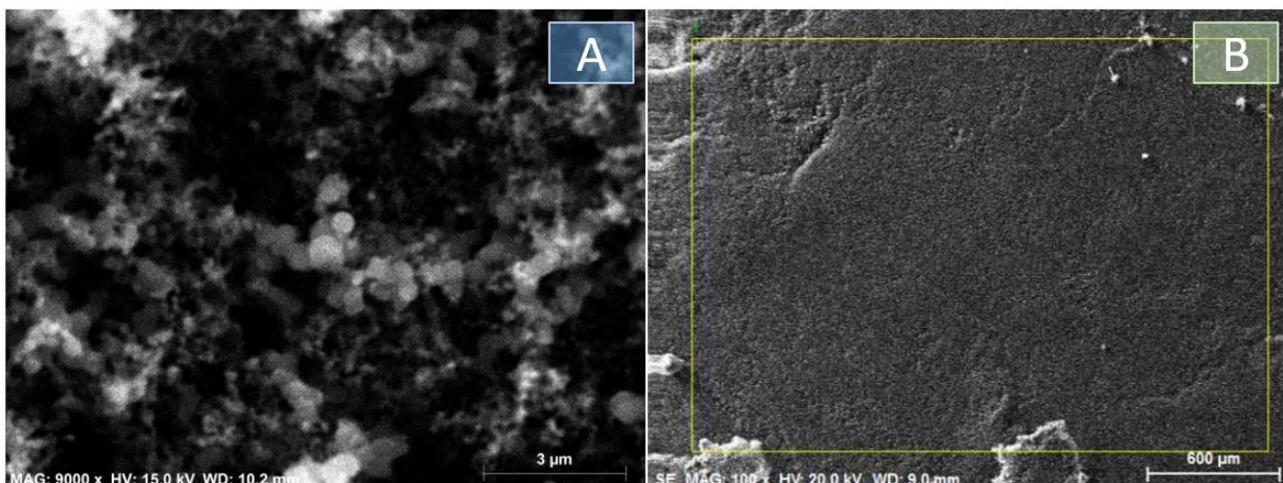
3.5.3. Dujinimo metu susidariusios anglies tyrimų rezultatai

3.5.3.1. Anglies tyrimo taikant energijos dispersinę rentgeno spindulių analizę (EDS) rezultatai

Vienkartinių medicininių ir tekstilinių apsauginių veido kaukių susidariusios anglies paviršiaus morfologija ir sudėtis buvo nagrinėjama taikant SEM-EDS metodą, skenuojant elektroniniu mikroskopu. 3.12 paveiksle, A dalyje yra pateikiamas vienkartinių medicininių kaukių anglies gautas vaizdas, kuriame galima matyti, kad anglies paviršius nėra lygus, ganėtinai šiurkštus, matomos susidariusios didelės poros, dėl ko anglies paviršiaus plotas stipriai padidėja. Dėl šios priežasties, susidariusi medicininių kaukių anglis gali būti plačiai pritaikoma, pavyzdžiui, naudojama kaip katalizatorius ar CO₂ surišimo procesuose. Analogiški rezultatai buvo gauti ir Ana Ligerio *et al.* [126] tyrime. Mokslinė grupė vertino po plastiko atliekų dujinimo proceso susidariusios anglies savybes bei jų pritaikymą CO₂ surišimo procesuose. Gauti rezultatai parodė, kad anglis gali būti puikiai pritaikoma medžiaga CO₂ adsorbacijai.

Tekstilinių kaukių bioanglies gautas vaizdas yra pateikiamas 3.12 pav. B dalyje. Galima pastebėti, jog anglies paviršius yra lygus, neturi bioangliai būdingų porų, o tai reiškia, jog ši bioanglis, priešingai

nei vienkartinųjų medicininių kaukių anglis, turi mažą paviršiaus plotą. Biomasės kilmės bioanglies EDS tyrimus atliko Y. Taosas *et al.* [127], kuomet ši mokslo grupė siekė įvertinti medvilnės pirolizės metu susidariusios bioanglies panaudojimą. Gauti rezultatai parodė, kad medvilnės bioanglis iš tiesų nepasižymi porėtumu ar dideliu paviršiaus plotu, tačiau ši bioanglis gali būti pritaikoma dirvožemio atkūrimui.



3.12 pav. Vienkartinųjų medicininių kaukių (A) ir tekstilinių kaukių (B) anglies paviršiaus nuotraukos

Vienkartinųjų medicininių kaukių anglies elementinė sudėtis buvo nustatyta naudojant energijos dispersinę rentgeno spindulių spektroskopiją. Jos metu buvo nustatyti trys cheminiai elementai: anglis, deguonis ir aliuminis, o rezultatai pateikiami 3.6 lentelėje. Gauti rezultatai parodė, kad gausiausiai anglyje paplitęs elementas yra anglis, kuri sudarė 96,72 %. Tai rodo, kad vienkartinųjų medicininių kaukių anglis gali būti plačiai pritaikoma. Mažiausias nustatytas aliuminio kiekis, kuris sudarė 0,29 % bendros anglies masės. Toks nedidelis aliuminio kiekis galėjo atsirasti dėl bandinių užteršimo, kuomet kaukės buvo smulkinamos. Taip pat nedidelę dalį bandinio sudarė deguonis, kurio buvo nustatyta 3 %. Lyginant nustatytą deguonies kiekį medicininių kaukių bandinyje su kitų autorių atliktais tyrimais, galima teigti, jog ši anglis yra kokybiška. Pavyzdžiui, G. Ahmetli *et al.* [128] atliko plastiko atliekų anglies elementinę analizę, kurios metu nustatė, jog gautoje anglyje deguonies kiekis buvo lygus 24,19%. Lyginant su šio tyrimo rezultatais, nustatytas deguonies kiekis anglyje skiriasi kiek daugiau nei 8 kartus. Taigi, galima teigti, jog šio tyrimo metu gauta vienkartinųjų medicininių kaukių anglis pasižymi dideliu porėtumu bei grynumu.

