

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

EGLĖ VALANČIENĖ

POLIOLEFINŲ PERDIRBIMAS
TERMOKATALIZINIAIS IR BIOCHEMINIAIS
METODAIS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, chemijos inžinerija 05T

Kaunas, 2019

Disertacija rengta 2014 – 2018 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Organinės chemijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Moksliniai vadovai:

Doc. dr. Linas MIKNIUS, 2015-2018 m. (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija – 05T);

Prof. dr. Vytas MARTYNAITIS, 2014-2015 m. (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija – 05T

Redagavo: Virginija Stankevičienė (KTU, Užsienio kalbų centras).

© E. Valančienė, 2018

ISBN 978-609-02-1547-0

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB).

TURINYS

ĮVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	10
1.1. Plastikai, jų savybės ir panaudojimas	10
1.2. Polimerinių atliekų kiekiai.....	12
1.3. Polimerinių atliekų perdirbimo būdai.....	15
1.4. Poliolefinų termolizė	17
1.4.1. Poliolefinų termolizės produktai ir jų naudojimo sritys	17
1.4.2. Nekatalizinė termolizė.....	17
1.4.3. Termolizę sąlygojantys faktoriai	20
1.4.4. Katalizinė termolizė.....	21
1.4.5. Termolizei naudojami katalizatoriai	23
1.5. Biocheminis plastikų skaidymas	25
1.6. Darbo temos pagrindimas	28
2. TYRIMŲ OBJEKTAS IR TYRIMŲ METODIKA.....	29
2.1. Tyrimų objektas.....	29
2.2. Tyrimų metodika	31
2.2.1. Termolizės bandymai su laboratoriniu reaktoriumi.....	31
2.2.2. Termogravimetrinė analizė.....	33
2.2.3. Kinetinių ir termodinaminių parametrų apskaičiavimas.....	33
2.2.4. Standartiniai naftos produktų tyrimo metodai	36
2.2.5. Biocheminio plastikų skaidymo tyrimas	37
2.2.5.1. Bioskaidymo bandymų atlikimas	39
2.2.6. Biocheminio skaidymo įvertinimui atlikti tyrimai	40
3. REZULTATAI.....	42
3.1. Katalizatoriaus NaceR™ įtakos poliolefinų termolizei nustatymas	42

3.1.1. Katalizatoriaus įtaka termolizės reakcijų temperatūrai ir trukmei bei skystojo produkto susidarymo / ištekėjimo temperatūrai	42
3.1.2. Katalizatoriaus įtaka produktų išėigai	45
3.1.3. Skystųjų produktų chromatografinės analizės tyrimai	47
3.1.4. Katalizatoriaus įtaka aromatinių junginių susidarymui nearomatinės struktūros plastikų termolizės metu	65
3.1.5. Katalizatoriaus įtaka skilimo reakcijų kinetikai ir termodinamikai	70
3.2. Katalizatoriaus koncentracijos įtaka kinetiniams ir termodinaminiams parametrms	73
3.2.1. Termodinaminiai PP termolizės parametrai	79
3.3. Katalizatoriaus įtaka termolizės produktų savybėms	83
3.3.1. Skystųjų produktų savybės	83
3.3.2. Kietųjų produktų savybės	90
3.4. Termolizės technologinė schema.....	92
3.5. Antropogeninio plastikų apdorojimo įtaka termolizės produktų išėigoms	95
3.5.1. Bandymai Petri lėkštelėse.....	95
3.5.2. Ilgalaikis plastikų plėvelių bioskaidymo eksperimentas skystojoje terpėje bei dirvožemyje	97
IŠVADOS	111
LITERATŪRA	112
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SARAŠAS	121

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

a.r. – aptikimo riba;

ABS – akrilnitrilo, butadieno ir stireno kopolimeras;

AI – aromatizacijos indeksas;

amv – atominės masės vienetai;

B-kat. – katalizatoriaus Brionstedo rūgštiniai centrai;

CI – karbonilindeksas;

CP – konkurencingumo parametras;

DC/MS – dujų chromatografija / masių spektrometrija;

DTG diferencinė termogravimetrija;

E/P – poli(etilen-ko-propilen)as;

EPDM – etileno-propileno-dieno terpolimeras;

ES-28 – tai 28 –ios Europos Sąjungai priklausančios šalys;

FCC –skysčių katalitinis krekingas (ang. *fluid catalytic cracking*);

HC – angliavandeniliai;

HDPE – didelio tankio polietilenas;

JM – Jungo modulis;

kat. – katalizatorius;

LDPE – mažo tankio polietilenas;

LJD – liepsnos jonizacinis detektorius;

L-kat. – katalizatoriaus Liuiso rūgštiniai centrai;

m/z – masės ir krūvio santykis;

O/P – olefinų / parafinų santykis;

PE – polietilenas;

PE-K – kontroliniai polietileno mėginiai;

PE-T – termiškai sendinti polietileno mėginiai;

PE-UV – ultravioletiniais spinduliais veikti polietileno mėginiai;

PP – polipropilenas;

PP/EPDM – termoplastinis elastomeras, pagamintas iš etileno-propileno-dieno terpolimero ir polipropileno;

PP-K – kontroliniai polipropileno mėginiai;

PP-T – termiškai sendinti polipropileno mėginiai;

PP-UV – ultravioletiniais spinduliais veikti polipropileno mėginiai;

PS – polistirenas;

PS-K – kontroliniai polistireno mėginiai;

PS-T – termiškai sendinti polistireno mėginiai;

PS-UV – ultravioletiniais spinduliais veikti polistireno mėginiai;

PUR – poliuretanas;

PVC – polivinilchloridas;

RSD –santykinis standartinis nuokrypis (ang. *relative standard deviation*);

SJC – suminė jonų chromatograma;

ST – stipris tempiant;

TG – termogravimetrinis;

TGA – termogravimetrinė analizė;

TKD – termokonduktyvinis detektorius;

T_p – greičiausio skilimo temperatūra;

VPT – virimo pradžios temperatūra;

X_a - aromatizacijos reakcijų santykinis kiekis;

X_i - izomerizacijos reakcijų santykinis kiekis;

α – konversija;

β – kaitinimo greitis.

ĮVADAS

Temos aktualumas

Dėl kasmet augančios įvairių prekių / produktų paklausos didėja įvairiausių gaminamų prekių kiekis bei trumpėja vartojamų produktų eksploatacijos trukmė, susidaro vis daugiau atliekų, kurias būtina sutvarkyti taip, kad jos nebūtų kaupiamos sąvartynuose. Poliolefinai atmosferinėmis sąlygomis yra beveik neskylančios medžiagos, kurios gali būti panaudotos kaip alternatyva neatsinaujantiems energijos šaltiniams.

Kasmet pasaulyje susikaupia daugiau nei 6300 mln. tonų plastiko atliekų, iš kurių apie 80 % patenka į sąvartynus arba aplinką. Pasaulyje jūros ir vandenynai daugiausiai patiria žalos dėl šių atliekų, nes plastikų gamybai naudojamos medžiagos patenka į mitybos grandinę – pirmiausia žuvis praryja plastikų gabaliukus, arba juos mitusius vandens gyvūnus, o vėliau, pagautos žmonių, naudojamos kaip žmonių maistas. Galima sakyti, kad per mitybos grandinę į žmonių organizmą taip pat patenka tam tikras kiekis šių teršalų. Be to, nemaža dalis plastiko atliekų iš vandenynų (jūrų) yra išskalaujama į pakrantes, kurios padengia storu šiukšlių sluoksniu paplūdimius. Paminėtina tai, kad jos taip pat gali mechaniškai sugadinti laivus. Nustatyta, jog vandenynuose palaidotos atliekos iki 80–95 % yra plastikai (Le Guern Lytle, 2018). Nors pastaruoju metu siekiama perdirbti iki 85 % tokio plastiko atliekų, tačiau reikia nepamiršti, kad tos pačios medžiagos perdirbimas gali būti atliktas tik 2–3 kartus, todėl toliau tokios atliekos gali būti perdirbamos tik cheminiu būdu. Vienas iš pažangiausių būdų, kurio metu netinkamos perdirbti poliolefinų atliekos gali būti konvertuotos į skystąjį kurą arba į žaliavas, ir skirtas siekiant sumažinti kietųjų atliekų tūrį – yra termolizė. Priklausomai nuo gauto termolizės skystojo produkto sudėties, jis gali būti naudojamas kaip įvairios paskirties degalai arba kaip priedas degalų gamyboje. Termolizės proceso metu gautas kuras pasižymi dideliu šilumingumu (~45 MJ/kg). Termolizė taip pat svarbi anglies nanovamzdelių gamyboje. Katalizatoriaus naudojimas termolizėje leidžia reakcijas vykdyti žemesnėje temperatūroje, gauti didesnę tikslinio produkto išėigą siekiant geriau kontroliuoti jo kiekybinę bei kokybinę sudėtį, gauto produkto mažesnę užterštumą. Gautų produktų sudėtis taip pat priklauso ir nuo pradinės žaliavos cheminės prigimties, naudojamos aparatūros bei procesų sąlygų. Norint gauti geriausias tikslinio produkto išėigas, reikia eksperimentiškai nustatyti tinkamiausias sąlygas kiekvieno tipo reaktoriui ir turimoms medžiagoms.

Šiuo metu daug dėmesio yra skiriama ir biocheminiam poliolefinų suskaidymui, kaip vienam iš švariausių poliolefinų perdirbimo būdų. Mažesnės molekulinės masės polipropileno bei polietileno plėveles gali skaidyti aplinkoje esantys mikroorganizmai. Kadangi bioskaidymui yra svarbu, kad polimerų makromolekulės turėtų heteroatomų, todėl yra gaminami bioskaidūs poliolefinai, kuriuose, į polimero makromolekulę kas tam tikrą grandžių skaičių yra prijungiamos karbonilgrupės, dėl kurių pagerėja plastikų bioskaidumas, beveik nepakinta mechaninės savybės, tačiau sumažėja tokių produktų naudojimo laikas. Poliolefinų atliekų bioskaidumas taip pat gali būti pagerinamas, kai jos yra oksiduojamos

termiška, UV spinduliuote, veikiant rūgštimis arba aplinkos klimato sąlygomis ilgesnį laiką. Tokio antropogeninio apdorojimo metu kinta plastiko atliekų dydžiai / storiai, molekulinė masė, sudėtis, todėl termolizės proceso metu šių žaliavų produktų sudėtis ir išeigos taip pat pakinta.

Vienas pagrindinių termolizės trūkumų yra proceso metu tikslaus norimos cheminės sudėties produkto gavimas, nes vis dar trūksta išsamių tyrimų apie pagrindinių termolizės reakcijų vyksmą bei jų optimizavimą.

Tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti poliolefinų atliekų termolizės procesą bei nustatyti antropogeninio apdorojimo įtaką termolizės produktų išeigai.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie **uždaviniai**:

1. nustatyti katalizatoriaus koncentracijos įtaką termolizės produktų išeigai, proceso parametrams, skirtingų žaliavų skystųjų produktų komponentinei sudėčiai;
2. nustatyti katalizatoriaus koncentracijos įtaką terminio skilimo reakcijų kinetiniams bei termodinaminiam parametrams, panaudojant termogravimetrinės analizės domenį;
3. nustatyti kietųjų ir skystųjų termolizės produktų fizikines ir chemines savybes;
4. nustatyti optimalią plastikų ir katalizatoriaus mišinių sudėtį didesnei benzino ir dyzelino išeigai gauti;
5. pasiūlyti principinę technologinę schemą, tinkamą katalizinei ir nekatalizinei termolizei;
6. ištirti polimerinių plėvelių antropogeninio poveikio įtaką termolizės produktų išeigoms.

Darbo mokslinis naujumas

Išsamiai ištirta katalizatoriaus ir jo kiekio įtaka įvairių polimerinių žaliavų termolizės proceso kinetiniams ir termodinaminiam parametrams, produktų išeigoms bei savybėms. Nustatyta polimerinių plėvelių antropogeninio apdorojimo įtaka termolizės produktų išeigoms.

Darbo praktinė vertė

Nustatyta optimali aromatinių ir nearomatinių plastikų ir katalizatoriaus mišinio sudėtis, leidžianti gauti didžiausią skystojo produkto išeigą. Nustatyta, kad katalizinis procesas tinkamesnis benzinui gaminti, o nekatalizinis – dyzelinui gaminti. Pasiūlytas nuolatinio veikimo plastikų termolizės technologinis procesas, kurio metu būtų galima išskirstyti skystąjį produktą į benzino bei dyzelino frakcijas, o termolizės dujas perdirbti bei deginti katalizatoriaus regeneratoriaus krosnyje.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai

1. Plastikų termolizės procesas yra kompleksinis, jo termodinaminiai ir kinetiniai parametrai bei reakcijos mechanizmas priklauso nuo medžiagų prigimties bei katalizatoriaus kiekio reakcijos mišinyje.

2. Katalizinės termolizės metu gaunama didesnė benzino frakcijos išeiga, o nekatalizinio proceso metu – didesnė dyzelino.

3. Skystojo termolizės produkto fizikinės ir cheminės savybės priklauso nuo pradinės žaliavos cheminės sudėties bei mišinio virimo pradžios temperatūros.

4. Antropogeniškai veiktų plastikų termolizės produktų išeigos priklauso nuo antropogeninio apdorojimo sąlygų ir pradinių žaliavų sudėties.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 141 literatūros šaltinių sąrašas, 2 publikacijų disertacijos tema ir 2 mokslinių pranešimų konferencijų medžiagoje sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 101 puslapiuose, įskaitant 28 lenteles ir 45 paveikslus.

Autorės indėlis į darbą

Autorė atliko termolizės bandymus bei dalį termogravimetrinės analizės, apskaičiavo kinetinius ir termodinaminius parametrus, atliko standartinius naftos produktų tyrimus (išskyrus elementų ir metalų koncentracijos nustatymą), chromatografinę analizę bei jų rezultatų interpretavimą, paruošė mėginius ir terpes (išskyrus sterilizavimą) biocheminiam skaidymui, atliko biocheminio skaidymo bandymus, vizualų bandinių įvertinimą, masės nuostolių nustatymą, FT-IR spektrų analizę, mechaninių savybių nustatymą bei rezultatų analizę.

Dirvožemio mikrobinį aktyvumą, mikromicetų suspensiją, terpių sterilizavimą, mikromicetų, prisitvirtinusių prie mėginių ir esančių skystojoje terpėje, nustatymą, plastikų mėginių nuotraukas atliko Gamtos tyrimų centro darbuotojai. FT-IR spektrus užrašė KTU Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojai. Dalį termogravimetrinės analizės bei metalų ir kitų elementų koncentracijų nustatymą atliko Lietuvos energetikos instituto darbuotojai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Augant žmonių populiacijai pasaulyje, gerėjant gyvenimo sąlygoms ir ekonominei situacijai, didėja įvairių prekių paklausa ir vartojimas. Įvairių prekių gausa, siekiant užtikrinti visų vartotojų poreikius bei pagamintos produkcijos sumažėjęs panaudojimo laikas, lemia didesnį susidarančių atliekų kiekį. Plastikai yra viena iš populiariausių žaliavų, kurių naudojimas nuolat didėja dėl jų savybių ir palyginti mažos kainos (Panda, Singh, & Mishra, 2010). Plastikų gamybai kasmet pasaulyje sunaudojama ~4 % išgaunamos naftos ir dar tiek pat jos sunaudojama energijai, reikalingai jai pagaminti (Gourmelon, 2018). Plastikų kasmetinė gamyba, vertinant pasauliniu mastu, nuo 1950 m. iki 2015 m. pakito nuo ~1,5 mln. t iki ~322 mln. t (Plastic Europe, 2018). Nepluoštinių plastikų produkcija sudaro 36 % – PE; 21 % – PP ir 12 % – PVC, o po mažiau nei 10 % – PET, PUR, PS. Jei į šį kiekį būtų įskaičiuoti ir poliesteriai (daugiausiai PET), šios medžiagos sudarytų ~92 % visų pagamintų plastikų, iš kurių 42 % panaudojama pakuotėms gaminti daugiausia iš PE, PP ir PET.

Nustatyta, kad pasaulyje plastikų atliekų 2015 m. susidarė 6300 mln. t, iš kurių tik 9 % buvo perdirbti, 12 % sudeginti, o pati didžiausia dalis, 79 % buvo sukaupti sąvartynuose arba liko gamtoje (Geyer, Jambeck, & Law, 2017). Įvertinus tai galima teigti, jog, jei situacija nepakis, 2050 m. plastikų atliekų gamtoje arba sąvartynuose bus sukaupta 12000 mln. t (Geyer, Jambeck, & Law, 2017).

Daugiausia problemų kyla, kai plastikų atliekos patenka į jūras ir vandenynus. Jos užteršia šiuos vandenis, kenkia vandenynų faunai, ilgai nesuskyla, patenka į gyvūnų mitybos grandinę ir ją sutrikdo, o plūduriuojančios plastikų atliekos vienaip ar kitaip gadina ir laivus (Choy & Drazen, 2013; Pathak & Navneet, 2017). Yra nustatyta, kad įvairūs vandens gyvūnai (žuvis, paukščiai) apsinuodija plastikais arba žūva, kai plastikų gabaliukai patenka į jų organizmą su maistu (Choy & Drazen, 2013). Plastikų priedai dažnai naudojami kaip plastifikatoriai, pvz., polibrominti difenileteriai, kurie kaupiasi žuvų organizmuose, todėl jų kiekis gali būti taikomas vandens gyvūnijai taršos plastikais apibūdinti (Rochman, et al., 2014).