3.6 lentelė. Apsauginių veido kaukių anglyje nustatyti cheminiai elementai (%)

	C (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Si (%)	Al (%)
3PLY	96,72	3,00	0,00	0,00	0,00	0,29
Tekstilinės kaukės	91,13	5,73	1,58	0,13	1,43	0,00

Tekstilinių veido kaukių EDS analizės metu gauti rezultatai parodė, kad šių kaukių bioanglyje yra šiek tiek daugiau cheminių elementų nei medicininėse kaukėse. Nustatyti elementai buvo anglis, deguonis, azotas, siera ir silicis. Didžiausią dalį bendro elementų kiekio sudarė anglis, kurios nustatyta 91,13 %. Taip pat nustatytas nedidelis kiekis deguonies (5,73 %). S. Vangas *et al.* [129] atliktame tyrime skelbiama, jog medvilnės audinių bioanglyje nustatytas anglies kiekis yra 33,9 %, o deguonies 66,10 %. Taigi, galima teigti, jog gauta bioanglis pasižymi aukštu grynumu, tačiau,

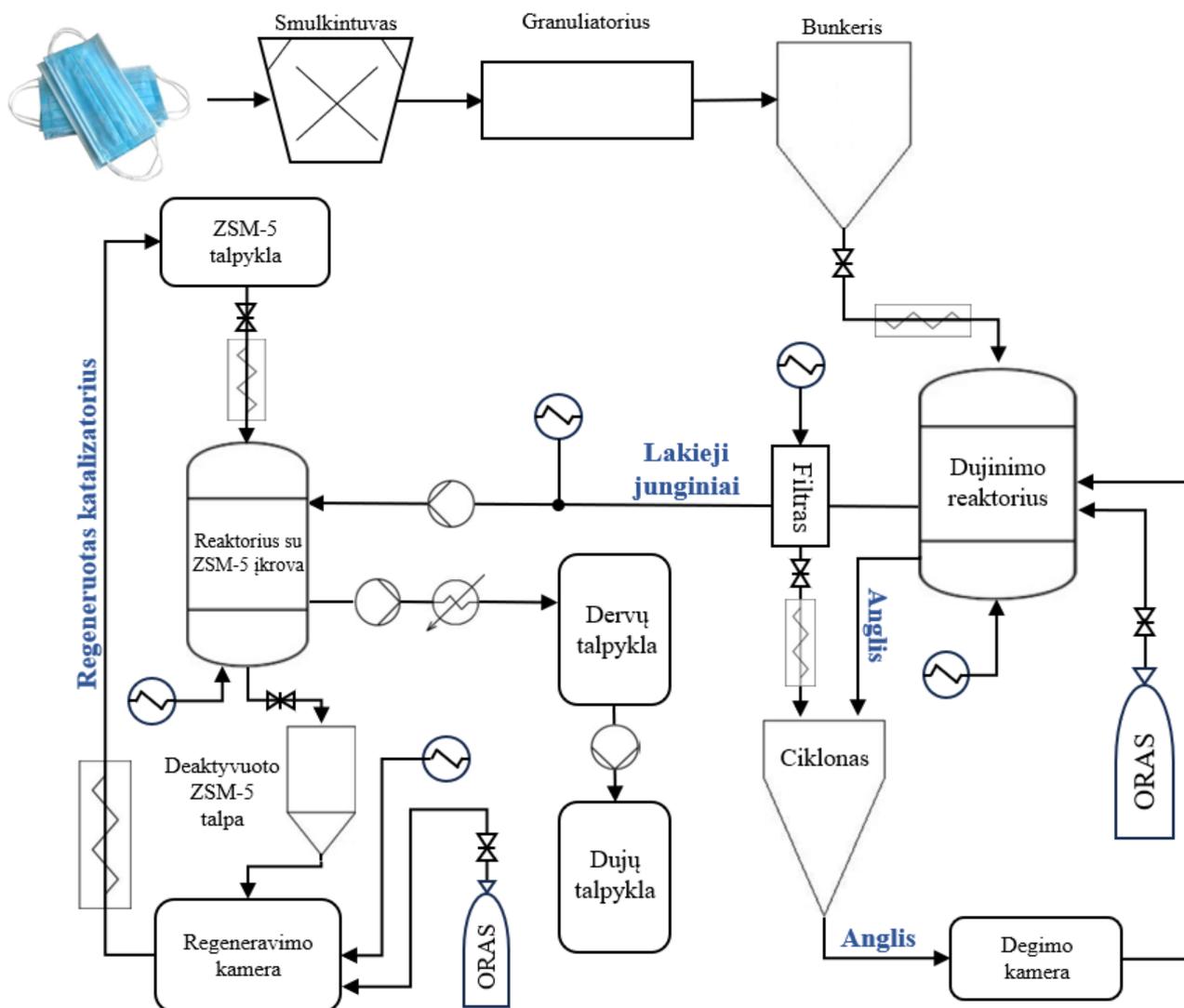
atsižvelgiant į skenuojančiu elektroniniu mikroskopu užfiksuotus vaizdus, anglis nepasižymi dideliu kiekiu porų, dėl ko jos panaudojimas gali būti ribotas.

3.5.3.2. Anglies tyrimo taikant Brunauerio-Emmetto-Tellerio (BET) analizę rezultatai

Atlikus susidariusios vienkartinių medicininių ir tekstilinių veido kaukių anglies BET analizę, buvo nustatytas anglies paviršiaus plotas. Analizei naudotas mėginio kiekis 0,1004 g. vienkartinių kaukių ir 0,0996 g. tekstilinių kaukių anglies. Taikant BET analizės metodą vienkartinių medicininių ir tekstilinių kaukių savitojo paviršiaus ploto įvertinimui buvo naudojamos azoto dujos. Gauti rezultatai parodė, kad trisluoksnių vienkartinių kaukių ir tekstilinių kaukių anglies paviršiaus plotas buvo lygus 23,032 m²/g., o tekstilinių kaukių – 20,723 m²/g. Kitų autorių skelbiamuose tyrimuose [130], atlikus BET polipropileno anglies analizę, buvo nustatytas savitasis anglies paviršiaus plotas, kuris buvo lygus 18.11 m²/g. Mokslininkų teigimu, toks šio polimero anglies paviršiaus plotas yra būdingas polipropilenui. Todėl galima daryti išvadą, kad nustatytas paviršiaus plotas yra didelis.

4. Rekomendacijų dalis

Šio darbo metu atlikti tyrimai atskleidė, kad termocheminiu būdu perdirbant tokias pavojingas atliekas kaip apsauginės veido kaukės, susidaro energetiškai vertingi produktai. Taip pat buvo pastebėta, kad katalizatoriaus ZSM-5 naudojimas pagerina galutinių produktų išeią. 4.1 paveiksle yra pateikiama dujų, dervų ir anglies gamybos iš apsauginių veido kaukių aparatūrinė schema.



4.1 pav. Dujų ir dervų gamybos iš apsauginių veido kaukių aparatūrinė schema

Perdirbimo procesas pradedamas nuo pradinės medžiagos apdorojimo. Visų pirma, kaukės turi būti smulkinamos ir granuliuojamos. Granuliavimo žingsnis atlieka svarbų vaidmenį, nes procese yra naudojamas nuolatinis tiekimas sraigtiniu transporteriu į pirolizės reaktorių. Dėl šios priežasties, granuliatoriumi neapdorotos medžiagos nėra galimybės tiekti, todėl siūloma pasirinkti granuliuotas apsaugines kaukes. Sugranuliuotos kaukės yra kaupiamos bunkeryje, iš kurio, atidarius vožtuvą, sraigtiniu transporteriu yra tiekiamos į pirolizės reaktorių. Reaktoriuje kaukių granulės pradeda skilti maždaug 450 °C temperatūroje. Terminės dekompozicijos metu medžiaga skyla į lakiuosius junginius, kurie yra pumpuojami per filtrą tiesiai į reaktorių su ZSM-5 katalizatoriaus įkrova. Naudojama perdavimo linija turi būti kaitinama, kad susidarę lakieji junginiai nesikondensuotų ant linijos sienelių ir išliktų dujinėje fazėje. Taip pat, pirolizės metu, susidaro anglis, kuri gali būti

naudojama kaip šilumos energijos šaltinis pirolizės reaktoriui taip pagerinant viso proceso ekonomiškumą. Reaktoriuje su ZSM-5 katalizatoriumi vykdomas susidariusių dervų katalizinis apdorojimas 900 °C temperatūroje, nes būtent šiai temperatūrai esant susidarė didžiausi kiekiai vandenilio dujų. Apdorojimo metu, susidarę lakieji junginiai sąveikauja su reaktoriuje esančio katalizatoriaus paviršiumi. Įvykus reakcijoms, susidarę produktai yra atvėsunami ir tiekiami į dervų talpą, o likusieji dujiniai produktai – į dujų talpyklą. Taip pat schemoje yra pateiktas siūlymas regeneruoti ZSM-5 katalizatorių, nes proceso metu katalizatoriaus poros gali užsiteršti tarpiniais lakiųjų junginių produktais, kurie mažina katalizatoriaus efektyvumą. Iš regeneravimo kameros katalizatorius yra tiekiamas sraigtiniu transporteriu atgal į katalizatoriaus talpyklą. Nepaisant regeneravimo galimybės, svarbu katalizatorių pakeisti kas 6 – 8 ciklus, nes jo efektyvumas intensyvaus naudojimo metu mažėja.

Išvados

1. Atlikus trisluoksnių vienkartinių ir tekstilinių kaukių tiesioginę analizę, buvo nustatyta, kad šių bandinių didžiausią dalį sudarė lakieji junginiai, kurie yra pagrindinis dervų ir dujų šaltinis. Lakiųjų junginių kiekis procentinėmis dalimis trisluoksniuose ir tekstiliniuose kaukėse vidutiniškai siekė 96,55 % ir 78,26 % atitinkamai. Pirminės analizės metu gauti rezultatai parodė, kad dominuojantis elementas abiejuose bandiniuose yra anglis.
2. Darbo metu įvertinta pirolizės inertiškos ir dalinai inertiškos aplinkos įtaka apsauginių kaukių terminiam skilimui. Pastebėta, kad bandinių skilimas dalinai inertinėje aplinkoje vyko žemesnėje temperatūroje. Tai galėjo lemti CO₂ dujas, kurios sukelia oksidacinį skilimą. Terminės dekompozicijos metu N₂ dujų aplinkoje atlikta susidarančių lakiųjų junginių analizė TG-FTIR ir TG-GC/MS metodais. Iš medicininių kaukių daugiausiai skyrėsi alifatiniai angliavandeniliai, o iš tekstilinių – junginiai, turintys deguonies. TG-GC/MS metodu nustatyti pagrindiniai lakieji junginiai vienkartinėse kaukėse, buvo 2,4-dimetil-1-heptenas, pentanas ir 1-pentenas. Tekstiliniuose kaukėse nustatytos didžiausią lakiųjų junginių dalį sudarančios medžiagos buvo 1-propanolis ir heterociklinis aldehidas furfurolas, taip pat gausiai formavosi ketonai.
3. Atliekant dujinimo tyrimą laboratorinio dydžio įrenginyje, buvo pastebėta, kad skirtinga temperatūra turi didelę įtaką junginių kiekio išsiskyrimui. Taip pat buvo nustatyta, kad pagrindinės išsiskiriančios dujos yra CO₂ ir H₂. Pastebėta, kad temperatūros didinimas lėmė didesnę vandenilio dujų išsiskyrimą. Nustatyti susidariusių dervų sudėtyje esantys junginiai ir jų kiekiai. Buvo pastebėta, kad temperatūrai didėjant, susidariusių dervų sudėtis nekinta, tačiau mažėja jų koncentracija. Taip pat įvertinta katalizatoriaus ZSM-5 įtaka dujų ir dervų susidarymui.
4. Taikant EDS ir BET analizės metodus, buvo įvertinti susidariusios medicininių ir tekstilinių kaukių anglies sudėtis ir paviršiaus plotas. Gauti EDS rezultatai parodė, kad plačiausiai anglyje paplitęs elementas yra anglis, kiek mažiau vandenilio. BET paviršiaus analizės metodu nustatytas kaukių anglies savitasis paviršiaus plotas, kuris buvo labai panašus. Medicininių kaukių – 23,032 m²/g, tekstilinių kaukių – 20,723 m²/g.