Apibendrinant galima teigti, jog susidariusių įvairių atliekų nesutvarkyti kiekiai kelia rimtų problemų gamtosaugai bei skatina efektyviai naudoti išteklius. ES atliekų tvarkymo direktyva (Europos komisija, 2018) bei Kioto protokolas dėl klimato kaitos (Kioto protokolas, 2018) nustato pagrindinius atliekų tvarkymo ir gamtosaugos reikalavimus, siekiant užtikrinti tvarią ekonomiką ir kuo mažiau pažeisti ekosistemą.

1.1. Plastikai, jų savybės ir panaudojimas

Daugelis plastikų – tai geromis eksploatacinėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos. Daugiausiai iš jų yra naudojami poliolefinai – polietilenas, polipropilenas bei polistirenas (žr. 1 lent.), kurie atitinkamai gaunami iš etileno, propileno ir stireno polimerizacijos būdu. Polipropilenas (PP) ir polistirenas (PS) gaunami radikalinės, katjoninės, anijoninės, koordinacinės polimerizacijos būdais, o polietilenas (PE) – radikalinės arba koordinacinės polimerizacijos būdu. Skirtingu polimerizacijos būdu gautų plastikų molekulinės masės skiriasi, todėl skiriasi ir

fizikinės savybės. PP gali būti pusiau kristalinis polimeras, PS – amorfinis. Mažo tankio PE (LDPE) yra mažiau kristalinis nei didelio tankio PE (HDPE). Plastikų panaudojimą nulemia jų savybės (žr. 1.1 lent.). Poliolefinai (PP, PE, PS) yra gana pigios, atsparios UV spinduliams arba / ir aplinkos poveikiui termoplastiškos, nenuodingos medžiagos. Poliolefinai daugiausia naudojami pakuotėms bei įvairiems namų apyvokos daiktams gaminti. Dėl platesnio šių polimerų panaudojimo galimybių yra gaminami kopolimerai, tokie kaip poli(etilen-ko-propilen)as (E/P), akrilnitrilo, butadieno ir stireno kopolimeras (ABS) ir kt. Polimerizacijos metu panaudojus heteroatomus turinčius monomerus, gaunami bioskaidūs poliolefinai, kurie yra dažniausiai naudojami vienkartinėms pakuotėms gaminti. Visų poliolefinų produktai yra žymimi skaičiais, kurie svarbūs juos rūšiuojant prieš perdirbimą.

1.1 lentelė. Poliolefinų savybės (Maddah, 2016; Ibeh, 2010; Sharuddin, Abnisa, Daud, & Aroua, 2016)

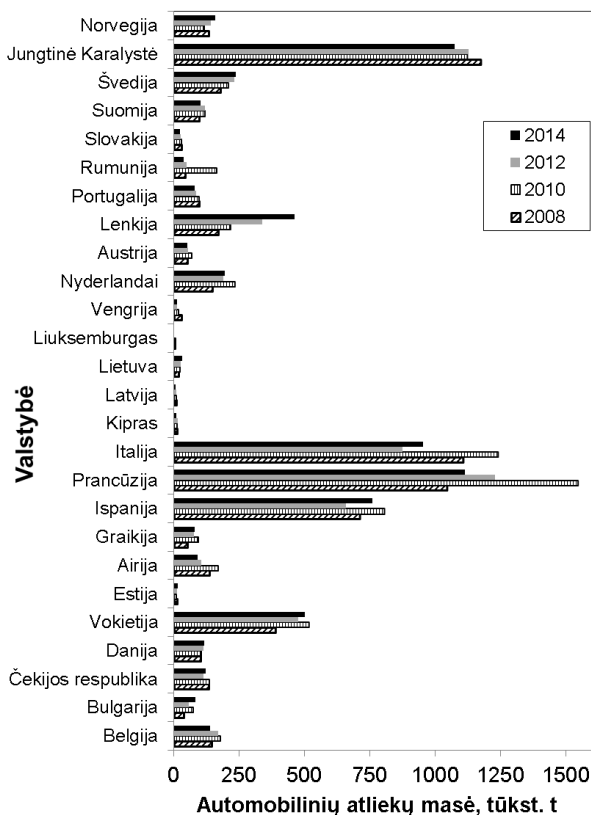
Plastikas ir jo žymėjimas (simbolis)	Privalumai	Trūkumai	Panaudojimas
Didelio tankio polietilenas HDPE (2)	Sunkiai užsidega, dega be suodžių; atsparus daugeliui tirpiklių ir cheminėms medžiagoms; laidus šviesai; pigus; tvirtas	Gana atsparus UV spinduliuotei bei atmosferos sąlygoms; degus; nebioskaidus	Pakuočių / butelių gamyba, įvairių cheminių produktų / kosmetikos laikymo taros, žaislų gamyba; vamzdžių ir kt. gamyba
Mažo tankio polietilenas LDPE (4)	Pigus; nepralaidus vandeniui; pasižymi geru cheminiu atsparumu; gali būti naudojamas maisto pramonėje	Pasižymi dideliu šiluminiu plėtimusi; neatsparus atmosferos poveikiui; tempiant skyla; degus; lydosi žemoje temperatūroje	Žaislų gamyba, indų, plėvelių, butelių, vamzdžių ir kt. gamyba, laidų ir kabelių izoliacija
Polipropilenas PP (5)	Lengvai perdirbamas; gali būti naudojamas maisto pramonėje; yra mažesnio tankio ir geresnio šilumos atsparumo nei HDPE; pasižymi geru atsparumu karščiui bei cheminėms medžiagoms ir lydosi aukštesnėje temperatūroje nei HDPE; taip pat tvirtesnis nei HDPE; izotaktinis polimeras pasižymi geresnėmis savybėmis	Žemoje temperatūroje yra trapus; neatsparus UV spinduliuotei, chlorintiems ir aromatiniams tirpikliams; degus; būdingas oksidacinis skilimas katalizuojamas metalų katijonais	Automobilių detalės, namų apyvokos daiktai, plėvelių, pakuočių, etikečių konteinerių gamyba, elektronikos ir elektros reikmenų gamyba ir kt.
Polistirenas PS (6)	Lengvas, stipresnis už PE ir PP, neelastingas, atsparus vandeniui ir tepalams, o žemoje temperatūroje – koncentruotoms rūgštims; tirpsta benzene ir jo darinuose, kai kuriuose chlorintuose angliavandeniliuose	Neatsparus UV spinduliuotei; vidutiniškai atsparus atmosferos poveikiui; degus, trapus; izotaktinis PS kristalizuojasi į didelės lydymosi temperatūros medžiagą, kuri yra trapi ir sunkiai perdirbama į gaminius	Pakuočių gamyba, šilumos ir garso izoliacinių medžiagų gamyba, elektros laidų izoliacija, vienkartinį indų gamyba, kompaktinių diskų gamyba

1.2. Polimerinių atliekų kiekiai

Atliekų kiekiai ES ir Lietuvoje. 2014 m. ES šalyse bendras susidariusių atliekų kiekis yra ~2500 mln. t (Eurostat, 2018). Apie 10 % šių atliekų yra gamybinės atliekos, truputį mažiau (~8 %) surenkama iš gyventojų kaip komunalinės atliekos, o daugiausia atliekų susidaro kaip statybinės atliekos (~30 %) (Europos komisija, 2018). Vienam gyventojui ES šalyse tenka 1,755 t atliekų (neįskaičiavus mineralinių atliekų), o Lietuvoje – 1,119 t (Eurostat, 2018). ES šalyse gamybos sektoriuje susidarė iki $2,55 \cdot 10^8$ t pavojingų atliekų, iš kurių ~1 % tenka Lietuvai (Eurostat, 2018). Plastikų atliekų kiekis iš bendro susidariusio atliekų kiekio yra 1,7 %, iš kurio 13 % panaudojama energijai išgauti (Eurostat, 2018). Lietuvoje perdirbamų atliekų kiekiai 2004–2014 m. yra 1–1,2 mln. t (Europos komisija, 2005). Plastikų atliekų didžiausi kiekiai susidaro iš gamybos sektoriaus, eksploatuoti netinkamų automobilių bei surenkama kaip panaudotos pakuotės.

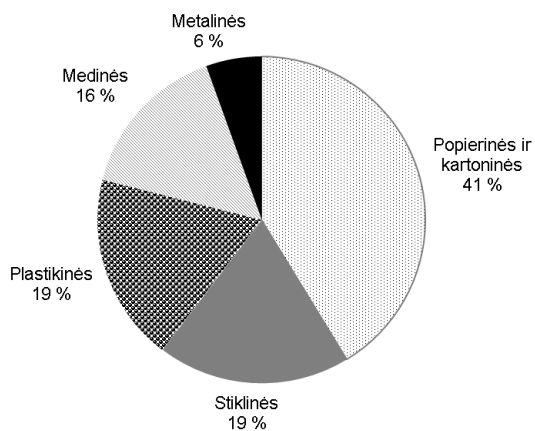
Eksploatuoti netinkamų automobilių atliekos. Automobilių pramonėje plastikų panaudojimas per pastaruosius 20 metų nuolat didėjo. Jų populiarumą automobilių pramonėje lėmė tai, kad polimerinės medžiagos leidžia sumažinti transporto priemonių masę, todėl sunaudojama mažiau kuro, kartu sumažėja ir transporto priemonių šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos. Taip pat reikia paminėti, kad plastikinės dalys nekoroduoja, yra lankstesnės ir pasižymi tampria deformacija bei geresne šilumos ir garso izoliacija, saugesnės, taip pat leidžia geriau išnaudoti ir patogiau įrengti turimą transporto priemonės vidų. Be to, galima daryti prielaidą, jog plastiko panaudojimas gaminant transporto priemones sąlyginai sumažina tam tikrų dalių gamybos kainą (Plastic Europe, 2017). Automobilių gamyboje daugiausiai yra naudojamas PP, nes jis yra lengviausias poliolefinas (Maddah, 2016). Gaminamose transporto priemonėse plastikų kiekis siekia iki 12–15 % arba 150–200 kg lyginant su visa (1300 kg) transporto priemonės mase (Plastics today, 2018; Plastic Europe, 2017). Remiantis *ES Reglamentu EC 443/2009*, ES mašinų gamintojai vidutiniškai turėjo gaminti mašinas, kurių emisijos neviršytų 130 g CO₂/km, o šis tikslas turėjo būti įvykdytas iki 2015 (Europos komisija, 2005). Tokių rodiklių galima buvo pasiekti pirmiausia sumažinant transporto priemonių masę.

Šiuo metų Europos Sąjungoje pagal 2000/53/EC direktyvą (Europos komisija, 2018) ir 2005/293/EC komisijos nutarimą (Europos komisija, 2018) panaudotų automobilių atliekų kiekis turi būti iki 85 % perdirbamas. Paveiksle (žr. 1.1 pav.) pavaizduoti ES šalyse susidarančių automobilių atliekų kiekiai. Iš paveikslo matyti, kad didžiausiose ir ekonomiškai stipriausiose šalyse tokios rūšies atliekų susidaro daugiausia. Lietuvoje 2014 m. jų kiekis siekė iki 33 tūkst. t. Daugelyje ES šalių automobilių atliekų kiekis kasmet didėja (žr. 1.1 pav.). Lietuvoje pavojingų eksploatuoti netinkamų automobilių atliekų kiekiai 2015 ir 2016 m. buvo atitinkamai 25,28 tūkst. t ir 27,44 tūkst. t, iš kurių visas kiekis buvo apdorotas (perdirbant arba šalinant) (Aplinkos apsaugos agentūra, 2017).

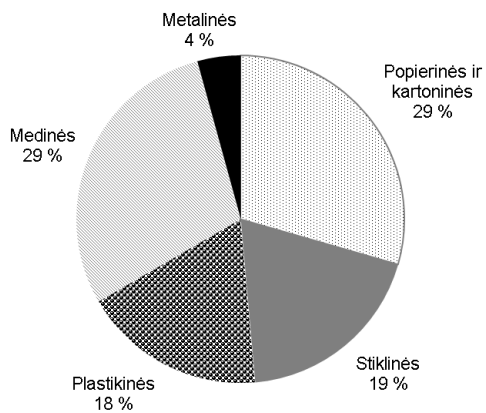


1.1 pav. Eksploatuoti netinkamų automobilių atliekų masė ES šalyse (Eurostat, 2018)

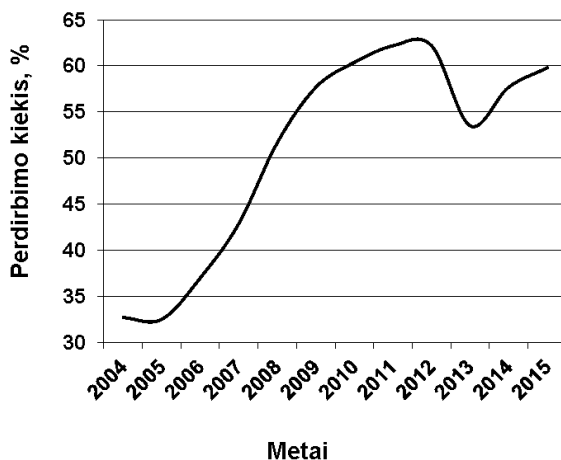
Pakuočių atliekos. 2014 m. ES šalyse pakuočių atiekų susidarė 82 500 mln. t (Eurostat, 2018). Pakuotės daugiausiai gaminamos iš popieriaus ir kartono, plastiko, stiklo, medienos ir metalo. Pakuočių rūšys pateiktos 1.2 paveiksle. Remiantis šiuo paveikslu matyti, kad ES šalyse daugiausiai yra naudojamos popierinės ir kartoninės pakuotės, paskui – plastikinės ir stiklinės. Lietuvos vidaus rinkoje daugiausia naudojamos kartoninės, popierinės ir medinės pakuotės (iš viso 58 %), o plastikinės pakuotės sudaro tik 18 % visai ES rinkai pagamintų pakuočių (žr. 1.3 pav.). Priklausomai nuo pakuotės rūšies, Lietuvoje yra perdirbama iki 85 % masės pakuočių, o bendras perdirbamų pakuočių kiekis 2015 m. buvo 60 % (žr. 1.4 pav.) (Aplinkos apsaugos agentūra, 2017).



1.1 pav. 2014m. ES šalyse susidariusių pakuočių rūšių kiekis(Eurostat, 2018)



1.2 pav. 2016 m. Lietuvoje susidariusių skirtingų pakuočių rūšių kiekis (Eurostat, 2018; Aplinkos apsaugos agentūra, 2017)



1.4 pav. Lietuvoje perdirbamų pakuočių atliekų kiekio kitimas 2004–2015 metais (Aplinkos apsaugos agentūra, 2017)

1.3. Polimerinių atliekų perdirbimo būdai

Yra keturi pagrindiniai būdai plastikų atliekoms perdirbti: pirminis, mechaninis (antrinis), cheminis (tretinis), energetinis (ketvirtinis) (Al-Salem, Antelava, Constantinou, Manos, & Dutta, 2017; Kumara, Panda, & Singha, 2011; Sari, Sharika, & Thomas, 2016).

Pirminis plastikų atliekų perdirbimas. Tai švaraus, neužteršto, vienos rūšies plastiko atliekų perdirbimas. Šis būdas yra populiariausias dėl paprastumo ir mažos perdirbimo kainos (Al-Salem, Antelava, Constantinou, Manos, & Dutta, 2017). Tai dažniausiai atliekama gamyklose naudojant žinomos sudėties gaminių likučius. Perdirbimo metu gaunami produktai, kurių eksploatacinės savybės yra labai panašios į originalaus produkto, pagaminto iš pirminių žaliavų. Perdirbami likučiai / atliekos gali būti sumaišomos su pirmine medžiaga taip užtikrinant produkto kokybę arba gali būti naudojamos kaip antros rūšies medžiaga (Sari, Sharika, & Thomas, 2016).

Mechaninis (antrinis) plastikų atliekų perdirbimas. Šio tipo perdirbimo metu vyksta plastikų atliekų konversija į produktus, turinčius žemesnius eksploatacinius reikalavimus nei pradinės medžiagos (Sari, Sharika, & Thomas, 2016). Yra du pagrindiniai antrinio perdirbimo būdai. Pirmasis – plastikai atskiriami nuo jų teršalų, o paskui išskirstomi į atskiras plastikų rūšis, iš kurių vienas ar keli yra perdirbami į produktus. Kitas būdas – atliekinius plastikus atskirti nuo teršalų ir juos klampiatakės būsenos sumaišyti, neišskirstant papildomai į atskirą mišinį (Sari, Sharika, & Thomas, 2016). Reikia paminėti, kad plastikams apdoroti prieš perdirbimą, gali būti panaudoti įvairūs metodai: smulkinimas granulatoriais ar trupintuvais, plovimas, džiovinimas ir kt. (Singh, et al., 2017). Žaliavoms perdirbti reikalingos operacijos ir jų kiekis priklauso nuo atliekų, kurios yra apdorojamos ir nuo norimos gauti galutinės medžiagos kokybės. Plastikai gali būti perdirbami tik 2–

3 kartus, nes jų mechaninės savybės po kiekvieno perdirbimo prastėja dėl terminio skilimo reakcijų (Singh, et al., 2017). Polimerų skilimo reakcijos vyksta pagal radikalinį mechanizmą, kai makroradikalai susidaro dėl išorinių veiksnių (temperatūros, radiacijos ir kt.) poveikio. Daug kartų perdirbant polimerinius gaminius, įvyksta makroradikalų ir deguonies reakcijos, kurių metu gali susidaryti oksiduotos makromolekulės, todėl pakinta polimerų šakotumas, molekulinė masė, polidispersiškumas, susidaro tinklinės struktūros polimerai (La Mantia, et al., 2017).