Literatūros sąrašas

1. OBEROI, I.S. et al. Disposal and recycling of plastics. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46, p. 7875–7880. [žiūrėta 2024-05-16].
2. HU, X. et al. Single-use plastic and COVID-19 in the NHS: Barriers and opportunities. *Journal of Public Health Research* [interaktyvus]. 2022. Vol. 11, no. 1. [žiūrėta 2024-05-16]. Prieiga per internetą: [/pmc/articles/PMC8859718/](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35111111/).
3. Lietuviai atrado, kaip vienkartinės veido kaukes panaudoti vandeniliui išgauti - Lietuvos mokslo taryba. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-05-16]. Prieiga per internetą: <https://lmt.lrv.lt/lt/naujienos/lituviai-atrado-kaip-vienkartines-veido-kaukes-panaudoti-vandeniliui-issgauti/>.
4. LI, M. et al. Unraveling the potential human health risks from used disposable face mask-derived micro/nanoplastics during the COVID-19 pandemic scenario: A critical review. *Environment International*. 2022. Vol. 170, p. 107644. [žiūrėta 2024-05-16].
5. VARANGES, V. et al. On the durability of surgical masks after simulated handling and wear. *Scientific Reports* [interaktyvus]. 2022. Vol. 12, no. 1. [žiūrėta 2024-05-16]. Prieiga per internetą: [/pmc/articles/PMC8943131/](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35111111/).
6. ATIWESH, G. et al. Environmental impact of bioplastic use: A review. *Heliyon*. 2021. Vol. 7, no. 9, p. e07918. [žiūrėta 2024-05-16].
7. EDEMEKONG, P.F. and HUANG, B. Epidemiology of Prevention of Communicable Diseases. *StatPearls* [interaktyvus]. 2022. [žiūrėta 2024-05-16]. Prieiga per internetą: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK470303/>.
8. SÁ-CAPUTO, D. da C. DE et al. Face Masks Use to Avoid Airborne Contamination during COVID-19 Pandemic and Related Conditions: A Systematic Review. *Iranian Journal of Public Health* [interaktyvus]. 2021. Vol. 50, no. 12, p. 2361. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: [/pmc/articles/PMC9577161/](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35111111/).
9. MUSSAP, C.J. The Plague Doctor of Venice. *Internal Medicine Journal* [interaktyvus]. 2019. Vol. 49, no. 5, p. 671–676. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <https://www.nationalgeographic.com/history/article/plague-doctors-beaked-masks-coronavirus>.
10. Flashback: Spanish Flu Mask | Pfizer. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-07]. Prieiga per internetą: https://www.pfizer.com/news/articles/flashback_spanish_flu_mask.
11. DAS, S. et al. A comprehensive review of various categories of face masks resistant to Covid-19. *Clinical Epidemiology and Global Health*. 2021. Vol. 12. [žiūrėta 2024-04-13].
12. What are blue surgical masks made of and is the material safe? [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <https://health-desk.org/articles/what-are-blue-surgical-masks-made-of-and-is-the-material-safe>.
13. Coronavirus: Mandatory mask-wearing becomes the norm in Europe as cases rise | Euronews. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <https://www.euronews.com/2020/07/24/coronavirus-mandatory-mask-wearing-becomes-the-norm-in-europe-as-cases-rise>.
14. Face Masks - Worldwide | Statista Market Forecast. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-07]. Prieiga per internetą: <https://www.statista.com/outlook/cmo/tissue-hygiene-paper/face-masks/worldwide>.
15. V-706 Dėl Lietuvos higienos normos HN 66:2013 „Medicininų atliekų tvarkymo saugos reikalavimai“ patvirtinimo [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.453959?positionInSearchResults=2&searchModelUUID=596d94e9-18a5-47df-aab7-f91baa434c74>.