Cheminis (tretinis) plastikų atliekų perdirbimas. Šiame procese kietų plastikinių polimerinių medžiagų makromolekulės konvertuojamos į mažesnes molekules – tarpinius junginius, panaudojant juos kaip kurą arba dar kitaip chemijos pramonėje. Išskiriami šie poliolefinų cheminio perdirbimo pagrindiniai būdai: dujinimas, termolizė, hidrokrekingas (Kumara, Panda, & Singha, 2011).

Dujinimas arba dalinis oksidavimas. Tai yra tiesioginis didelio kalingumo plastiko atliekų oksidavimas naudojant deguonį arba vandens garus. Šio proceso metu susidaro įvairių produktų mišiniai: nuodingųjų lengvųjų angliavandenilių (metanas, etenas), sintezės dujų (CO ir H₂), NO_x, sieros oksidų bei dioksidų. Susidariusių produktų kiekis ir kokybė priklauso nuo polimero tipo bei proceso sąlygų (Singh, et al., 2017).

Termolizė – tai plastikų terminis arba termokatalitinis skaidymas į mažesnės molekulinės masės junginius inertinėje atmosferoje. Termolizės metu galima naudoti įvairius katalizatorius arba procesą atlikti tik aukštoje temperatūroje (Scheirs & Kaminsky, 2006).

Hidrokrekingas. Hidrokrekingo metu polimerų makromolekulės yra suskaidomos į mažesnes molekules esant dideliame slėgiui, veikiant vandeniliu ir esant katalizatoriui (Singh, et al., 2017). Yra gaunami sotieji organiniai mažos molekulinės masės junginiai. Šio proceso metu kaip katalizatoriai naudojami pereinamaisiais metalais (pvz., Fe, Co, Ni, Mo) padengtos rūgštinės kietosios medžiagos (pvz., ceolitai, aliuminio oksidas) (Kumara, Panda, & Singha, 2011; Scheirs & Kaminsky, 2006).

Energetinis (ketvirtinis) plastikų atliekų perdirbimas. Šį perdirbimą sudaro energijos gamyba iš plastiko atliekų, t. y., kai medžiagų kokybė yra netinkama anksčiau aprašytiems perdirbimo būdams, tada deginimas yra pats efektyviausias būdas sumažinti organinių atliekų tūrį (Singh, et al., 2017). Šio proceso metu gautos atliekos (liekanos po sudeginimo) jau gali būti kaupiamos sąvartynuose. Tačiau reikia paminėti, kad poliolefinų atliekos yra labai kalingos ir degdamos išskiria lakiuosius organinius junginius, poliheterociklinius aromatinius angliavandenilius ir suodžius (Al-Salem, Lettieri, & Baeyens, 2010), todėl energijos išgavimas iš plastiko atliekų nėra tinkamas ir skatinamas būdas. Ketvirtinis perdirbimas yra būtinas ir taikomas plastiko atliekoms, surinktoms iš lignoninių ar panašios veiklos institucijų, utilizuoti (Perveen & Zaidi, 2017).

Atliekų rūšis bei jų užterštumas, taip pat perdirbimo proceso išlaidos turi įtakos renkantis atliekų perdirbimo būdą (Al-Salem, Antelava, Constantinou, Manos, & Dutta, 2017).

1.4. Poliolefinų termolizė

1.4.1. Poliolefinų termolizės produktai ir jų naudojimo sritys

Termolizė siejama su įvairių vertingų produktų gamyba bei atliekų tūrio mažinimu. Termolizės metu gaunamos dujos, skystoji frakcija bei kietoji frakcija – suodžiai (López, de Marco, Caballero, Adrados, & Laresgoiti, 2011). Katalizinio proceso metu susidarę suodžiai paprastai padengia naudojamo kietojo (ceolitinio) katalizatoriaus aktyviuosius centrus, tokiu būdu sumažindami naudojamo katalizatoriaus aktyvumą ir gebą katalizuoti termolizės reakcijas (López, de Marco, Caballero, Adrados, & Laresgoiti, 2011). Poliolefinų termolizės metu pagamintos dujos dažniausiai naudojamos kaip kuras. Skystoji termolizės frakcija gali būti išfrakcionuota į benziną bei dyzeliną primenančias degalų frakcijas ir taip pat gali būti panaudojama kaip kuras (Singh, et al., 2017) arba, atskyrus tam tikrus komponentus, juos galima panaudoti chemijos pramonėje (Hossain & Davies, 2013), panašiai kaip iš naftos gaunamus angliavandenilių darinius, pavyzdžiui naujų polimerų sintezei (Westerhout, Waanders, Kuipers, & van Swaaij, 1997).

Vykdam PP ir PE termolizės eksperimentus, dujų frakcijoje galima nustatyti šiuos angliavandenilius: metaną, etaną, propeną, propaną, buteną, butaną, *i*-butaną (Das & Tiwari, 2018). Šakotos struktūros angliavandenilių daugiausiai susidaro atliekant PP termolizę (Sojak, Kubinec, Jurdakova, Hajekova, & Bajus, 2006). Skystąją frakciją sudaro nesotieji junginiai (su viena ar daugiau nesotųjų jungčių junginyje), šakoti ir nešakoti parafinai bei aromatiniai junginiai (benzenas, toluenas, etilbenzenas, stirenas, ksilenas ir kt.). Susidarančių frakcijų kiekybinė bei kokybinė sudėtis priklauso nuo proceso sąlygų, naudojamo katalizatoriaus bei katalizatoriaus koncentracijos (Miskolczi, Bartha, & Deak, 2006).

Nustatyta, kad siekiant sumažinti plastiko atliekų kiekį, termolizė yra vienas geriausių plastiko atliekų utilizavimo būdų, lyginant su atliekų laikymu sąvartynuose. Labai svarbu tai, kad termolizės metu nesusidaro dioksinai dėl inertinės proceso atmosferos (Al-Salem, Antelava, Constantinou, Manos, & Dutta, 2017). Plastikų pirolizė gali būti reikšminga ne vien dėl jų atliekų utilizavimo (Shah, Jan, Mabood, & Jabeen, 2010), ji turi reikšmę ir kuro gamybai bei anglies nanovamzdelių sintezei (Vekshaa, Giannisa, & Chang, 2017). Pastaruoju metu trūksta išsamių tyrimų apie termolizės privalumus ir trūkumus. Paminėtina tai, kad dažniausiai yra susiduriama su šiais pagrindiniais termolizės trūkumais – proceso metu susidariusiomis suodėmis ir jų tolesniu panaudojimu, taip pat tikslaus, norimos sudėties produkto gavimu bei kiekybiniu jo sudėties apskaičiavimu (Kumara, Panda, & Singha, 2011).

1.4.2. Nekatalizinė termolizė

Nekatalizinei termolizei tinka įvairūs plastikai bei jų mišiniai. Procesas paprastai vyksta aukštoje temperatūroje (500–800 °C) inertinėje atmosferoje, o reakcijų metu metu susidaro suodžiai ir lakieji junginiai, kurie gali būti išskirstyti į kondensuotą angliavandenilių alyvą ir nesukondensuojamas didelio šilumingumo

dujas. Kiekvienos frakcijos kiekis ir tiksli sudėtis priklauso nuo plastikinių medžiagų prigimties bei proceso sąlygų (Scheirs & Kaminsky, 2006).

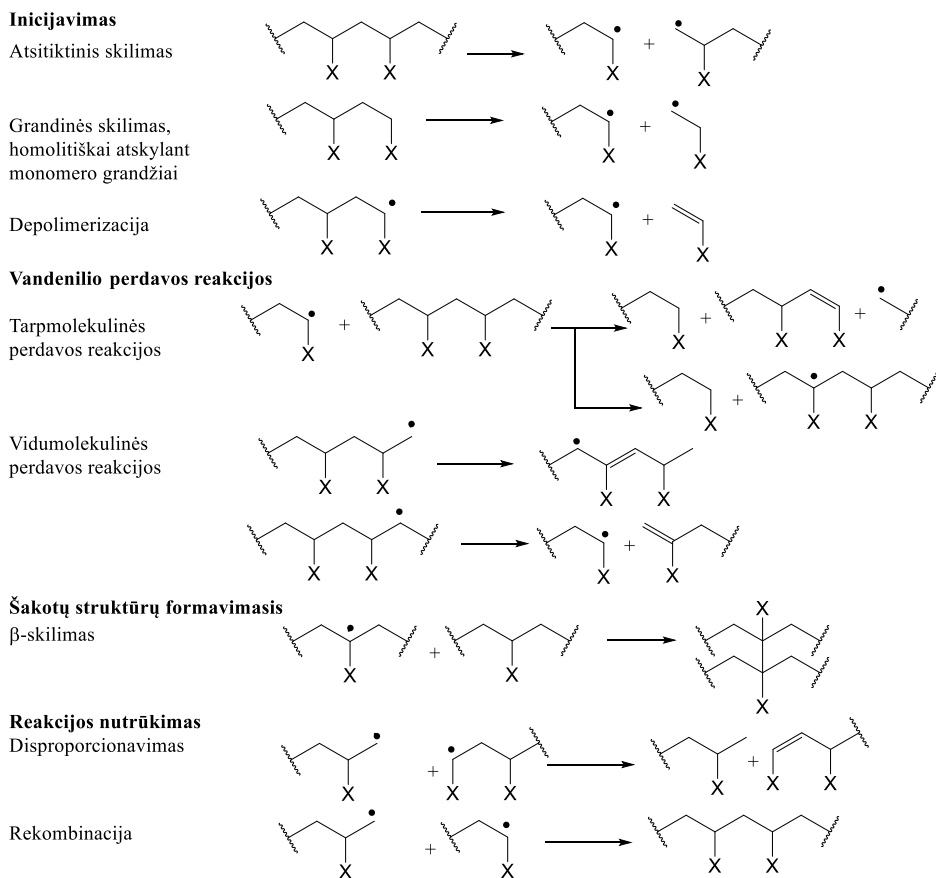
Sunkiųjų angliavandenilių (poliolefinų) pagrindinės nekatalizinės termolizės ypatybės, lyginant šį procesą su katalizine termolize (Scheirs & Kaminsky, 2006; Kumara, Panda, & Singha, 2011) yra šios:

1. susidaro didelis metano, etano, eteno ir etino produktų kiekis dujiniuose produktuose;
2. gaunami olefinai yra ne tokie šakoti;
3. kai kurie diolefinai susidaro aukštoje temperatūroje;
4. platus alyvos frakcijos produktų molekulinų masių pasiskirstymas;
5. susidaro daug dujų ir kokso produktų;
6. lėtesnės termolizės reakcijos.

Plastikų termolizė vyksta pagal radikalinės reakcijos mechanizmą, o pradinių radikalų susidarymą inicijuoja procesui suteikta šiluma. Makromolekulės kaitinant skyla silpniausių ryšių vietose. Nekatalizinės termolizės metu vyksta šios elementarios reakcijos:

1. inicijavimas;
2. antrinių radikalų susidarymas: depolimerizacija iki monomerų; vandenilio perdavos reakcijos; tarpmolekulinės vandenilio perdavos reakcijos (parafinų ir dienų susidarymas); izomerizacija per vinilgrupes;
3. reakcijų nutrūkimas dėl radikalų disproporcionavimo arba rekombinavimo (Sari, Sharika, & Thomas, 2016; Kumara, Panda, & Singha, 2011; Scheirs & Kaminsky, 2006).

Šių reakcijų vyksmas pavaizduotas struktūriškai (žr. 1.5 pav.).



1.5 pav. Poliolefinų nekatalizinės termolizės skilimo struktūra (Scheirs & Kaminsky, 2006)

Reakcijos inicijavimas terminio skilimo atveju vyksta susidarant radikalams: homolitiškai skylant C-C ryšiui bet kurioje makromolekulės vietoje arba galinėje grandyje. C-C ryšių skilimui reikia mažiau energijos negu C-H, todėl C-C ryšių disociacija yra labiausiai tikėtinas inicijavimo etapas. Polimeras skyla per C-C ryšius žemoje temperatūroje ir per C-C ir C-H ryšius aukštoje temperatūroje. Nekatalizinės termolizės procesai gali būti vykdomi ir 400–450 °C temperatūroje, kai norima gauti alifatinius junginius. Esant didesnei nei 450–460 °C temperatūrai sparčiau vyksta ciklizacijos, aromatizacijos ir polikondensacijos reakcijos, todėl padidėja naftalenų ir aromatinių junginių koncentracijos reakcijos produktuose (Kumara, Panda, & Singha, 2011).

Po inicijavimo susiformavę nestabilūs molekulių fragmentai reaguoja su polimero makromolekulėmis arba radikalais, susidarant įvairiems mažamolekulinės masės skilimo produktams. Terminėje termolizėje skirtingi radikalai, susiformavę atsitiktinio skilimo metu, gali patys save stabilizuoti atskylant vandeniliui arba β -skilimu, priklausomai nuo temperatūros (Scheirs & Kaminsky, 2006). 200–300

°C temperatūroje vandenilio atskilimas yra tinkamesnis būdas radikalams stabilizuoti, todėl iš poliolefinų susidaro didesnės molekulinės masės angliavandeniliai nei proceso, vykdomo aukštesnėje temperatūroje, metu (Kumara, Panda, & Singha, 2011). Tačiau, kai termolizės temperatūra būna aukštesnė, reakcija šiek tiek sulėtėja dėl didesnio H radikalų kiekio. Aukštose temperatūrose (>300 °C) tarpmolekulinės bei vidumolekulinės H-perdavos, β -skilimo reakcijos lengviau vyksta, todėl susidaro mažesnių molekulių masių angliavandeniliai. 1,5-vandenilio perdavos reakcijos svarbios susidarant dimerams, trimerams ir t. t. (Kumara, Panda, & Singha, 2011). Polimero makromolekulių galinių grandžių radikalai yra aktyvūs, tai lemia depolimerizacijos reakcijas ir vandenilio atskilimą iš pagrindinės grandinės. Rekombinuojant radikalams arba įvykus disproporcionavimo reakcijoms yra nutraukiama destrukcijos reakcijų grandinė. Jeigu termolizės metu yra skaidomi kelių plastikų mišiniai, tada jie gali skilti kitaip. Kai naudojamas kelių komponentų mišinys, tada terminio skilimo metu reakcijos gali vykti tarp makroradikalų ir makromolekulių, dviejų skirtingų makroradikalų, tarp makromolekulių ir mažų molekulių, tarp makromolekulių ir mažų radikalų, tarp makroradikalų ir mažų molekulių, tarp dviejų mažų molekulių (La Mantia, et al., 2017).

Poliolefinų (PP, PE) nekatalizinės termolizės procesas apima šiuos etapus: lydymąsi; du skilimo etapus, kai susidaro lakiųjų garuojančių produktų burbuliukai bei pelenai; kokso susidarymą, kuris lemia skilimo reakcijų pabaigą (Wang, Chen, Yuan, Ma, & Dai, 2013). Atlikus skirtingų poliolefinų (PP, PE, PS) termolizę esant įvairioms temperatūroms tarp 300–700 °C nustatyta, kad HDPE termolizės metu gaunama didžiausia skystojo produkto išeiga (~84–88 %), o iš PP ir LDPE – ~69–80 %, o iš PS gaunama mažiausia termolizės skystojo produkto (~65–67 %) išeiga (Sogancioglu, Ahmetli, & Yel, 2017). Nekatalizinės PP termolizės metu reaktoriuje su maišykle gauta, kad skystojo produkto išeiga yra ~95 %, kokso – 0,4 %, o dujinių produktų – 4,4 % (Abbas-Abadi, Haghghi, Yeganeh, & McDonald, 2014). Atliekant nekatalizinę PP termolizę vamzdiniame reaktoriuje, skystuosiuose produktuose aromatiniai angliavandeniliai (benzenas, toluenas, ksilenas) nustatyti, kai proceso temperatūra yra >700 °C (Wang, et al., 2015). Atliekant plastikinių HDPE maišų termolizę 2l nejudančio sluoksnio reaktoriuje, kuris turėjo 2 kaitinimo zonas (jų temperatūros buvo 420 °C ir 440 °C), gauta 74 % skystojo produkto, 17 % – kietojo produkto ir 9 % dujų. Taip pat nustatyta, kad termolizės distiliuoti skystieji produktai gali būti naudojami mišiniuose su dyzelinu, kartu naudojant ir antioksidacinius priedus (Sharma, Moser, Vermillion, Doll, & Rajagopalan, 2014).

1.4.3. Termolizę sąlygojantys faktoriai

Mokslinėje literatūroje aprašomi faktoriai, kurie gali daryti įtaką termolizei: žaliavos sudėtis, termolizės trukmė, temperatūra, kaitinimo greitis, reaktoriaus tipas bei darbinis slėgis (Scheirs & Kaminsky, 2006; Yang, Sun, Xiang, Hu, & Su, 2013).

Pirminiai termolizės produktai tiesiogiai priklauso nuo pradinės žaliavos struktūros ir sudėties, taip pat nuo skilimo mechanizmo (nekatalizinė ar katalizinė termolizė) (Scheirs & Kaminsky, 2006; Yang, Sun, Xiang, Hu, & Su, 2013). Kuo didesnė proceso temperatūra ir didesnis kaitinimo greitis, tuo geriau vyksta ryšių skilimas ir susidaro mažesnės molekulinės masės molekulės (Yang, Sun, Xiang, Hu,

& Su, 2013). Tolygus šilumos pasiskirstymas yra svarbus efektyviai masės ir energijos perdavai ir tai yra būtina, siekiant išgauti vertingus ir panašios molekulinės masės angliavandenilius (Kunwar, Cheng, Chandrashekar, & Sharma, 2016).

Ilgiau reakcijos zonoje išbuvę pirminiai produktai pakartotinai suskyla, todėl padidėja kokso, dervų bei kitų stabilijų produktų. Taip po truputį sumažinama pradinio polimero struktūros įtaka (Lopez, de Marco, Caballero, Laresgoiti, & Adrados, 2011; Yang, Sun, Xiang, Hu, & Su, 2013). Reaktoriaus tipas nulemia šių veiksmų kokybę: šilumos perdavą, susimaišymą, dujų ir skystųjų fazių išbuvimo reakcijos zonoje laikus, pirminių produktų pašalinimą iš reaktoriaus (Yang, Sun, Xiang, Hu, & Su, 2013; Panda, Singh, & Mishra, 2010). Reaktoriaus konstrukcija turi būti tokia, kad nekiltų problemų dėl išsilydžiusių polimerų didelės klampos ir mažo šiluminio laidumo (Scheirs & Kaminsky, 2006). Mažas darbinis slėgis sumažina reaktyvių fragmentų kondensaciją, iš kurių susidaro koksas ir didesnės molekulinės masės produktai (Yang, Sun, Xiang, Hu, & Su, 2013).

Termolizės procesams dažniausiai naudojamų reaktorių privalumai ir trūkumai išvardyti 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Termolizei dažniausiai naudojamų reaktorių privalumai ir trūkumai (Lopez, Artetxe, Amutio, Bilbao, & Olazar, 2017)

Reaktoriaus tipas	Privalumai	Trūkumai
Reaktorius su nejudančiu sluoksniu	Paprastas dizainas ir konstrukcija; maža kaina, nėra jokių apribojimų dalelių dydžiui	Nenuolatinio veikimo (dažniausiai); mažos talpos, pasižymi prastu kontaktu su katalizatoriumi, sąlyginai sunku kontroliuoti proceso sąlygas, platus gaunamų įvairios molekulinės masės produktų intervalas, mažas šilumos perdavos greitis
Reaktoriai su pseudoverdančiu sluoksniu	Didelis šilumos perdavimo greitis; izotermiškumas, nuolatinis veikimas, geras proceso sąlygų kontroliavimas; geras dujų-kietųjų medžiagų kontaktas, susimaišymas; didelė speciali talpa; efektyvus kontaktas su katalizatoriumi; gaunami produktai su siauru molekulinė masių intervalu; įmanoma katalizatoriaus cirkuliacija	Trintis tarp pseudoverdančių sluoksnį sudarančių dalelių; defluidizacijos problemos; pseudoverdančių sluoksnį sudarančių dalelių dydis; kaina / investicijos
Sraigtiniai reaktoriai	Užtikrinama tinkama kietųjų medžiagų buvimo reakcijos zonoje trukmė; paprasta konstrukcija; efektyvus kontaktas su katalizatoriumi; geras susimaišymas; jokių apribojimų dalelių dydžiui.	Mažas šilumos efektyvumas; didelė priežiūros/eksplotacijos kaina; judančių elementų buvimas.

1.4.4. Katalizinė termolizė

Katalizine termolize susidomėta dėl mažesnės reakcijos aktyvacijos energijos, didesnės skystųjų angliavandenilių išeigos, didesnio šakotos struktūros produktų molekulių, didesnio izomerų kiekio, taip pat galimybe atlikti kontroliuojamas reakcijas tam tikrų junginių susidarymo kryptimi. Gauta skystojo produkto oktaninis skaičius būna didesnis nei nekatalizinės termolizės produktų. Katalitinį poliolefinų

skilimą galima apibūdinti taip (Kumara, Panda, & Singha, 2011) (Scheirs & Kaminsky, 2006):

1. mažesnė reakcijos trukmė ir skilimo temperatūra;
2. dujinėje frakcijoje vyrauja C3 ir C4 junginiai;
3. gauti olefinai yra pirminiai produktai, kurie yra daugiau šakoti dėl izomerizacijos;
4. benzino frakcijos išėiga didesnė, todėl skystosios frakcijos produktuose yra didelė C5—C10 angliavandenilių koncentracija;
5. aromatiniai junginiai gaunami naftenų dehidrinimo ir olefinų ciklizacijos metu;
6. didesnės molekulinės masės molekulės yra reaktyvesnės;
7. susidarę aromatiniai junginiai tolimesnėse reakcijose nereaguoja;
8. parafinai gaunami vandenilio perdavos reakcijų metu;
9. produktų pasiskirstymas katalitinio skilimo metu priklauso nuo katalizatoriaus ir jo modifikacijos.

Katalizinė termolizė vyksta pagal grandininės reakcijos mechanizmo tuos pačius etapus: inicijavimą, grandinės skilimo reakcijas, reakcijos nutrūkimą. Skirtingai nei terminės termolizės atveju, katalizinė termolizė vyksta susidarant teigiamiems karbenio jonams, kurie susidaro reakcijos inicijavimo metu, atskilus protonui nuo polimero (kai katalizatorius veikia kaip Liuiso rūgštis) arba prisijungiant protonui prie polimero makromolekulės (kai katalizatorius veikia kaip Brionstedo rūgštis) (Scheirs & Kaminsky, 2006). Fragmentai, susiformavę pirmosiose termolizės reakcijose, toliau suskyla į mažesnės molekulinės masės angliavandenilius aktyviose katalizatoriaus vietose. Nestabilūs pirminiai fragmentai yra suskaldomi tolimesnėse skilimo reakcijose (Singh & Sharma, 2008).

Procese dalyvaujant katalizatoriui, heterogeninė katalitinė termolizė vyksta esant klampiatakės būsenos polimero sąlyčiui su kieto katalizatoriaus paviršiumi. Pagrindiniai reakcijos etapai yra šie: polimero molekulių difuzija katalizatoriaus paviršiaus link, adsorbicija ant katalizatoriaus paviršiaus, cheminė reakcija, reakcijos produktų desorbicija nuo katalizatoriaus paviršiaus, difuzija į skystąją fazę (Scheirs & Kaminsky, 2006). Katalitinių reakcijų reakcijos greitis yra visada sąlygojamas / nulemiamas lėčiausios elementariosios reakcijos, kuri šiuo atveju yra polimero prisijungimas prie katalizatoriaus aktyvių vietų. Katalizatorių selektyvumas pradinėms medžiagoms ir produktams yra svarbus. Selektyvumą sąlygoja makromolekulių dydžiai ir formos, tarpiniai junginiai bei galutiniai produktai (Kumara, Panda, & Singha, 2011).

Katalizatoriai sumažina reakcijos aktyvacijos energiją 50–100 kJ/mol, todėl polimero makromolekulių C-C ryšių skilimas prasideda žemesnėse temperatūrose, nes rūgštinės katalizatoriaus vietos padeda susiformuoti žemesnėje temperatūroje didesniam skaičiui nestabiliųjų fragmentų (Scheirs & Kaminsky, 2006). Didesnė lakiųjų termolizės produktų išėiga be katalizatoriaus gaunama tik aukštesnėje kaip 450 °C, o naudojant katalizatorių – 300–400 °C temperatūrose. Norint poliolefinų (LDPE, HDPE, PP) atliekas konvertuoti į alifatinius olefinus ir parafinus reikia mažesnės temperatūros (Scheirs & Kaminsky, 2006).

Be temperatūros yra svarbus ir naudojamo katalizatoriaus kiekis. Katalitinės termolizės temperatūros gali sumažėti 2 % naudojant mažas katalizatoriaus koncentracijas, o naudojant didesnes – 16–20 %, nes reakcijos greitis padidėja, padidėjus katalizatoriaus koncentracijai (Schirmer, Kim, & Klemm, 2001). Terminės bei termokatalitinės reakcijų produktai bei jų išeigos aukštesnėje temperatūroje (450–500 °C) mažiau skiriasi nei atitinkamas reakcijas vykdant žemesnėje temperatūroje (Scheirs & Kaminsky, 2006).

Katalizatorių naudojimo termolizėje privalumai (De Stefanis, et al., 2013).

1. Sumažina skilimo temperatūrą ir reakcijos trukmę, padidina konversijos greitį žemesnėje temperatūroje (lyginant su termine termolize).

2. Terminio proceso metu gaunama didesnė dujinių produktų išeiga, o katalitinio proceso metu padidėja skystos benzininės / dyzelinės frakcijos produktų kiekis.

3. Gaunami produktai pasižymi mažesnės ir panašesnės molekulinės masės angliavandenilių sudėtimi.

4. Nulemiamas reakcijos produktų (alifatinių ar aromatinių angliavandenilių) susidarymas.

Katalitinė poliolefinų atliekų termolizė dažniausiai vykdoma heterogeninėje sistemoje, kai plastikas tam tikroje temperatūroje būna klampiatakės būsenos, o katalizatorius – kietos (Zhang, et al., 2015), nes tokia katalizė yra tinkamesnė dėl lengvesnio katalizatoriaus atskyrimo nuo skylančios medžiagos ir regeneravimo (Kumara, Panda, & Singha, 2011; Scheirs & Kaminsky, 2006).

Dažniausiai katalizinės termolizės metu skystojo produkto išeiga būna 70–80 % ir šis produktas pasižymi panašiomis savybėmis kaip įprastinis dyzelinis kuras: didelė šilumine verte (iki ~46 MJ/kg), panašiu tankiu (0,77–0,84 g/ml) ir klampa (1,74–2,5 mm²/s), virimo temperatūra (iki 325 °C), pliūpsnio temperatūra (iki ~48 °C) (Miandad, Barakat, Aburizaiza, Rehan, & Nizami, 2016).

1.4.5. Termolizei naudojami katalizatoriai

Poliolefinų atliekų termolizei dažniausiai naudojami katalizatoriai yra heterogeniniai, nes juos lengviausia atskirti nuo produktų. Šiai katalizei naudojamos įvairios medžiagos:

- ceolitinės medžiagos – aliuminio oksidas, katalitinio krekingo proceso katalizatoriai (įskaitant ir panaudotus) (Scheirs & Kaminsky, 2006), įvairūs ceolitai (Wong, Ngadi, Abdullah, & Inuwa, 2017; Djinovi, et al., 2015), SiO₂-Al₂O₃ (Murata, Brebu, & Sakata, 2009);

- mezostruktūros katalizatoriai: silikatiniai ceolitai MCM-41, MCM-48 (Ma, et al., 2017; Park, et al., 2008), kurių struktūra, atitinkamai, yra dvimatė heksagoninė ir trimatė kubinė, o pačiose medžiagose yra organinių ir neorganinių mezofazių (Kumar, Schumacher, du Fresne von Hohenesche, Grun, & Unger, 2001);

- aliuminio turintis molžemis (De Stefanis, et al., 2013);

- nanokristalinės struktūros ceolitai (n-HZSM-5) (Aguado, Serrano, San Miguel, Castro, & Madrid, 2007);

- metalais (Fe, Cu, Al, Zn ir kt.) padengta / impregnuota anglis arba Al_2O_3 (Ismail Khan, et al., 2014; Shah, Jan, & Adnan, 2014);

- metalų druskos ir baziniai junginiai (ZnCl_2 ir kt.) (Adnan, Shah, & Jan, 2014).

Iš anksčiau paminėtų katalizatorių patys svarbiausi ir labiausiai ištyrinėti, kaip poliolefinų termolizės katalizatoriai, yra ceolitai. Jie yra kristaliniai mikroporiniai IA arba IIA grupių (daugiausiai natrio, kalio, magnio arba kalcio) aliumosilikatai (Scheirs & Kaminsky, 2006).

Pagrindinę ceolitų struktūrą nulemia tetraedriniai SiO_4 ir AlO_4 atomų grupių išsidėstymai. Šios grupės yra sujungtos per deguonies atomus. Ceolito „rėmo“ struktūroje neigiamą krūvį turi aluminatai, o šio krūvio kompensavimą užtikrina IA arba IIA grupių metalų katijonai arba protonai. Dėl tokios ypatingos struktūros prigimties, ceolitai gali dalyvauti jonų mainų reakcijose ir turi rūgštinių savybių. Nuo Al kiekio ir ceolitų struktūros priklauso šių katalizatorių rūgštinės savybės (Behera & Ray, 2009). Dėl skirtingo ceolitų porų dydžio šios medžiagos turi „formos selektyvumą“, dėl kurios ceolitai katalizuoja reakcijas, kuriose dalyvauja tam tikro dydžio ir būsenos pradinės medžiagos bei susidaro atitinkami produktai. Šiuo metu naudojami ceolitiniai katalizatoriai yra gamtiniai arba sintetiniai (Kumara, Panda, & Singha, 2011; Scheirs & Kaminsky, 2006).

Plastikų termolizei naudojami (ceolitiniai) katalizatoriai pasižymi svarbiausiomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis.

a) Katalizatoriuose turi būti Liuiso-Brionstedo rūgščių sritys, kurios nulemia katalitinį aktyvumą ir produktų selektyvumą. Brionstedo rūgščių sritys yra protono donoriai, o Liuiso rūgščių sritys atlieka hidrido atėmimą, kuris lemia skirtingą reakcijos eigą angliavandenilių termolizėje (Kumara, Panda, & Singha, 2011).

b) Katalizatoriaus Si/Al santykis (susijęs su rūgštinių sričių tankiu), kuris taip pat turi įtakos skilimo reakcijoms. Rūgštinės sritys sudaromos aluminato jonais, kai katalizatorius sudarytas iš SiO_2 ir Al_2O_3 (Miskolczi, Ates, & Borsodi, 2013). Didelis rūgštinių sričių tankis palankus angliavandenilių destrukcijos reakcijoms, tačiau suodžių / kokso formavimasis neigiamai veikia katalizatoriaus aktyvumą (Miskolczi, Ates, & Borsodi, 2013). Siekiant sukurti katalizatorių su dideliu aktyvumu ir taip pat dideliu norimų produktų selektyvumu, katalizatoriaus rūgštinių sričių tankis yra kontroliuojamas gamybos metodais ir įvairiais pirminiais apdorojimo metodais: garais ar rūgščių / bazių tirpalais ir kt. (Kumara, Panda, & Singha, 2011).

c) Katalizatoriaus fizikinės savybės (paviršiaus plotas, porų dydis, porų tūris, porų dydžio pasiskirstymas, porų struktūra ir kiti) taip pat yra labai svarbios apibūdinant katalitinį aktyvumą ir produktų selektyvumą (Scheirs & Kaminsky, 2006). Pavyzdžiui, ceolitas turi nanoporų kristalinę struktūrą su porų dydžiu, mažesniu nei 1 nm, o Al_2O_3 ir amorfinis $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ yra mezoporinės medžiagos su dideliu porų dydžio pasiskirstymu (Kumara, Panda, & Singha, 2011). Įvairūs natūralūs ar sintetiniai ceolitai turi santykinai didelį paviršiaus plotą, bet mažą porų dydį ir taip pat mažą porų tūrį. Siauras ceolitų, turinčių porų dydį mažiau nei 1 nm, pasiskirstymas leidžia kontroliuoti limituotą skirtingų molekulių difuziją į porų vidų

(formos selektyvumas) (Kumara, Panda, & Singha, 2011). Kiti paminėtini ceolitų privalumai yra didelis atsparumas rūgštims, didelis stabilumas, mažas kokso / suodžių formavimas ir kt. (Scheirs & Kaminsky, 2006) Atitinkamai ceolitai, tokie kaip ceolitas Y (Akpanudoh, Gobin, & Manos, 2005) ir ZSM-5 (Serrano, Aguado, M. Escola, & Rodríguez, 2005) jau yra naudojami poliolefinų katalitinei termolizei. Tačiau poliolefinų atliekų katalizinis skilimas naudojant ceolitus priklauso nuo didelės molekulinės masės molekulių sulaikymo bei skilimo produktų difuzijos greičio (Park, Kim, & Seo, 2002). Naudojant ne tokius poringus katalizatorius, gaunama daugiau skystojo produkto, o naudojant daugiau poringus katalizatorius – daugiau dujinių produktų (Miskolczi, Bartha, & Deak, 2006). Vykdamas įvairių plastikų (PE, PP, PS ir kt.) mišinio katalizinę termolizę su 10 % konc. ZSM-5, skystojo produkto išeiga buvo daugiau nei 80 %, o šis produktas daugiausiai buvo sudarytas iš C5-C9 angliavandenilių junginių (Lopez-Uriónabarreneche, de Marco, Caballero, Laresgoiti, & Adrados, 2012). Atliekant skirtingų žaliavų (PP, PE, PS) termolizę, naudojant 50 % H-Y ceolitą kaip katalizatorių, nustatyta, jog PE ir PP žaliavų termolizės metu gauta didesnė dujinių produktų išeiga (atitinkamai 46 % ir 52 %), o PS – skystojo produkto (išeiga – 71 %), kuriame stireno koncentracija yra 81 % (Lericia, Renzini, & Pierella, 2015). Atliekant PE ir PP atliekų katalizinę termolizę su HZSM-5, USY bei jų analogais, veiktais šarminiais ir rūgštiniais tirpalais nustatyta, kad visi katalizatoriai yra tinkami termolizei, tačiau, po papildomo ceolitų apdorojimo rūgštimis arba šarmais, kinta rūgštinės katalizatoriaus savybės, mezoporų dydis bei savitasis paviršius (Santos, Almeida, Marquesa, & Henriques, 2018). Mezoporų tūriui didėjant, olefinų koncentracija skystajame produkte taip pat didėja, nes tarpiniai skilimo reakcijos produktai gali lengviau patekti į katalizatoriaus porų vidų (Santos, Almeida, Marquesa, & Henriques, 2018). Atliekant PP katalizinę termolizę su balansiniu FCC katalizatoriumi atmosferiniame slėgyje ir naudojant reaktorių su maišykle nustatyta, kad: didėjant katalizatoriaus koncentracijai, mažėja skystojo produkto išeiga, didėja kokso ir nekondensuojamų produktų išeiga; didėja olefinų ir aromatinių junginių koncentracija produktuose bei olefinų / parafinų santykis, mažėja parafinų ir naftenų koncentracija skystuosiuose produktuose (Abbas-Abadi, Haghghi, Yeganeh, & McDonald, 2014).