16. VERMA, R. et al. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences*. 2016. Vol. 35, p. 701–708. [žiūrėta 2024-04-13].
17. The History of Recycling Symbols | Good Start Packaging. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <https://www.goodstartpackaging.com/the-history-of-recycling-symbols/>.
18. SIN, L.T. and TUEEN, B.S. Eco-profile of plastics. *Plastics and Sustainability*. 2023. p. 45–89. [žiūrėta 2024-04-14].
19. PALADHI, A.G. et al. Microalgae: a promising tool for plastic degradation. *Microbes and Microbial Biotechnology for Green Remediation*. 2022. p. 575–587. [žiūrėta 2024-04-14].
20. SIN, L.T. and TUEEN, B.S. Plastics and environmental sustainability issues. *Plastics and Sustainability*. 2023. p. 1–43. [žiūrėta 2024-04-14].
21. JIANG, J. et al. From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10, no. 1, p. 106867. [žiūrėta 2024-04-14].
22. MASSEY, L.K. High Density Polyethylene. *The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers* [interaktyvus]. 2007. p. 195–209. [žiūrėta 2024-04-14]. Prieiga per internetą: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815515258500439>.
23. SIN, L.T. and TUEEN, B.S. Plastics and environmental sustainability issues. *Plastics and Sustainability*. 2023. p. 1–43. [žiūrėta 2024-04-14].
24. AMOBONYE, A.E. et al. Biodegradability of Polyvinyl chloride. *Biodegradability of Conventional Plastics: Opportunities, Challenges, and Misconceptions*. 2023. p. 201–220. [žiūrėta 2024-04-14].
25. BAYER, J. et al. Cellulose polymer composites (WPC). *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*. 2017. p. 115–139. [žiūrėta 2024-04-14].
26. DIETRICH, M.L. et al. High-Pressure Polymerization of Ethylene in Tubular Reactors: Prediction of the Bivariate Distributions of Molecular Weight-Branched with a Rigorous Reactor Model. *Computer Aided Chemical Engineering*. 2018. Vol. 44, p. 1447–1452. [žiūrėta 2024-04-14].
27. JIN, H. et al. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2012. Vol. 97, no. 11, p. 2262–2272. [žiūrėta 2024-04-14].
28. MURPHY, C.A. et al. Fusarium polycaprolactone depolymerase is cutinase. *Applied and Environmental Microbiology* [interaktyvus]. 1996. Vol. 62, no. 2, p. 456–460. [žiūrėta 2024-04-14]. Prieiga per internetą: <https://journals.asm.org/doi/10.1128/aem.62.2.456-460.1996>.
29. RANI, M. et al. The role of nanomaterials in plastics biodegradability. *Biodegradability of Conventional Plastics: Opportunities, Challenges, and Misconceptions*. 2023. p. 283–308. [žiūrėta 2024-04-14].
30. RYBAK, J. et al. Biodegradability and bioremediation of polystyrene-based pollutants: An overview of biological degradation of polystyrene and modified polystyrene for future studies. *Biodegradability of Conventional Plastics: Opportunities, Challenges, and Misconceptions*. 2023. p. 179–200. [žiūrėta 2024-04-14].
31. MERRINGTON, A. Recycling of Plastics. *Applied Plastics Engineering Handbook* [interaktyvus]. 2024. p. 191–217. [žiūrėta 2024-04-14]. Prieiga per internetą: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323886673000060>.
32. RAHIMI, A.R. and GARCÍA, J.M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chemistry 2017 1:6* [interaktyvus]. 2017. Vol. 1, no. 6, p. 1–11. [žiūrėta 2024-04-14]. Prieiga per internetą: <https://www.nature.com/articles/s41570-017-0046>.
33. Closing the Loop on the Plastics Dilemma. *Closing the Loop on the Plastics Dilemma*. 2020. [žiūrėta 2024-04-13].

34. HAHLADAKIS, J.N. et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 344, p. 179–199. [žiūrėta 2024-04-13].
35. Recycled plastic at virgin prices? Asian recyclers say market volatility making it hard to meet brands' demands | News | Eco-Business | Asia Pacific. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <https://www.eco-business.com/news/recycled-plastic-at-virgin-prices-asian-recyclers-say-market-volatility-making-it-hard-to-meet-brands-demands/>.
36. ROLLINSON, A.N. and OLADEJO, J. Chemical recycling: Status, Sustainability, and Environmental Impacts. [interaktyvus]. 2020. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <http://www.circulareconomy.lt/cheminis-plastiko-perdirbimas-tinkamas-kovos-su-plastiko-tarsa-sprendimas/>.
37. RAGAERT, K. et al. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 2017. Vol. 69, p. 24–58. [žiūrėta 2024-04-13].
38. CHAPPELL, B. et al. Processing household plastics for recycling – A review. *Cleaner Materials*. 2022. Vol. 6, p. 100158. [žiūrėta 2024-04-13].
39. LARRAIN, M. et al. Techno-economic assessment of mechanical recycling of challenging post-consumer plastic packaging waste. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021. Vol. 170, p. 105607. [žiūrėta 2024-04-13].
40. NIZAMUDDIN, S. et al. Sustainable polymers from recycled waste plastics and their virgin counterparts as bitumen modifiers: A comprehensive review. *Polymers*. 2021. Vol. 13, no. 19. [žiūrėta 2024-04-13].
41. PONGSTABODEE, S. et al. Combination of three-stage sink–float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste. *Waste Management*. 2008. Vol. 28, no. 3, p. 475–483. [žiūrėta 2024-04-13].
42. Chemical recycling Plastics Europe. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-13]. Prieiga per internetą: <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/chemical-recycling/>.
43. HUANG, J. et al. Chemical recycling of plastic waste for sustainable material management: A prospective review on catalysts and processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 154, p. 111866. [žiūrėta 2024-04-13].
44. TERMOCHEMICAL RECYCLING – ENRESS. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-15]. Prieiga per internetą: <https://enress.eu/en/thermochemical-recycling/>.
45. TOKTAROVA, A. et al. Thermochemical recycling of plastics – Modeling the implications for the electricity system. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 374, p. 133891. [žiūrėta 2024-04-14].
46. LAM, M.K. et al. Biohydrogen Production From Algae. *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biohydrogen, Second Edition*. 2019. p. 219–245. [žiūrėta 2024-04-21].
47. FU, W. et al. Upgrading Bioenergy Materials to Hydrogen. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. 2023. [žiūrėta 2024-04-20].
48. TYAGI, S. et al. Production of Bioethanol From Sugarcane Bagasse: Current Approaches and Perspectives. *Applied Microbiology and Bioengineering*. 2019. p. 21–42. [žiūrėta 2024-04-20].
49. GAO, A. et al. The core factors in determining product distributions during pyrolysis: The synergistic effect of volatile-char interactions and temperature. *Renewable Energy*. 2023. Vol. 218, p. 119359. [žiūrėta 2024-04-20].
50. (PDF) The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-04-20]. Prieiga per internetą:

https://www.researchgate.net/publication/223344649_The_vacuum_pyrolysis_of_used_tires_End-uses_for_oil_and_carbon_black_products.