Šiuo metu termolizėje naudojamų katalizatorių pagrindiniai trūkumai yra jų greita deaktivacija bei vos kelis kartus taikoma regeneracija (Kunwar, Cheng, Chandrashekar, & Sharma, 2016). Ateityje, vykdamas termokatalitinę termolizę, katalizatoriai turėtų būti tobulinami, turi pasižymėti didelio rūgštingumo savybėmis, porišku ir hidrogenizacijos savybėmis, būti lengvai pagaminami, pigesni nei dabartiniai, kad būtų galima juos naudoti pramoniniuose, didelės galios termolizės reaktoriuose, taip pat turi būti ne taip lengvai deaktivuojami ir lengvai regeneruojami daugiau kartų nei dabartiniai katalizatoriai (Kunwar, Cheng, Chandrashekar, & Sharma, 2016).

1.5. Biocheminis plastikų skaidymas

Poliolefinai, kaip termoplastikai, yra labai atsparūs bioskaidymui ir dažniausiai yra laikomi nebioskaidžiais plastikais dėl kelių priežasčių (Zheng, Yanful, & Bassi, 2005):

1. dėl hidrofobiškumo poliolefinai yra atsparūs hidrolizei;
2. gaminant iš poliolefinų įvairius gaminius naudojami antioksidantai bei stabilizatoriai, dėl kurių gaminiai yra apsaugoti nuo oksidacijos ir bioskaidymo;
3. didelė poliolefinų molekulinė masė. Bioskaidūs polimerai pasižymi dažniausiai maža molekuline mase (<500 Da).

Mokslinėje literatūroje aprašomi PP, PE, PS bioskaidymui tinkami tokie mikroorganizmai: *Acinetobacter sp.* (*A. Baumannii*), *Arthrobacter sp.* (*A. Paraffineus*, *A. Viscosus*), *Aspergillus sp.* (*A. oryzae*, *A. versicolor*, *A. niger*), *Bacillus sp.* (*B. Amyloliquefaciens*, *B. Brevies*, *B. Cereus*, *B. Circulans*, *B. Amyloliquefaciens*, *B. flexus*, *B. Halodenitrificans*, *B. Pumilus*), *Brevibacillus*, *Methylococcus capsulatus*, *Microbacterium Paraoxydans*, *Micrococcus luteous*, *Pseudomonas sp.* (*P. Aeruginosa*, *P. citronellolis*), *Rhodococcus Erythropolis*, *Rhodococcus ruber*, *Streptococcus sp.*, *Klebsiella pneumoniae*, *Penicillium sp.*, *Verticillium Lecanii*; *Acremonium Kiliense*; *Trichoderma viride* (Restrepo-Florez, Bassi, & Thompson, 2014; Razlyafathima, Praseetha, & Rimal Isaac, 2016; Awasthi, Srivastava, Singh, Tiwary, & Mishra, 2017; Pathak & Kumar, 2017; Pramila & Vijaya Ramesh, 2015; Muenmee, Chiemchaisri, & Chiemchaisri, 2015; Pathak & Navneet, 2017; Bhatia, Girdhar, Tiwari, & Nayarisseri, 2014; Bhatia, Girdhar, Tiwari, & Nayarisseri, 2014; Gravouil, et al., 2017). Nuolat mokslininkai ieško naujų mikroorganizmų, kurie gebėtų skaidyti poliolefinus. Tai atliekama eksperimentiniu būdu, tikrinant įvairiose vietovėse bei ant atliekų randamus mikroorganizmus. Yra nustatyta, kad mikroskopinių grybų enzymų aktyvumas daugeliu atvejų yra didesnis nei bakterijų (Sen & Raut, 2015). Patį biocheminio plastikų skaidymo greitį sąlygoja daugelis veiksnių: aplinka (deguonies patekimas, temperatūra, drėgmė, pH, slėgis, šviesa, esamų metalų kiekiai bei druskos, mitybinės medžiagos ir kometabolitai); polimerinio substrato prigimtis (jo molekulinė masė, stereocheminė struktūra ir sąveika su kitais komponentais, molekulių struktūros šakotumas, hidrofobiškumas, paviršiaus plotas); mikrobinis aktyvumas (prigimtis, lokacija, pagamintų fermentų tinkamumas, fermentų inhibitorių buvimas) (Lugauskas, Levinskaite, & Peciulyte, 2003).

Plastikų skaidymas mikroorganizmais (mikroskopiniais grybais bei bakterijomis) gali būti vykdomas tiesiogiai arba netiesiogiai. Pirmuoju atveju plastikai yra naudojami kaip anglies šaltinis, antruoju – jie yra veikiami mikroorganizmų metaboliniais produktais, kurie keičia plastikų struktūrą bei savybes (Caruso, 2015). Šio skilimo metu yra naudojami mikroorganizmų išskiriami fermentai į aplinką. Medžiagų bioskaidymas gali būti atliktas dirvožemyje, komposte arba jūros vandens terpėje (Restrepo-Florez, Bassi, & Thompson, 2014). Taip pat galima jį atlikti ir skystojoje terpėje (aerobinėmis arba anaerobinėmis sąlygomis) naudojant bakterijas, mikroskopinius grybus arba mikroorganizmų fermentus (Sivan, 2011; Zheng, Yanful, & Bassi, 2005). Skaidymą atliekant aerobinėmis sąlygomis, yra gaunami anglies dioksidas, vanduo, likusi anglis ir biomasė, tačiau skaidymą atliekant anaerobinėmis sąlygomis, pagrindiniai produktai yra metanas ir anglies dioksidas (Alshehrei, 2017). Kai kurios bakterijos dar gali naudoti nitratus, sulfatus, geležį, magnį, anglies dioksidą bei azotą kaip elektronų akceptorius (Alshehrei, 2017; Peixoto, Silva, & Krüger, 2017), todėl poliolefinų

bioskaidymo metu terpėje turi būti ir šių medžiagų. Plastikų biocheminis skilimas vyksta pagal Norrish I ir II tipo mechanizmus (Balasubramanian, Natarajan, Rajeshkannan, & Perumal, 2014). Kai plastikai yra naudojami kaip anglies šaltinis mikroorganizmų metabolizme, mikroorganizmai pirmiausiai „prikimba“ prie polimerinės medžiagos paviršiaus, po to jie pradeda augti, dauginis. Tada polimero grandinė medžiagos paviršiuje sutrūkinėja iki oligomerų, dimerų ar monomerų, todėl kinta ir medžiagos struktūra, nes susidaro nauji ryšiai (dažniausiai karbonilgrupė (Peixoto, Silva, & Krüger, 2017)). Taip pat kinta ir mechaninės (tempimo stiprumo riba, pailgėjimas, Jungo modulis) plastikų savybės, fiksuojamas masės nuostolis bei molekulinės masės sumažėjimas. Plastikų bioskaidymo metu polimerinių medžiagų FT-IR spektruose yra registruojami nauji signalai arba pakinta esamų signalų intensyvumas. Atliekant biocheminį LDPE skaidymą su *Pseudomonas sp.* nustatyta, kad bakterijos lėčiau auga terpėje, kai anglies šaltinis yra ne gliukozė, bet polimeras, tačiau abiem atvejais bakterijų augimo kreivės yra panašaus profilio (Bhatia, Girdhar, Tiwari, & Nayariseri, 2014). Šio eksperimento metu nustatyta, kad plastikas per 96 val. prarado iki 10 % masės, o FTIR spektre užfiksuoti nauji signalai ties 1128 cm^{-1} , priklausantys polimero CH_2 grupėms.

Poliolefinai yra pusiau kristaliniai polimerai, savo sudėtyje turintys amorfinės ir kristalines sritis, todėl mikroorganizmai skaido ne visą plastiką, o tik amorfinės polimerų sritis (Wei & Zimmermann, 2017). Poliolefinų bioskaidumui padidinti į jų grandinę galima įjungti kas tam tikrą grandžių skaičių po kelias heteroatomų turinčias grupes (dažniausiai karbonilgrupes) (Sen & Raut, 2015). Atliekant plastikų abiotinį apdorojimą oro atmosferoje termiškai ir veikiant UV spinduliais arba oksiduojant tirpaluose (dažniausiai naudojant nekoncentruotas neorganines rūgštis arba mėginis ilgai sendinant buferiniuose tirpaluose), didėja plastikų bioskaidumas dėl jų oksidacijos (Sen & Raut, 2015). Nustatyta, kad plastikai, (poliiolefinai) ilgai būdami lauko aplinkoje, gali senti ir iš dalies oksiduotis (Gallo & Severini, 2017). Abiotiškai paveikti poliiolefinai skyla geriau nei neapdoroti analogai, o kuo ilgesnė abiotinio apdoravimo trukmė (pvz., UV spinduliuote), tuo geriau vyksta biocheminis skaidymas mikroorganizmais (Sivan, 2011).

Yra atlikta įvairių mokslinių tyrimų, kurie daugiausia koncentruojasi į LDPE, HDPE, PP bioskaidymą. PS bioskaidymas yra gana mažai tyrinėtas. Nustatyta, jog veikiant LDPE jūros vandens aktinomicetais, per 48 dienas mėginiai gali prarasti ~10 % masės, tačiau bioskaidymas labai priklauso nuo vandenyje randamų bakterijų ir aktinomicetų, vandens pH vertės, druskų koncentracijos bei temperatūros, deguonies kiekio, vandens judėjimo greičio (Alvarez-Zeferino, Beltran-Villavicencio, & Vazquez-Morillas, 2015). Atliekant biocheminį skaidymą mitybinėje skystoje terpėje su *Klebsiella pneumoniae*, per 60 dienų termiškai apdorotas HDPE prarado 18,4 % masės, o tempimo stiprumas sumažėjo 60 % (Awasthi, Srivastava, Singh, Tiwary, & Mishra, 2017). Yra nustatyta, jog tam tikri kirminai (*Plodia interpunctella* lervos) gali susmulkinti ir praryti PE plėveles, o tolimesnį šio polimero bioskaidymą atlieka lervų skrandyje gyvenančios *Enterobacter asburiae* YT1 ir *Bacillus sp.* YP1 (Yang, Yang, Wu, Zhao, & Jiang, 2014). Dėl šių bakterijų poveikio per 60 dienų PE mėginių masė sumažėjo ~6–10 %.

Biocheminio skaidymo eksperimentų metu tiriant metanotrofinių, heterotrofinių bei chemilitoautotrofinių bakterijų poveikį PP, PS, HDPE ir LDPE mėginiams nustatyta, kad aerobinėmis sąlygomis šie plastikai skaidomi geriausiai, iš jų visų greičiausiai suskilo HDPE, o lėčiausiai – LDPE (Muenmee, Chiemchaisri, & Chiemchaisri, 2015).

1.6. Darbo temos pagrindimas

Apibendrinant teorinės literatūros apžvalgą galima teigti, kad vis didėjančių poliolefinų atliekų utilizavimas gali būti atliekamas biocheminiu arba terminiu skaidymu. Poliolefinų biocheminio skaidymo procesas yra plačiai tiriamas, tačiau šis skaidymas, palyginti, yra lėtas procesas, kurio sėkmingas vyksmas daugiausiai priklauso nuo tinkamų ir pakankamai aktyvių mikroorganizmų, kuo mažesnės molekulinės masės nearomatinių poliolefinų struktūros bei nuo aplinkos sąlygų. Tačiau polimerinių atliekų termolizė yra patraukli dėl greito atliekų tūrio / kiekio sumažinimo bei gali būti pritaikyta degalams gaminti, vertingiems chemijos pramonės angliavandeniliams išgauti bei anglies nanovamzdeliams gaminti.

Vykdydami termolizę su skirtingų tipų reaktoriais, naudojant skirtingas žaliavas bei katalizatorius, gaunami skirtingos cheminės sudėties produktai, bet visais atvejais tai trijų agregatinių būsenų produktai: dujos, skystis (arba vaškas) bei kietasis likutis. Pagrindiniai katalizinės termolizės skystieji produktai būna sudaryti iš panašesnės molekulinės masės ir sandaros junginių nei nekatalizinio proceso produktai. Katalizatoriaus panaudojimas sumažina proceso vyksmo temperatūrą, kartu ir energijos sąnaudas. Vieninteliai termolizės trūkumai yra proceso metu susidariusių suodžių panaudojimas bei tikslaus norimos sudėties produkto gavimas bei kiekybinės jo sudėties apskaičiavimas. Optimizuojant konversijos parametrus, tokius kaip katalizatoriaus pasirinkimas, reaktoriaus tipas, termolizės temperatūra, katalizatoriaus rūšis, katalizatoriaus ir plastiko tinkamiausio santykio parinkimas, galima būtų pagerinti dyzelinio ir benzininio kuro išėigas.

2. TYRIMŲ OBJEKTAS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1. Tyrimų objektas

Termolizės eksperimentams su laboratoriniu reaktoriumi buvo pasirinktos naudoti šios plastikų atliekos: polipropilenas (PP), polistirenas (PS), polietilenas (PE), etileno-propileno kopolimeras (E/P), termoplastinis elastomeras pagamintas iš etileno-propileno-dieno terpolimero ir polipropileno (PP/EPDM). PP, PE ir PS buvo surinktos kaip gamybinės atliekos, o E/P ir PP/EPDM buvo surinktos iš vietinio sąvartyno (Kauno m.) kaip automobilių detalių atliekos ir identifikuotos pagal jų žymėjimus. Plastikų atliekų charakteristikos pateiktos 2.1 lentelėje.

Balansinis ceolitinis katalizatorius NaceR™ FCC („Grace“, JAV) buvo gautas iš naftos perdirbimo gamyklos AB „ORLEN Lietuva“. Katalizatoriaus charakteristikos pateiktos 2.2 lentelėje.

2.1 lentelė. Termolizės bandymams naudotų žaliavų charakteristikos

Parametras	Žaliava				
	PP	PE	PS	E/P	PP/EPDM
Skaidrumas	Neskaidrus ^{*a}	Neskaidrus ^a	Neskaidrus ^a	Neskaidrus ^a	Neskaidrus ^a
Spalva	Balta	Balta	Žalsva, pilka	Juoda/pilka	Juoda
Lydimosi temperatūra ^b , °C	166	107, 126	-	165	116, 161
Stiklėjimo temperatūra ^b , °C	-	-	102	114	69
Kristalizacijos temperatūra ^c , °C	119	91, 109	-	130	104, 119
Polimero orientacija	Orientuotas	Orientuotas	Neorientuotas	Iš dalies orientuotas	Iš dalies orientuotas
Peleningumas, %	3,60	0,23	0,51	7,78	5,53
C kiekis ^d , %	83,92	85,56	91,70	74,61	78,11
H kiekis ^d , %	12,48	14,21	7,71	17,40	16,27
Al kiekis ^e , mg/kg	148,8	17,24	339,7	713,3	1768
Ca kiekis ^e , mg/kg	6709	30,7	1019	1162	344,0
Cr kiekis ^e , mg/kg	0,5	1,4	113,6	110,7	0,7
Cu kiekis ^e , mg/kg	0,5	0,6	4,3	2,7	12,2
Fe kiekis ^e , mg/kg	14,0	120,9	712,7	1243	431,1
K kiekis ^e , mg/kg	12,3	4,4	73,2	25,9	31,6
Mg kiekis ^e , mg/kg	134,0	8,0	200,3	6429	5881
Mn kiekis ^e , mg/kg	0,2	0,7	13,8	6,2	2,9
Na kiekis ^e , mg/kg	57,2	5,5	146,3	82,8	28,9
Ni kiekis ^e , mg/kg	0,01	1,4	29,0	< a. r.	33,7
P kiekis ^e , mg/kg	< a. r.	16,6	42,5	< a. r.	28,5
Ti kiekis ^e , mg/kg	2553	4,6	62,6	2212	1433

*a – dėl užpildų įtakos atsiranda neskaidrumas; b – nustatyta iš diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) 2-o kaitinimo kreivių (kaitinimo greitis 20 °C/min), c – nustatyta iš DSK šaldymo kreivių (šaldymo greitis 20 °C/min); d – nustatyta organinių elementų analizatoriumi; e – nustatyta indukciškai susietos plazmos atominės emisijos spektrometru, tiriant koncentruotomis rūgštimis sumineralizuotus mėginius.