51. HARIPRIYA, M. et al. Mammals' dung and urine for fuel production. *Valorization of Wastes for Sustainable Development: Waste to Wealth*. 2023. p. 91–111. [žiūrėta 2024-04-20].
52. PREMCHAND, P. et al. Biochar production from slow pyrolysis of biomass under CO₂ atmosphere: A review on the effect of CO₂ medium on biochar production, characterisation, and environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. Vol. 11, no. 3, p. 110009. [žiūrėta 2024-04-20].
53. BALAGURUMURTHY, B. et al. Catalysts for Thermochemical Conversion of Biomass. *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. 2015. p. 109–132. [žiūrėta 2024-04-20].
54. KURIAN, V. et al. Recent trends in the pyrolysis and gasification of lignocellulosic biomass. *Biofuels and Bioenergy: A Techno-Economic Approach*. 2022. p. 511–552. [žiūrėta 2024-04-20].
55. YIN, W. et al. Recent developments in the catalytic hydrotreatment of pyrolysis liquids. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. 2018. p. 249–292. [žiūrėta 2024-04-21].
56. BANKS, S.W. and BRIDGWATER, A. V. Catalytic fast pyrolysis for improved liquid quality. *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*. 2016. p. 391–429. [žiūrėta 2024-04-21].
57. WILLIAMS, P.T. and NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*. 2000. Vol. 25, no. 6, p. 493–513. [žiūrėta 2024-04-21].
58. CHATURVEDI, E. et al. Enhanced yield and production of aromatics rich fractions in bio-oil through co-pyrolysis of waste biomass and plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024. Vol. 178, p. 106379. [žiūrėta 2024-04-21].
59. ELGARAHY, A.M. et al. Thermochemical conversion strategies of biomass to biofuels, techno-economic and bibliometric analysis: A conceptual review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 6, p. 106503. [žiūrėta 2024-04-21].
60. ADENIYI, A.G. et al. Thermochemical co-conversion of biomass-plastic waste to biochar: a review. *Green Chemical Engineering*. 2024. Vol. 5, no. 1, p. 31–49. [žiūrėta 2024-04-21].
61. DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*. 2001. Vol. 42, no. 11, p. 1357–1378. [žiūrėta 2024-04-21].
62. AL-RUMAIHI, A. et al. A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 167, p. 112715. [žiūrėta 2024-04-21].
63. MONG, G.R. et al. Progress and challenges in sustainable pyrolysis technology: Reactors, feedstocks and products. *Fuel*. 2022. Vol. 324, p. 124777. [žiūrėta 2024-04-21].
64. GRAMMELIS, P. et al. 4.27 Pyrolysis Energy Conversion Systems. *Comprehensive Energy Systems: Volumes 1-5*. 2018. Vol. 4, p. 1065–1106. [žiūrėta 2024-04-21].
65. DERAWI, D. et al. Advanced biofuels: Deoxygenation and hydrodeoxygenation catalytic reaction. *Innovations in Thermochemical Technologies for Biofuel Processing*. 2022. p. 219–237. [žiūrėta 2024-04-22].
66. CHANDRASEKARAN, S.R. and SHARMA, B.K. Fuel Properties Associated With Catalytic Conversion of Plastics. *Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications*. 2019. p. 173–220. [žiūrėta 2024-04-22].
67. LOCASPI, A. et al. Chemical kinetics of catalytic/non-catalytic pyrolysis and gasification of solid plastic wastes. *Advances in Chemical Engineering*. 2022. Vol. 60, no. 1, p. 21–76. [žiūrėta 2024-04-22].

68. POHJAKALLIO, M. et al. Chemical routes for recycling—dissolving, catalytic, and thermochemical technologies. *Plastic Waste and Recycling: Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions*. 2020. p. 359–384. [žiūrėta 2024-04-22].
69. BRIDGWATER, A. V Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. 2011. [žiūrėta 2024-04-22].
70. AHMAD, S. et al. Plant-derived alkyl phenol as green solvents: Properties and applications. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Plant-Derived Green Solvents: Properties and Applications*. 2021. p. 229–251. [žiūrėta 2024-04-22].
71. WANG, S. et al. Syngas, tar and char behavior in chemical looping gasification of sawdust pellet in fluidized bed. *Fuel*. 2020. Vol. 270, p. 117464. [žiūrėta 2023-03-30].
72. AL-SALEM, S.M. et al. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2010. Vol. 36, no. 1, p. 103–129. [žiūrėta 2023-03-30].
73. ALNOUSS, A. et al. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 242, p. 118499. [žiūrėta 2023-03-30].
74. BREMS, A. et al. Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. *Solid Waste as a Renewable Resource: Methodologies* [interaktyvus]. 2013. Vol. 2013, no. 6, p. 241–264. [žiūrėta 2023-03-30]. Prieiga per internetą: <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=32962>.
75. BASU, P. - KAUSHAL, P. Gasification theory. *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction*. 2024. p. 207–258. [žiūrėta 2024-04-23].
76. INAYAT, A. et al. Recent progress in biomass air gasification using moving and fixed bed gasifiers. *Innovations in Thermochemical Technologies for Biofuel Processing*. 2022. p. 237–258. [žiūrėta 2024-05-16].
77. ISLAM, M.W. Effect of different gasifying agents (steam, H₂O₂, oxygen, CO₂, and air) on gasification parameters. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, no. 56, p. 31760–31774. [žiūrėta 2024-05-16].
78. GALINDO, A.L. et al. Biomass gasification in a downdraft gasifier with a two-stage air supply: Effect of operating conditions on gas quality. *Biomass and Bioenergy* [interaktyvus]. 2014. Vol. 61, p. 236–244. [žiūrėta 2024-05-16]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/260010623_Biomass_gasification_in_a_downdraft_gasifier_with_a_two-stage_air_supply_Effect_of_operating_conditions_on_gas_quality.
79. 3.3 Gasification | EGEE 439: Alternative Fuels from Biomass Sources. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-05-06]. Prieiga per internetą: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/607>.
80. PINILLA-HERRERO, I. et al. High Zn/Al ratios enhance dehydrogenation vs hydrogen transfer reactions of Zn-ZSM-5 catalytic systems in methanol conversion to aromatics. *Journal of Catalysis*. 2018. Vol. 362, p. 146–163. [žiūrėta 2024-05-07].
81. GHAVAMINEJAD, A. et al. In-situ immobilization of silver nanoparticles on ZSM-5 type zeolite by catechol redox chemistry, a green catalyst for A₃-coupling reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 225, p. 296–302. [žiūrėta 2024-05-16].
82. YU, F. and XIAO, F.S. Mesostructured materials. *Comprehensive Inorganic Chemistry III, Third Edition*. 2023. Vol. 1–10, p. 41–66. [žiūrėta 2024-05-07].
83. WU, X. et al. Investigation on acidity of zeolites bound with silica and alumina. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000. Vol. 143, p. 217–225. [žiūrėta 2024-05-07].

84. ANABTAWI, J.A. et al. Prospects for Direct Natural Gas Conversion to Petrochemical Feedstocks. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. 1995. Vol. 7, p. 191–206. [žiūrėta 2024-05-07].
85. SU, X. et al. High-efficiency nano [Zn,Al]ZSM-5 bifunctional catalysts for dimethyl ether conversion to isoparaffin-rich gasoline. *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 198, p. 106242. [žiūrėta 2024-05-07].
86. WANG, Z. et al. ZSM-5@Zn/ZSM-5 core@shell nanocrystals as integrated catalysts for efficient methanol conversion into aromatics. *Fuel*. 2024. Vol. 369, p. 131728. [žiūrėta 2024-05-06].
87. HE, L. et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 with novel ternary-particle morphology and pore structure. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. Vol. 170, no. A, p. 414–419. [žiūrėta 2024-05-07].
88. WANG, Y.J. et al. Synthesis of ZSM-5 using different silicon and aluminum sources nature for catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics. *Fuel*. 2020. Vol. 268, p. 117286. [žiūrėta 2024-05-07].
89. GAO, Y. et al. Modified seeding method for preparing hierarchical nanocrystalline ZSM-5 catalysts for methanol aromatisation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 226, p. 251–259. [žiūrėta 2024-05-07].
90. LOCASPI, A. et al. Chemical kinetics of catalytic/non-catalytic pyrolysis and gasification of solid plastic wastes. *Advances in Chemical Engineering*. 2022. Vol. 60, no. 1, p. 21–76. [žiūrėta 2024-05-07].
91. SONI, V.K. et al. Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review. *Energy and Fuels* [interaktyvus]. 2021. Vol. 35, no. 16, p. 12763–12808. [žiūrėta 2024-05-02]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.1c01292>.
92. HAN, D. et al. Review on the progress in the production of aromatic hydrocarbons by co-catalytic pyrolysis of biomass and plastics. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2024. Vol. 52, no. 4, p. 481–495. [žiūrėta 2024-05-08].
93. DAI, L. et al. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022. Vol. 93, p. 101021. [žiūrėta 2024-05-08].
94. KAMINSKY, W. et al. Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995. Vol. 32, no. C, p. 19–27. [žiūrėta 2024-05-08].
95. BAENA-GONZÁLEZ, J. et al. Chemical recycling of plastic waste: Bitumen, solvents, and polystyrene from pyrolysis oil. *Waste Management*. 2020. Vol. 118, p. 139–149. [žiūrėta 2024-05-08].
96. LI, J. et al. COVID-19 protective textiles for breathable face masks. *Protective Textiles from Natural Resources*. 2022. p. 227–247. [žiūrėta 2024-05-09].
97. CHAND, N. and FAHIM, M. Natural fibers and their composites. *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*. 2021. p. 1–59. [žiūrėta 2024-05-09].
98. MIRANDA, R. et al. Pyrolysis of textile wastes: I. Kinetics and yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. Vol. 80, no. 2, p. 489–495. [žiūrėta 2024-05-09].
99. BURHENNE, L. et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 101, p. 177–184. [žiūrėta 2024-05-09].
100. LI, L. et al. An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. *New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion*. 2013. p. 173–208. [žiūrėta 2024-05-09].