2.2 lentelė. Katalizatoriaus NaceR™ FCC savybės

Savybė*	Vienetai	Vertė
Aktyvumas	masės %	73,5
Kokso faktorius	-	0,79
Dujų faktorius	-	0,53
H kiekis	masės %	0,041
Bendras paviršiaus plotas	m ² /g	173
Ni koncentracija	ppm	61
V koncentracija	ppm	119
Na koncentracija	masės %	0,25
Sb koncentracija	ppm	1
Re ₂ O ₃ koncentracija	masės %	0,20
Al ₂ O ₃ koncentracija	masės %	45,90
Cu koncentracija	ppm	18
Fe koncentracija	masės %	0,42
C koncentracija	masės %	0,11
Porų tūris	cm ³ /g	0,42
Vidutinis dalelių dydis	μm	83
Dalelių tankis	g/cm ³	1,23

*Duomenis pateikė AB „ORLEN Lietuva“ gamykla.

Biocheminio skaidymo eksperimentui naudoti komercinės PE, PP, PS plastikų plėvelių atraižos. Iš tyrimams pasirinktų PP plėvelių gaminamos gėrimų etiketės, PE plėvelės naudojamos dažymo metu apsaugoti įvairiems paviršiams, o PS plėvelės naudojamos maisto pramonėje sūriams perdengti. Naudotų plėvelių charakteristikos pateiktos 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Plastikų plėvelių charakteristikos

Plastikas	PE	PP	PS
Plėvelės storis, mm	0,035	0,035	0,065
Skaidrumas	Skaidri	Skaidri	Pusiau skaidri* ^a
Spalva	Bespalvė	Spalvota ^b	Bespalvė
Polimero orientacija	Iš dalies orientuotas	Orientuotas	Neorientuotas
Lydomosi temperatūra ^c , oC	107; 118	163	-
Stiklėjimo temperatūra ^c , oC	47	-	95
Kristalizacijos temperatūra ^d , °C	97, 107	110	-
Peleningumas, %	0,258	0,649	0,173
C kiekis, %	86,65	85,73	83,18
H kiekis, %	14,30	14,33	7,43
Al kiekis, mg/kg	111,3	285,8	13,97
Ca kiekis, mg/kg	321,1	164,1	75,35
Cr kiekis, mg/kg	0,95	< a. r.	1,203
Fe kiekis, mg/kg	15,34	124,5	11,12

2.3 lentelės tęsinys

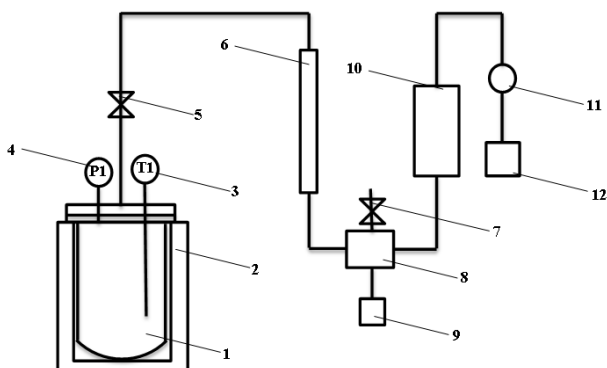
Plastikas	PE	PP	PS
Mg kiekis, mg/kg	17,17	70,6	11,94
Mn kiekis, mg/kg	0,084	3,058	< a. r.
Ni kiekis, mg/kg	0,108	< a. r.	0,865
Ti kiekis, mg/kg	4,336	4163	2,493
K kiekis, mg/kg	44,17	21,83	44,17
Na kiekis, mg/kg	52,83	148,4	11,99
P kiekis, mg/kg	8,31	67,71	0,59

*a – dėl užpildų įtakos galima atsiranda neskaidrumas; b – dažyta iš vienos pusės daugiausiai mėlynai ir raudonai, padengtas dažytos pusės plotas ~65%. c – nustatyta iš diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) 2-o kaitinimo kreivių (kaitinimo greitis 20 °C/min), d – nustatyta iš DSK šaldymo kreivių (šaldymo greitis 20 °C/min)

2.2. Tyrimų metodika

2.2.1. Termolizės bandymai su laboratoriniu reaktoriumi

Ekperimentai su reaktoriumi. Termolizės eksperimentai buvo atlikti 3 dm³ tūrio, periodinio užkrovimo, nuolatinio produktų šalinimo, nejudančio sluoksnio reaktoriuje. Reaktorius buvo užkrautas susmulkinta žaliava (dalelių dydis ≤20 mm, būdingas plotas 20±6 cm²) ir reikiamu kiekiu katalizatoriaus. Plastikų masė 0,85–1 kg, o katalizatoriaus kiekis buvo 0 %, 10 % ir 25 % nuo bendros mišinio masės. Tos pačios rūšies plastiko masė visiems bandymams buvo vienoda. Termolizės aparatūros schema pavaizduota 2.1 paveiksle. Reaktorius užkrautas pradiniu reakcijos mišiniu, užpildomas azoto dujomis ir hermetiškai uždaromas. Reaktorius kaitinamas 3 kW galios elektrinėje mufelinėje krosnyje didinant temperatūrą nuo aplinkos iki 500 °C. Žaliavos termolizė vyko atmosferiniame slėgyje. Proceso metu iš reaktoriaus ištekėję ir iš dalies aušintuve sukondensuoti produktai buvo atskirti separatoriuje. Termolizės skystųjų produktų frakcijos buvo rinktos periodiškai po 250 ml. Kiekvienam eksperimentui buvo surinkta iki 4 frakcijų. Po 3 frakcijas skystųjų produktų surinkta PP, PP/EPDM ir PE bei 90 % PS + 10 % kat. ir 75 % PP/EPDM + 25 % kat. procesų metu. Nesikondensuojantys termolizės produktai tekėjo pro dujų tūrio skaitiklį ir po to buvo sudeginti degiklyje. Kietieji reakcijos produktai iš reaktoriaus buvo išimti po reaktoriaus ataušinimo atidarius dangtį. Termolizės eksperimentų metu buvo fiksuojami slėgio ir temperatūros pokyčiai reaktoriuje. Proceso pabaiga buvo fiksuojama, kai ištekėjusių iš reaktoriaus nesikondensuojančių dujų tūris nebekito ir temperatūra reaktoriuje buvo 500 °C. Proceso trukmė registruojama nuo bandymo pradžios iki pabaigos (1 min tikslumu).



2.1 pav. Termolizės aparatūros schema: 1– reaktorių; 2– kaitinimo krosnis; 3– temperatūros jutiklis; 4– slėgio jutiklis; 5– sklendė; 6–oro kondensatorius; 7– saugumo sklendė; 8– separatorius; 9– skystojo produkto surinkimo talpa; 10– vandens grįžtamasis kondensatorius; 11– dujų tūrio matuoklis; 12– degiklis

Chromatografinė analizė. Chromatografinė skystųjų termolizės produktų analizė buvo atlikta Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra dujų chromatografu, sujungtu su Rtx-1 PONA kapiliarine lydyto silicio dioksido kolonėle (ilgis \times vidinis skersmuo $-100 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$, stacionarios fazės storis $0,5 \mu\text{m}$) ir masių spektrometru su kvadrupoliniu masių analizatoriumi. Helis buvo naudojamas kaip judri fazė, srauto greitis – 1 ml/min . Skystųjų produktų mėginiai prieš analizę buvo ištirpinti metanolyje. Kolonėlės temperatūrinis režimas: $3 \text{ min} - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, po to kaitinta $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ greičiu iki $273 \text{ }^\circ\text{C}$, po to kaitinta $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ greičiu iki $280 \text{ }^\circ\text{C}$ ir tokia temperatūra iki analizės pabaigos buvo palaikoma dar 2 min . Nustatyta kvadrupolinio masių spektrometro įtampa buvo standartinė (70 eV), masių ir krūvio santykio m/z nustatymo intervalas $40-500$, skenavimo greitis 2500 amu/s . Junginių identifikavimas atliktas naudojantis Nacionalinio standartų ir technologijų instituto (ang. *NIST*) duomenų bazių biblioteka. Lyginant gautuosius spektrus su bibliotekoje esančiais duomenimis nustatytas sutapimas $\geq 85 \%$. Po atliktos kokybinės analizės, kiekybinė analizė atlikta remiantis vienodomis sąlygomis užrašytų chromatogramų smailių plotu.

Termolizės reakcijų indeksų apskaičiavimas. Aromatizacijos indeksas (*AI*), konkurencingumo parametras (*CP*), aromatizacijos ir izomerizacijos reakcijų santykinis kiekis (atitinkamai *Xa* ir *Xi*) buvo apskaičiuoti pagal skystųjų termolizės produktų sudėtį. Minėti parametrai nustatyti visų nearomatinių žaliavų skystųjų produktų frakcijoms. Benzino katalizinio krekingo formulės (Lu & You, 2012) buvo pritaikytos plastikų termolizei ir termokataliziniam procesui įvertinti. Nesocijų ir sočiųjų angliavandenilių santykis buvo taip pat apskaičiuotas. Toliau pateikiamos minėtų parametru apskaičiavimo formulės:

$$AI = A / N, \quad (1)$$

$$CP = A / (A+I), \quad (2)$$

$$Xa = A / (A+B), \quad (3)$$

$$Xi = B / (A+B), \quad (4)$$

$$O/P = N / S, \quad (5)$$

čia: A – aromatinių junginių kiekis (%); N – nesočiųjų angliavandenilių kiekis (%); I – izoparafinių (šakotos struktūros sočiųjų angliavandenilių) kiekis (%); B – šakotos struktūros junginių kiekis (%); S – sočiųjų angliavandenilių kiekis (%).

2.2.2. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė¹ atlikta termogravimetru TGA4000 (Perkin Elmer, JAV) inertinėje atmosferoje 20–500 °C temperatūroje ir esant 2,5; 5; 10 ir 15 °C/min temperatūros kitimo greičiui. Azoto dujų tiekimo greitis 20 ml/min. Kiekvieno eksperimento metu plastiko žaliavos kiekis buvo 3±1 mg. Plastiko mėginiai prieš kiekvieną bandymą buvo susmulkinti ir mechaniškai sumaišyti su reikiamu katalizatoriaus kiekiu. Katalizatoriaus koncentracija galutiniame mišinyje buvo 0 %, 10 %, 25 %. PP termolizės kinetinių ir termodinaminių parametru priklausomybės nuo katalizatoriaus kiekio tyrime, katalizatoriaus koncentracija buvo 0, 1, 3, 5, 10, 25, 50 %. Mėginiai bandymo metu buvo kaitinami atviraime keraminiame tiglyje. Termogravimetrinė analizė buvo atliekama tol, kol aktyvacijos energijos apskaičiavimui naudojamos duomenų ištiesinimo grafikų R^2 vertės būna ne mažesnės nei 0,97. Termogravimetrom kalibracija atlikta panaudojant tris standartines etalonines medžiagas (alumelį, „perkalloy“ ir geležį) keliant temperatūrą iki 900 °C.

2.2.3. Kinetinių ir termodinaminių parametru apskaičiavimas

Matematinis pagrindimas. Polimerų skilimo reakcijų kinetika apibūdinama kaip kietosios būsenos skilimo reakcijos nepaisant to, kad šios reakcijos iš tikrųjų vyksta išsilydžiusiame polimere. Tokio tipo reakcijų kinetikos apskaičiavimui naudojami termogravimetrijos eksperimentų duomenys. Laikoma, kad reakcijos konversijos pokytis reakcijos metu yra proporcingas reakcijos greičiui:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (6)$$

čia: $k(T)$ – nuo temperatūros priklausanti reakcijos greičio konstanta, α – konversija, t – laikas, $f(\alpha)$ – konversijos funkcija. Konversijos laipsnis paprastai nustatomas taikant šią lygtį:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f}, \quad (7)$$

čia: m_i , m_f ir m_t yra atitinkamai pradinė, galutinė ir esama mėginio masė tam tikru laiko momentu t . Arenijaus lygtį galima išreikšti taip:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha). \quad (8)$$

Diferencinė funkcija $f(\alpha)$ kietosios būsenos reakcijoms priklauso nuo reakcijos mechanizmo. Pertvarkius (8) lygtį ir suintegravus abi jos puses, gaunama toliau parašyta reakcijos modelio integruota forma:

$$g(\alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT. \quad (9)$$

¹ Tyrimai atlikti Lietuvos energetikos institute.

Integruotos funkcijos $g(\alpha)$ formali išraiška priklauso nuo konversijos mechanizmo ir jo matematinio modelio (Kim & Kim, 2005; Khawam & Flanagan, 2006). Matematinis modelis paprastai atspindi ribojantį reakcijos etapą (pvz., pačią cheminę reakciją, difuziją). Pagrindinės algebrinės funkcijos, naudojamos kietos būsenos reakcijoms, yra pateiktos A. Khawam'o ir D. R. Flanagan'o (Khawam & Flanagan, 2006).

Aktyvacijos energijos apskaičiavimas iteraciniais metodais. Iteracinis skaičiavimas buvo atliktas taikant toliau pateiktas lygtis (Liqing & Donghua, 2004):

$$\ln \frac{\beta}{H(x)} = \ln \frac{0.0048AE}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E}{RT}, \quad (10)$$

$$\ln \frac{\beta}{h(x)T^2} = \ln \frac{AR}{g(\alpha)E} - \frac{E}{RT}, \quad (11)$$

čia:

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (\text{Senum ir Yang funkcija}), \quad (12)$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x)h(x)/x^2}{0.0048\exp(-1.0516x)}, \quad (13)$$

$$x = \frac{E}{RT}. \quad (14)$$

Iteracinis skaičiavimas atliktas taip (Genieva, Vlaev, & Atanassov, 2010): (1) daroma prielaida, kad $h(x) = 1$ arba $H(x) = 1$, kai yra apskaičiuojama pradinė aktyvacijos energijos vertė E_1 ; (2) naudojant E_1 vertę, apskaičiuojama nauja vertė E_2 , nubraižius tiesinės priklausomybės grafikus $\ln[\beta/H(x)] \sim 1/T$ arba $(\ln[\beta/h(x)T^2]) \sim 1/T$ iš tiesės lygčių polinkio; (3) antras etapas kartojamas tol, kol $E_i - E_{i-1} < 0.0001$ kJ/mol. Paskutinė aktyvacijos energijos vertė laikoma tikslia reakcijos aktyvacijos energijos verte, apskaičiuota pagal šį metodą. Tiesinės priklausomybės grafikai, naudojami aktyvacijos energijai apskaičiuoti, nepriklauso nuo reakcijos modelio tol, kol sąlyginės aktyvacijos energijos apskaičiavimui yra nereikalingas reakcijos modelio $g(\alpha)$ funkcijos parinkimas, o aktyvacijos energijos vertės, apskaičiuotos šiuo metodu, yra daug tikslesnės nei vertės, apskaičiuotos iš vieno kaitinimo greičio TGA duomenų (Genieva, Vlaev, & Atanassov, 2010).

Skaičiavimai taikant (8) ir (9) lygtis yra vadinami *it-OFW* ir *it-KAS*, nes šios lygtys yra iteracinės atitinkamų Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ir Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metodų lygtys (Liqing & Donghua, 2004; Genieva, Vlaev, & Atanassov, 2010). Šios iteracinės lygtys buvo pasiūlytos Gao *et al.* 2001 (Gao, Nakada, & Amasaki, 2001). Įprastuose izokonversiniuose metoduose (KAS, OFW) tiesinės priklausomybės grafikuose $\ln\beta \sim 1/T$ ir $\ln(\beta/T^2) \sim 1/T$ neatsižvelgiama į $H(x)$ ir $h(x)$ priklausomybę nuo x . Toks supaprastinimas lemia netikslus rezultatus ir klaidas skaičiavimuose. Norint tiksliai atlikti reakcijų kinetikos tyrimus, turi būti taikomi iteraciniai skaičiavimo metodai pagal (8) ir (9) lygtis, kad būtų nustatytos tikrosios aktyvacijos energijos vertės, nepriklausančios nuo reakcijų E/RT vertės (Gao, Nakada, & Amasaki, 2001).

Aktyvacijos energijos apskaičiavimas pagal ASTM E 1641 ir Flynn-Wall metoda (esant greičiausio skilimo temperatūrai) (ASTM E 1641-99) (Xu & Chen, 2013) atliekama taikant šias lygtis:

$$E = -\left(\frac{R}{b}\right) \cdot \Delta(\log \beta / \Delta\left(\frac{1}{T}\right)), \quad (15)$$

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT}, \quad (16)$$

čia: b – koeficientas, kuris pirmos iteracijos metu yra lygus 0,457 K. Toliau skaičiuojant E_{i-1}/RT vertes, parenkama nauja b vertė su kuria, atlikus tolimesnius skaičiavimus, gaunama nauja aktyvacijos energijos vertė. Skaičiavimai atliekami tol, kol aktyvacijos energijos vertės kiekvienos iteracijos metu skiriasi mažiau nei 1 %. Skaičiuojant pagal (ASTM E 1641-99), naudojamos tik konversijos vertės iki 0,2, nes yra manoma, kad esant mažai konversijai, aktyvacijos energijos vertės nepriklauso nuo reakcijos laipsnio (ASTM E 1641-99). Naudojant Flynn-Wall metodą, aktyvacijos energija apskaičiuojama iš tiesės $\log \beta \sim 1/T$ polinkio, esant tam tikrai mechanizmo funkcijai $G(\alpha)$. Šio metodo privalumas yra tai, kad E_a vertė apskaičiuojama tiesiogiai, kai skaičiavimuose nenaudojama mechanizmo funkcija, galinti lemti klaidas (Nam & Seferis, 1991).