101. GLUSHKOV, D.O. et al. Composition of gas produced from the direct combustion and pyrolysis of biomass. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021. Vol. 156, p. 43–56. [žiūrėta 2024-05-09].
102. MARTINS-VIEIRA, D. et al. Review on Biomass Pyrolysis with a Focus on Bio-Oil Upgrading Techniques. *Analytica 2023, Vol. 4, Pages 182-205* [interaktyvus]. 2023. Vol. 4, no. 2, p. 182–205. [žiūrėta 2024-05-09]. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/2673-4532/4/2/15/htm>.
103. LEE, H.S. et al. Upcycling textile waste using pyrolysis process. *Science of The Total Environment*. 2023. Vol. 859, p. 160393. [žiūrėta 2024-05-09].
104. ANSARI, K.B. et al. Fast Pyrolysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin: Effect of Operating Temperature on Bio-oil Yield and Composition and Insights into the Intrinsic Pyrolysis Chemistry. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [interaktyvus]. 2019. Vol. 58, no. 35, p. 15838–15852. [žiūrėta 2024-05-09]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.9b00920>.
105. SANTOS, V.O. et al. Biomass Conversion By Pyrolysis Process. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. 2023. [žiūrėta 2024-05-09].
106. LI, J. et al. Slow pyrolysis experimental investigation of biomass tar formation and hydrogen production by tar reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 52, p. 74–87. [žiūrėta 2024-05-09].
107. SINGH YADAV, S.P. et al. Biochar application: A sustainable approach to improve soil health. *Journal of Agriculture and Food Research*. 2023. Vol. 11, p. 100498. [žiūrėta 2024-05-09].
108. (PDF) Biochar for Carbon Sequestration, Reduction of Greenhouse Gas Emissions and Enhancement of Soil Fertility; A Review of the Materials Science. [interaktyvus]. [žiūrėta 2024-05-09]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/228483265_Biochar_for_Carbon_Sequestration_Reduction_of_Greenhouse_Gas_Emissions_and_Enhancement_of_Soil_Fertility_A_Review_of_the_Materials_Science.
109. KASAR, P. et al. Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 265, p. 121639. [žiūrėta 2024-03-13].
110. NUNES, L.J.R. et al. Introduction. *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*. 2018. p. 1–43. [žiūrėta 2024-03-13].
111. NR 2016 LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTO BIULETENIS. . [žiūrėta 2024-05-28].
112. SAEBEA, D. et al. Gasification of plastic waste for synthesis gas production. *Energy Reports*. 2020. Vol. 6, p. 202–207. [žiūrėta 2024-05-04].
113. GUO, S. et al. Comprehensive analysis of combustion behavior, kinetics, and gas emissions of fungus bran biofuel through torrefaction pretreatment and polypropylene addition. *Fuel*. 2024. Vol. 364, p. 131014. [žiūrėta 2024-05-04].
114. DOMELSMITH, L.N. and BERNI, R.J. The chemical composition of standard cotton dust. *Environmental Health Perspectives* [interaktyvus]. 1986. Vol. 66, p. 109. [žiūrėta 2024-05-04]. Prieiga per internetą: [/pmc/articles/PMC1474381/?report=abstract](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/abstract/PMC1474381/).
115. KUMAR TRIVEDI, M. Spectral and Thermal Properties of Biofield Energy Treated Cotton. *American Journal of Energy Engineering* [interaktyvus]. 2015. Vol. 3, no. 6, p. 86. [žiūrėta 2024-05-04]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/286590685_Spectral_and_Thermal_Properties_of_Biofield_Energy_Treated_Cotton.

116. MAJEWSKY, M. et al. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Science of The Total Environment*. 2016. Vol. 568, p. 507–511. [žiūrēta 2024-05-04].
117. BASU, P. and KAUSHAL, P. Biomass characteristics. *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction*. 2024. p. 63–105. [žiūrēta 2024-05-04].
118. VARMA-NAIR, M. et al. Effect of compressed CO₂ on crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene. *Thermochimica Acta*. 2003. Vol. 396, no. 1–2, p. 57–65. [žiūrēta 2024-05-05].
119. RANA, S. et al. Thermal degradation and kinetic study for different waste/rejected plastic materials. *Korean Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. 2013. Vol. 30, no. 3, p. 626–633. [žiūrēta 2024-05-05]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/257760915_Thermal_degradation_and_kinetic_study_for_different_wasterejected_plastic_materials.
120. SINISALU, M. et al. Co-gasification of biomass and oil shale under CO₂ atmosphere: Comparative analysis of fixed-bed reactor, gas chromatography and thermogravimetric analysis coupled with mass spectroscopy (TGA-MS). *Bioresource Technology*. 2024. Vol. 393, p. 130086. [žiūrēta 2024-05-05].
121. DIMASSI, S.N. et al. Insights into the degradation mechanism of PET and PP under marine conditions using FTIR. *Journal of Hazardous Materials*. 2023. Vol. 447, p. 130796. [žiūrēta 2024-04-23].
122. SINGH, R.K. et al. A TG-FTIR investigation on the co-pyrolysis of the waste HDPE, PP, PS and PET under high heating conditions. *Journal of the Energy Institute*. 2020. Vol. 93, no. 3, p. 1020–1035. [žiūrēta 2024-04-24].
123. HORROCKS, A.R. et al. FTIR analysis of gases evolved from cotton and flame retarded cotton fabrics pyrolysed in air. *Polymer Degradation and Stability*. 1996. Vol. 52, no. 2, p. 205–213. [žiūrēta 2024-04-24].
124. AINALI, N.M. et al. Aging effects on low- and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: An insight into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. Vol. 158, p. 105207. [žiūrēta 2024-05-04].
125. ALRASHED, M. et al. From plastic waste pyrolysis to fuel: impact of process parameters and material selection on hydrogen production. [interaktyvus]. 2023. [žiūrēta 2024-05-09]. Prieiga per internetą: <http://go.qub.ac.uk/oa-feedback>.
126. LIGERO, A. et al. Low-cost activated carbon from the pyrolysis of post-consumer plastic waste and the application in CO₂ capture. *Process Safety and Environmental Protection*. 2023. Vol. 173, p. 558–566. [žiūrēta 2024-04-24].
127. TAO, Y. et al. Utilization of cotton byproduct-derived biochar: a review on soil remediation and carbon sequestration. *Environmental Sciences Europe* [interaktyvus]. 2024. Vol. 36, no. 1, p. 1–16. [žiūrēta 2024-04-24]. Prieiga per internetą: <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-024-00908-7>.
128. AHMETLI, G. et al. Epoxy composites based on inexpensive char filler obtained from plastic waste and natural resources. *Polymer Composites*. 2013. Vol. 34, no. 4, p. 500–509. [žiūrēta 2024-04-24].
129. WANG, S. et al. A polydopamine-bridged hierarchical design for fabricating flame-retarded, superhydrophobic, and durable cotton fabric. *Cellulose* [interaktyvus]. 2019. Vol. 26, no. 11,

p. 7009–7023. [žiūrēta 2024-04-24]. Prieiga per internetą:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-019-02586-8>.

130. FATHI, J. et al. Multiple benefits of polypropylene plasma gasification to consolidate plastic treatment, CO₂ utilization, and renewable electricity storage. *Fuel*. 2024. Vol. 368, p. 131692. [žiūrēta 2024-05-20].