Labiausiai tikėtinos mechanizmo funkcijos nustatymas. Logaritminė (9) lygties išraiška parodyta toliau (Liqing & Donghua, 2004; Genieva, Vlaev, & Atanassov, 2010; Vlaev, Georgieva, & Genieva, 2007):

$$\ln[g(\alpha)] = \left[\ln \frac{AE}{R} + \ln \frac{e^{-x}}{x^2} + \ln(h(x)) \right] - \ln \beta. \quad (17)$$

Grafiškai vaizduojant $\ln[g(\alpha)] - \ln \beta$ ir naudojantis mažiausių kvadratų linijine regresija nustatyta $g(\alpha)$ funkcija, kurios polinkis turi būti lygus $-1,0000$ ir koreliacijos koeficientas R^2 turi būti 1. E ir A vertės neturi įtakos reakcijos mechanizmo formai (Genieva, Vlaev, & Atanassov, 2010), todėl galima naudoti konversijos vertes, nustatytas esant skirtingiems kaitinimo greičiams (bet vienodoje temperatūroje) ir jas įstatyti į kairę lygties pusę, o po to patikrinti visas mechanizmo funkcijas (Vlaev, Georgieva, & Genieva, 2007). Tada nustatyti polinkiai ir R^2 vertės kiekvienai mechanizmo funkcijai. Labiausiai tikėtina funkcija yra ta, kurios krypties koeficientas yra artimiausias $-1,0000$ ir R^2 vertė didžiausia.

Priešeksponentinis faktorius A gali būti apskaičiuojamas iš (10) ir (11) lygčių, nubraižius tiesinės priklausomybės grafikus $\ln[\beta/H(x)] \sim 1/T$ arba $(\ln[\beta/h(x)T^2]) \sim 1/T$ iš tiesės lygčių atkirtimo Oy ašyje, kai skaičiavimuose panaudojama jau apskaičiuota $g(\alpha)$ funkcija (*it*-OWF ir *it*-KAS metodams).

Remiantis ASTM E 1641 standartu, priešeksponentinis faktorius apskaičiuojamas pateikta lygtimi (ASTM E 1641-99):

$$A = - \left(\frac{\beta}{E} \right) \cdot R \cdot \ln(1 - \alpha) \cdot 10^a, \quad (18)$$

čia: a – aproksimacijos integralas.

Pradinė mėginių masė visiems eksperimentams buvo vienoda, nes taip yra nurodoma ASTM E1641 standarte. Jei pradinė mėginių masė yra skirtinga, esant skirtingiems kaitinimo greičiams, tikslios priešeksponentinio faktoriaus vertės apskaičiuoti negalima (Gao, Nakada, & Amasaki, 2001).

Aktyvaus komplekso termodinamika. Grafinis termodinaminių parametru apskaičiavimas. Kinetinius ir termodinaminius parametrus sieja Arenijaus ir Eyring'o lygtis, kuri priklauso nuo temperatūros dėl reakcijos konstantos ($k(T)$) (Vlaev, Georgieva, & Genieva, 2007; Ptacek, Soukal, Opravil, Havlica, & Brandstetr, 2013):

$$k = \frac{\chi k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (19)$$

čia: χ – transmisijos koeficientas, kurio vertė yra 1; k_B – Boltzmano konstanta; h – Planko konstanta; ΔS^\ddagger ir ΔH^\ddagger – entropijos ir entalpijos pokyčiai. Logaritmuojant ir pertvarkant (19) lygtį, gaunama ši išraiška:

$$\ln \frac{kh}{\chi k_B T} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}. \quad (20)$$

Pavaizdavus tiesę $\ln(kh/\chi k_B T) = f(1/T)$, entropijos ΔS^\ddagger and entalpijos ΔH^\ddagger pokyčių vertės gali būti atitinkamai apskaičiuotos iš tiesės lygties atkirtimo ir polinkio. Laisvoji Gibso energija apskaičiuojama tam tikro konversijos laipsnio (T_a) arba greičiausio skilimo temperatūroje (T_p):

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger. \quad (21)$$

Matematinis termodinaminių parametru apskaičiavimas. Termodinaminiai parametrai taip pat gali būti apskaičiuojami ir pagal toliau pateiktas lygtis (Xu & Chen, 2013). Šiuo būdu apskaičiuojami parametrai didžiausio skilimo temperatūroje T_p :

$$A = \beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_p}\right) / (R \cdot T_p^2), \quad (22)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT, \quad (23)$$

$$\Delta G^\ddagger = E_a + R \cdot T_p \cdot \ln\left(\frac{K_B \cdot T_p}{h \cdot A}\right), \quad (24)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T_p}. \quad (25)$$

2.2.4. Standartiniai naftos produktų tyrimo metodai

Produktų išėigų apskaičiavimas. Produktų išėigos apskaičiuotos kaip gauto kiekvieno produkto ir pradinės žaliavos masių santykis. Pirmiausia, sveriant nustatytas kietojo ir skystojo produkto masės. Dujų masė nustatyta iš masės balanso kaip pradinės žaliavos ir skystųjų bei kietųjų produktų masių skirtumas. Produktų išėigų paklaida nustatyta kartojant bandymus kiekvienai žaliavai su 25 % konc. katalizatoriaus, nes didėjant katalizatoriaus kiekiui, didėja neapibrėžtis. Didžiausios apskaičiuotos santykinio standartinio nuokrypio (RSD) vertės 1,2 % (dujoms), 1,6 % (skysčiui), 3,7 % (kietajam produktui).

Skystojo produkto distiliacijos charakteristikos buvo nustatomos standartinio kuro distiliacijos charakteristikų nustatymo aparatu pagal LST EN ISO 3405 standarte pateiktą metodiką. Distiliacijos metu aušinimo vonios temperatūra buvo vienoda ir lygi 18 °C.

Atskiros distiliato frakcijos surinktos pašalinus iš mišinio junginius, kurių virimo temperatūros yra mažesnės arba lygios 50, 75, 100, 150, 200 °C. Šios temperatūros nurodo mišinio virimo pradžios temperatūros vertes.

Kinematinė klampa bei skystosios frakcijos tankis nustatyti pagal ASTM D7042 standarto reikalavimus esant 40 °C temperatūrai. Tyrimai atlikti naudojant SVM 3000 aparatą (Anton Paar, Austrija).

Skystųjų ir kietųjų produktų šilumingumai buvo nustatomi IKA C2000 kalorimetru pagal LST EN ISO 8217 standarto reikalavimus. Maksimali RSD vertė buvo 3,5 %.

Skystojo produkto stingimo ir pliūpsnio temperatūros nustatytos pagal LST ISO 3016 ir LST EN ISO 2719 standartų reikalavimus, naudojant Callisto 100 (Anton Paar, Austrija) ir PMA5 (Anton Paar, Austrija) aparatus.

Metalų ir kitų elementų kiekis² žaliavose, skystuosiuose ir kietuosiuose produktuose buvo nustatomas induktyviai susietos plazmos atominės emisijos spektroskopu (ISP–AES), pagal standartus ASTM D5185 bei LST EN 15411. Maksimali RSD vertė buvo 9,4 %.

Benzino ir dyzelino frakcijų išeigos apskaičiuotos skystuosius termolizės produktus atskyrus distiliuojant. Laikyta, kad benzino frakcijos angliavandenilių virimo temperatūros yra iki 200 °C, o dyzelino – 200–350 °C. Pagal surinktų benzino ir dyzelino frakcijų masės santykį, su pradinio mišinio mase, buvo apskaičiuotos šių produktų išeigos (%). Rezultatai pateikti kaip kiekvieno proceso metu surinktų termolizės produktų frakcijų kuro išeigų vidurkiai. Maksimali RSD vertė ne didesnė kaip 5,7 %.

Peleningumas ir kokso išeiga nustatyta išdeginus 1 g kietojo termolizės produkto oro atmosferoje 450±1 °C temperatūroje 4,5 h. Peleningumas apskaičiuotas, kaip po išdeginimo likusios masės ir pradinės mėginio masės santykis, procentais. Kokso išeiga apskaičiuota, kaip masės nuostolių ir pradinio mėginio masės santykis, išreikštas procentais. Rezultatai pateikti kaip dviejų bandymų vidurkis. Maksimali RSD vertė buvo 6,3 % kokso išeigai bei 4,3 % peleningumui.

2.2.5. Biocheminio plastikų skaidymo tyrimas

Plastikų mėginių paruošimas. Biocheminio skaidymo eksperimentui naudotos PE, PP, PS plastikų plėvelių atraižos buvo termiškai sendintos jas kaitinant 200 h 75 °C temperatūroje oro atmosferoje. Plėvelių abiotinis apdorojimas buvo atliktas jas veikiant iš abiejų pusių UV spinduliais po 120 h (UV šaltinio galia 40W, atstumas nuo šaltinio iki mėginio 50 cm). Nesendintos plėvelės buvo naudojamos kaip kontroliniai mėginiai, kad būtų galima įvertinti UV ir terminio sendinimo įtaką biocheminiam skilimui bei termolizei. Sendinimo būdas, pateiktas prie mėginių yra: K– kontroliniai mėginiai, T – termiškai sendinti, UV – UV spinduliuote veikti mėginiai.

Po biocheminio skaidymo eksperimento, plastikų mėginiai prieš tolimesnes analizes buvo laikomi eksikatoriuje, užpildytu kalcio oksidu 3 paras, kad būtų garantuota drėgmės desorbicija.

Mikromicetų suspensijos paruošimas.³ Bandymams naudoti šie mikromicetai iš Gamtos tyrimų centro kolekcijos: *Aspergillus terreus* Thom 1084-10, *Aureobasidium pullulans* (de Bary & Löwenthal) G. Arnaud 794-12, *Penicillium*

² Tyrimai atlikti Lietuvos energetikos institute.

³ Atliko Gamtos tyrimų centro darbuotojai.

ochrochloron Biourge 985-14, *Microascus brevicaulis* S.P. Abbott (*Scopulariopsis brevicaulis* Bainier) 200-06.

Kiekvienos mikromicetų rūšies suspensija buvo paruošta iš gerai sporuliuojančių kultūrų, nuplaunant mėgintuvėlių, kuriuose buvo laikomi šie mikromicetai, sienoles 5 ml fiziologiniu tirpalu ir praskiedžiant iki 1×10^6 sporų/ml, naudojant skaičiavimo kamerą. Vienodas kiekvienos mikromicetų suspensijos tūris buvo sumaišytas ruošiant grybų suspensijos mišinį inokuliacijai. Bandymams skystojoje terpėje buvo paruošta suspensija, kurios koncentracija buvo 1×10^9 sporų/ml.

Terpės paruošimas. Naudotas mineralinių druskų tirpalas paruoštas sumaišius šias medžiagas: 1 l distiliuoto vandens, NaNO_3 – 2 g (Lachema, G.R., Čekija), KH_2PO_4 – 0,7 g (Lach-Ner., G.R., Čekija), K_2HPO_4 – 0,3 g (Lachema, G.R., Čekija), KCl – 0,5 g (Lach-Ner., G.R., Čekija), $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 g (Lach-Ner., G.R., Čekija), $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,01 g (Lachema, G.R., Čekija).

12 g agarą (Lach-Ner., G.R., Čekija) buvo naudojama 1 l kietosios terpės paruošimui. Ruošiant agarą terpę su anglies šaltiniu, papildomai buvo įdėta 30 g/l gliukozės (Lach-Ner., G.R., Čekija). Terpės prieš naudojimą buvo sterilizuotos autoklave 120°C temperatūroje 20 min.

Ruošiant mineralinių druskų / gliukozės skystąją terpę, į mineralinių druskų terpę buvo įdėta papildomai 30 g/l gliukozės. Tada terpės išpilstytos į Erlenmėjerio kolbas ir sterilizuotos.

Dirvožemio analizė. Dirvožemio, surinkto Vilniaus r. charakteristikos pateiktos 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. Dirvožemio charakteristikos

Parametras, matavimo vnt.	Vertė
pH	7,3
Bendras azoto kiekis, %	0,18
Bendras fosforo kiekis, %	0,042
Bendras kalio kiekis, %	0,26
Organinės anglies kiekis, %	1,99
Cd kiekis, mg/kg	0,095
Pb kiekis, mg/kg	7,27
Cr kiekis, mg/kg	14,0
Mn kiekis, mg/kg	237
Fe kiekis, mg/kg	10507
Cu kiekis, mg/kg	7,87
Zn kiekis, mg/kg	71,0
Drėgnumas, %	>60

Mikrobinis dirvožemio aktyvumas⁴ buvo nustatomas pagal vatos skilimą. 2 g vatos buvo įkasta į dirvožemį ir kas 3 mėn. iškasama pasverti. Atsižvelgiant į masės nuostolius, nustatytas mikrobinis aktyvumas. Jei celiuliozę skaidančių mikromicetų aktyvumas yra didelis, tada ir kitų mikromicetų aktyvumas yra tinkamas. Po bioskaidymo eksperimento mikromicetai buvo izoliuoti iš dirvožemio serijiniu

⁴ Atliko Gamtos tyrimų centro darbuotojai.

praskiedimo ant agarų terpės metodu (Aneja, 2003). Praskiesta suspensija buvo pasėta ant Petri lėkštelių su salyklo ekstraktų agarų terpe (Liofilchem, Italija) ir laikyta inkubatoriuje 24 °C temperatūroje 5–14 dienų. Mikromicetų identifikacija atlikta pagal morfologinius ir kultūrinius požymius (Domsch, Gams, & Anderson, 1980).

2.2.5.1. Bioskaidymo bandymų atlikimas

Mikromicetų augimo testas. Plastikų mėginiai buvo inokuliuoti su mikromicetų sporų suspensijos mišiniu ant mineralinių druskų agarizuotos terpės (be anglies šaltinio). Jei mikromicetai gali naudoti plastiką kaip anglies šaltinį, tada jie gali apaugti mėginį ir lemti jo masės praradimą.

Mineralinių druskų terpė buvo išpilstyta į Petri lėkšteles. Kai ji atvėso, 3 sterilūs plastikų mėginiai (25x25 mm dydžio) buvo išdėlioti ant vienos, Petri lėkštelėje sustingusios terpės. 4 lašai (0,1 ml) mikromicetų sporų suspensijos mišinio buvo sulašinti ant kiekvieno mėginio. Lėkštelės su neinokuliuotais mėginiais buvo naudojamos kaip kontrolė. Visos lėkštelės buvo laikomos inkubatoriuje 24±1°C 6 savaites. Eksperimentas buvo kartotas 6 kartus. Bioskaidymas įvertintas vizualiai pagal 5 taškų sistemą (LST EN ISO846:1999), atlikus mikroskopinę analizę bei nustatant masės nuostolius.

Fungistatinio efekto nustatymas. Šio bandymo metu buvo naudota agarizuota mineralinių druskų ir gliukozės terpė su ant jos išaugintais mikromicetais. Jei plastikai neturi fungistatinio efekto, tada mikromicetai gali apaugti bandinius, naudodami terpę kaip anglies šaltinį ir savo išskiriamais metabolitais pažeisti plastikus.

Pilna agarizuota terpė su sumaišyta mikromicetų sporų suspensija buvo išpilstyta į Petri lėkšteles ir laikoma inkubatoriuje 24±1°C 7 dienas. Kai terpė buvo iki galo padengta miceliu, tada nesterilūs 25x25 mm dydžio plastikų mėginiai buvo išdėlioti po 3 vienetus kiekvienoje Petri lėkštelėje. 1 Petri lėkštelė buvo naudojama mikromicetų suspensijos augimui kontroliuoti. Bandymas vyko 6 savaites. Bioskaidymui įvertinti buvo nustatyti bandinių masės nuostoliai.

Bandymai skystojoje terpėje. Paruošta mineralinių druskų skystoji terpė buvo išpilstyta į kūgines kolbas ir sterilizuota. Kai terpė atvėso, po 30 sterilizuotų plastikų mėginių (150x30 mm dydžio) buvo įdėta į kiekvieną kolbą su terpe. Sterilizacija atlikta pamerkiant plastikų bandinius į 70 % etanolio vandeninį tirpalą, pagal numatytą standartizuotą procedūrą (LST EN ISO846:1999). Tada į kiekvieną kolbą sulašinta po 1 ml sumaišytos mikromicetų sporų suspensijos. Neinokuliuotos kolbos, kuriose sudėti nesterilizuoti mėginiai su foniniu užkratu, buvo naudojamos kaip kontrolė. Kolba su mineralinių druskų ir gliukozės skystąja terpe bei mikromicetų suspensija buvo naudojama mikromicetų augimui kontroliuoti. Visos kolbos buvo laikomos 24±1 °C temperatūroje 12 mėnesių. FT-IR analizė, masės nuostoliai ir mechaninių savybių pokyčiai buvo nustatyti plastikų bioskaidymui įvertinti. Kas 3 mėnesius po 6 plastikų bandinius iš kiekvienos kolbos buvo išimama masės nuostoliams ir mechaninėms savybėms nustatyti.

Bandymai dirvožemyje. Plastikų bandinių juostelės (150x30 mm dydžio) buvo laikomos dirvožemyje, kuriuo buvo užpildyti uždengti eksikatoriai.

Dirvožemis buvo persijotas per 2 mm dydžio sietus į eksikatorius. Nesterilūs plastikų bandiniai po 30 vnt./eksikatoriumi buvo užkasti dirvožemyje. Plastikų bandiniai buvo laikomi dirvožemyje 24 ± 1 °C temperatūroje 12 mėnesių. Dirvožemis bandymo metu buvo laistomas distiliuotu vandeniu, kad nepakistų jo drėgnumas. FT-IR analizė, masės nuostoliai ir mechaninių savybių pokyčiai buvo nustatyti plastikų bioskaidymui įvertinti. Kas 3 mėnesius po 6 plastikų bandinius iš kiekvienos kolbos buvo išimama masės nuostoliams ir mechaninėms savybėms nustatyti.

2.2.6. Biocheminio skaidymo įvertinimui atlikti tyrimai

Mikromicetų nustatymas skystojoje terpėje.⁵ Iš kiekvienos kolbos su skystąja terpe buvo paimta po 1 ml terpės, išsėta ant salyklo ekstrakto terpės ir laikoma termostate 7 paras. Išaugusios mikromicetų kolonijos buvo identifikuotos pagal morfologinius požymius.

Mikromicetų, prisitvirtinusių prie mėginių, nustatymas.⁵ Nuo iš skystosios terpės ištrauktų plėvelių buvo atkirpti gabaliukai, kurie buvo išdėlioti ant mitybinės terpės ir laikomi termostate 7 paras. Išaugusios mikromicetų kolonijos identifikuotos pagal morfologinius požymius.

Vizualus bandinių įvertinimas pagal 5 taškų sistemą. Bandinių apaugimo mikromicetais vizualus įvertinimas atliktas pagal (LST EN ISO846:1999) standarto reikalavimus, taikant tokią įverčių sistemą:

- 0 – joks mikromicetų augimas nepastebėtas mikroskopu;
- 1 – plika akimi nematomas mėginių apaugimas, tačiau po mikroskopu yra akivaizdžiai matomas;
- 2 – apaugimas mikromicetais matomas plika akimi, dengia iki 25 % mėginio paviršiaus;
- 3, 4, 5 – apaugimas mikromicetais atitinkamai yra iki 50 %, daugiau nei 50 % ir dengiantis visą paviršių.

Masės pokytis. Po biocheminio skaidymo eksperimento (Petri lėkštelėse, skystoje terpėje bei dirvožemyje) bandiniai buvo sterilizuoti, džiovinti eksikatoriuje, užpildytu kalcio oksidu >48 val. iki vienodos masės ir pasverti. Masės pokytis (procentais) nustatytas kaip santykis skirtumo tarp pradinės ir galutinės plėvelių masių ir išreikštas procentais. Bandinių masės sumažėjimas įrodo, kad įvyko bandinių bioskaidymas (Nowak, Pajak, Drozd-Bratkowicz, & Rymarz, 2011). Apskaičiuota maksimali RSD vertė yra 7,4 %.

Spektrinė analizė ir karbonilindekso apskaičiavimas. FT-IR spektrai užrašyti naudojant sistemą SPECTRUM GX 2000 RAMAN (Perkin Elmer, JAV) su horizontalaus atspindžio sistema HART ACCESSORY FOR SPECTRUM GX. FT-IR spektrai registruoti $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ribose. Po registravimo spektrams atlikta bazinės linijos bei triukšmo korekcija. Daugiausia dėmesio buvo kreipiama į karbonilgrupės sritį ($1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$).

Karbonilinis indeksas apskaičiuotas kaip smailių aukščių santykis karbonilgrupės absorbcijos smailės, esančios ties 1730 cm^{-1} , ir CH_2 grupės virpesius

⁵ Atliko Gamtos tyrimų centro darbuotojai.

atitinkančios smailės: PP – 1456 cm⁻¹ (CH₂ deformaciniai virpesiai; CH₃ grupė), PS – 2851 cm⁻¹ (CH₂ valentiniai virpesiai), PE – 1463 cm⁻¹ (CH₂ žirkliniai virpesiai) (Roy, et al., 2008; Arkatkar, Arutchelvi, Bhaduri, Uppara, & Doble, 2009; Mylläri, Ruoko, & Syrjälä, 2015; Khabbaz, Albertsson, & Karlsson, 1999).

Mėginių mikronuotraukos.⁶ Mėginiai buvo nufotografuoti naudojant Leica DM750 mikroskopą (Leica Microsystems, JAV).

Mechaninių savybių nustatymas. Plėvelių mechaninės savybės nustatytos naudojant „Zwick Roell“ mašiną pagal ASTM D882 standarto reikalavimus. Jungo modulis buvo nustatomas iš posvyrio kampo kirstinės, nubrėžtos per 2 taškus, kurių vertės atitinka 0,05 % ir 0,25 % įtempio. Tyrimams naudotos stačiakampės plastikų plėvelės (150x15 mm dydžio). Bandinio tempimo greitis buvo 50 mm/min. Bandymas kartotas mažiausiai 6 kartus, o rezultatas pateiktas kaip visų matavimų vidurkis. Maksimalios RSD vertės buvo 4,7 % – stipriai tempiant, 6,5 % – ištiesai ir 8,9 % – tampros (Jungo) moduliui.

Bandinių termolizė ir produktų išėigos. Plastikinių plėvelių termolizė atlikta sandariai uždengtuose 20 ml mėgintuvėliuose. Per dangtelį buvo įleisti stikliniai lenkti vamzdeliai, kuriuose kondensavosi skystieji produktai. Skystieji produktai buvo surinkti į epindorfus. Mėgintuvėlis (su bandiniu ir be jo) bei epindorfas prieš bandymą ir po bandymo buvo pasverti 0,00001 g tikslumu. Bandymai su kontroliniais, biochemiškai neveiktais, bandiniais buvo atlikti po 3 kartus paklaidai nustatyti.

Termolizės produktų išėigos apskaičiuotos kaip gautų produktų ir pradinės medžiagos santykis, išreikšas procentais. Pirmiausiai nustatytos skystųjų ir kietųjų produktų masės, o dujų masė nustatyta iš masės balanso. Apskaičiuota didžiausia išėigos RSD vertė buvo: dujoms – 3,5 %, skystajam produktui – 2,8 % ir kietajam produktui – 4,3 %.

⁶ Atliko Gamtos tyrimų centro darbuotojai.

3. REZULTATAI

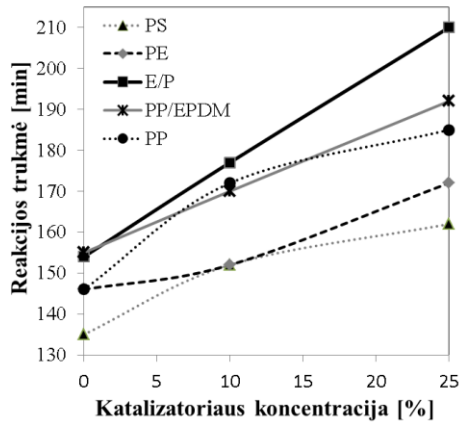
3.1. Katalizatoriaus NaceR™ įtakos poliolefinų termolizei nustatymas

Katalizinė ir nekatalizinė plastikų termolizė buvo atlikta PE, PP/EPDM, PP, PS, E/P žaliavoms, naudojant nejudančio sluoksniu reaktorių. Tyrimams naudotas balansinis kuro katalitinio krekingo katalizatorius NaceR™. Apie šio katalizatoriaus įtaką plastikų termolizės procesui kol kas nėra pakankamai duomenų, todėl buvo siekiama nustatyti jo tinkamumą poliolefinų termolizei. Nustatyta balansinio katalizatoriaus įtaka proceso parametrams ir susidariusių produktų išeigoms bei savybėms yra išsamiai aprašyta tolimesniuose poskyriuose. Tyrimuose naudojamos didelės (10 % ir 25 %) katalizatoriaus koncentracijos dėl greitos jo deaktyvacijos termolizės reakcijų metu.

3.1.1. Katalizatoriaus įtaka termolizės reakcijų temperatūrai ir trukmei bei skystojo produkto susidarymo / ištekėjimo temperatūrai

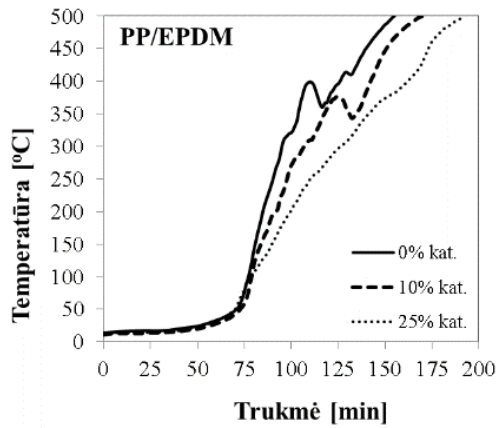
Registruojant įvairių plastikų termolizės proceso temperatūrą, laiką, produkto ištekėjimo pradžios temperatūrą buvo nustatyta katalizatoriaus koncentracijos įtaka šiems proceso parametrams. Termolizės reakcijų pradžios temperatūra ir skystojo produkto ištekėjimo iš sistemos temperatūra mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai, nes tokiu atveju mažėja ir reakcijų aktyvacijos energija. Reakcijų trukmė didėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui (žr. 3.1 pav.) dėl mažesnio katalizatoriaus šiluminio laidumo ir dėl termodinaminių reakcijos mišinio savybių. 3.2 paveiksle pavaizduota PE, PP/EPDM ir PS plastikų termolizės metu nustatyta reaktoriuje esančio reakcijos mišinio temperatūros priklausomybė nuo reakcijos trukmės. Kitų žaliavų (PP ir E/P) termolizės parametru kitimo pobūdis panašus į PP/EPDM. Ši temperatūros ir laiko priklausomybė rodo, kad beveik visų reakcijų temperatūra gali sumažėti 350–450 °C temperatūros intervale, nes tada antrinės endoterminės reakcijos absorbuoja energiją iš sistemos vykstant ciklizacijos ir aromatizacijos reakcijoms.

Išimtis yra 75 % PP/EPDM + 25 % kat., nes visos endoterminės reakcijos vyksta palaipsniui. Proceso temperatūros bei jos kitimo pobūdis PE+10 % katalizatoriaus ir PE termolizės procesams yra panašūs; jų temperatūrų kitimo intervalas yra 392–435 °C (žr. 3.2 b pav.). Tai įrodo, kad šių abiejų procesų katalitinio ir nekatalitinio skilimo reakcijos vyksta tuo pačiu metu, tačiau reakcijos, vykstančios pagal laisvųjų radikalų mechanizmą, yra pagrindinės termolizės reakcijos. 3.2 paveikslo c dalyje nedidelis temperatūros sumažėjimas yra užfiksuotas esant ~200 °C (PS termolizei), ~188 °C (PS +10 % kat. termolizei) ir ~157 °C (PS +25 % kat. termolizei) dėl depolimerizacijos reakcijų. Be to, šios temperatūros yra artimos skystojo produkto ištekėjimo temperatūroms (žr. 3.3 pav.). Hidrogenizacijos, vandenilio perdavos ir β-skilimo reakcijos lemia, kad PS katalitinio proceso metu skilimo metu temperatūra reaktoriuje sumažėja (Sadeghbeigi, 2000) ~45 °C. Tačiau PS nekatalizinės termolizės metu temperatūra yra pastovi ir 7 min. išbūna ~350 °C. Tai įrodo, kad minėtos reakcijos be katalizatoriaus vyksta lėčiau.

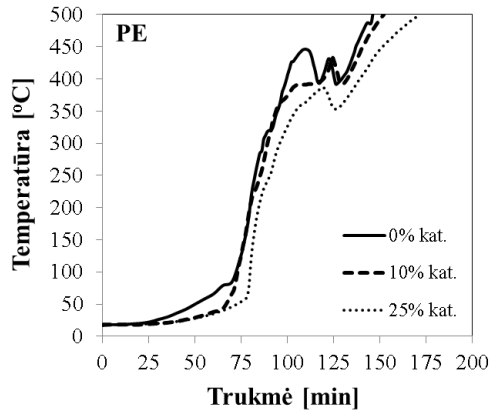


3.1 pav. Termolizės reakcijos trukmės, kol pasiekama 500 °C temperatūra, priklausomybė nuo katalizatoriaus kiekio

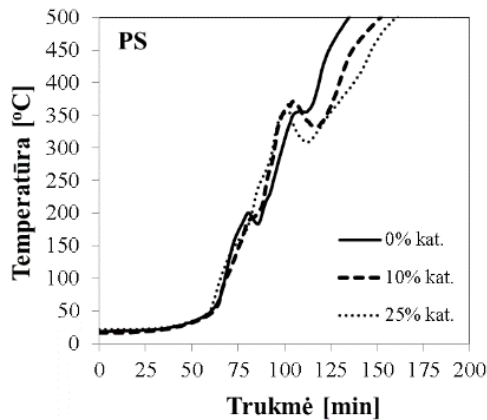
a.



b.

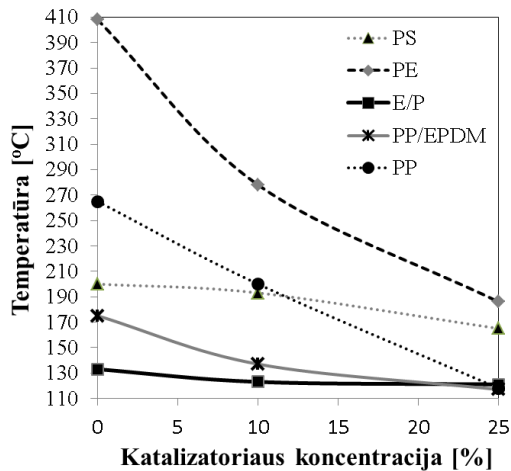


c.



3.2 pav. PP/EPDM (a), PE (b) ir PS (c) termolizės temperatūros reaktoriuje priklausomybė nuo proceso trukmės

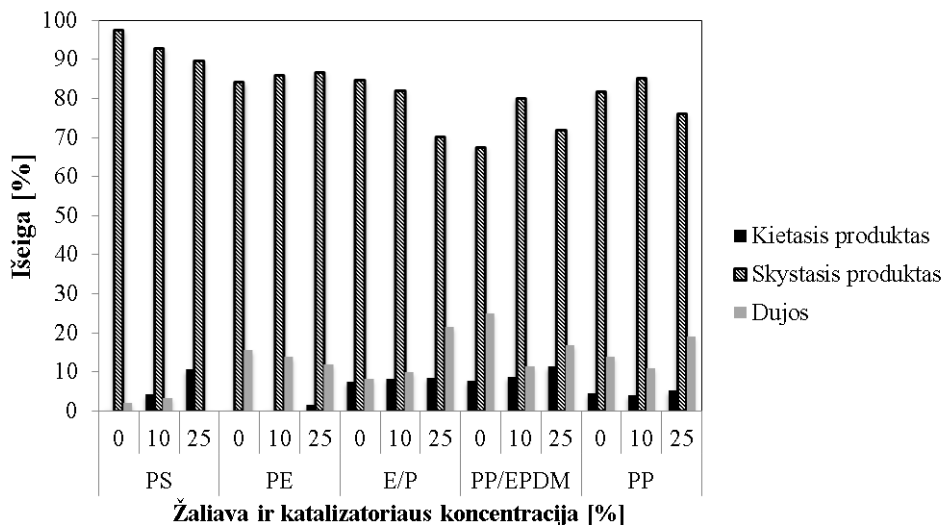
Skystojo produkto ištekėjimo temperatūros, kai pirmasis lašas skystojo produkto patenka į separatorių, pateiktos 3.3 paveiksle. Šių temperatūrų vertės mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišinyje, nes skilimo procesas prasideda žemesnėje temperatūroje.



3.3 pav. Skystojo produkto ištėkėjimo temperatūros priklausomybė nuo katalizatoriaus kiekio

3.1.2. Katalizatoriaus įtaka produktų išeigai

Nustatyta, kad kietosios būsenos produktų išeigos didėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui mišinyje (žr. 3.4 pav.), nes susidaro daugiau kokso. Tačiau PP ir PE mišinių su 10 % kat. termolizės kietųjų produktų išeigos yra mažesnės nei grynųjų žaliavų dėl nepakankamos kondensacijos ir per mažo kiekio vandenilio perdavos reakcijų, būtinų koksui susidaryti (Scheirs & Kaminsky, 2006).



3.4 pav. Katalizatoriaus ir plastiko prigimties įtaka termolizės produktų išeigai

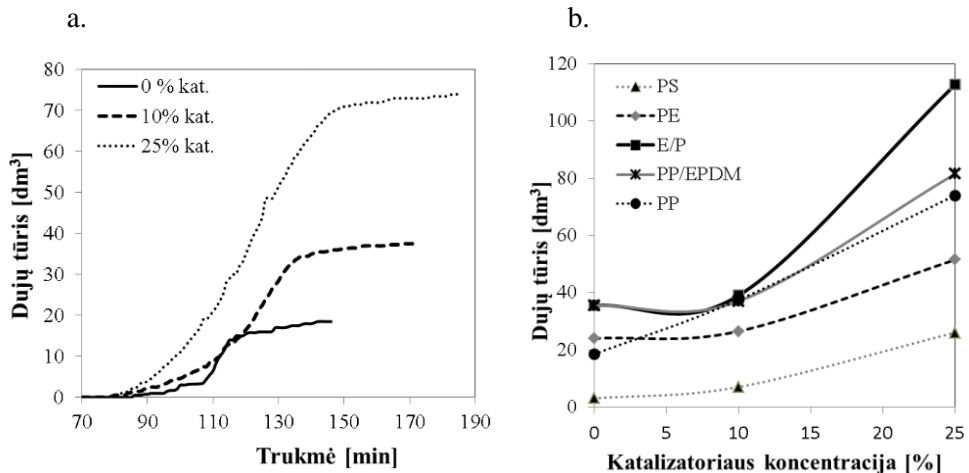
PS, E/P skystųjų termolizės produktų išeiga mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai, nes įvyksta daugkartinis antrinių produktų skilimas ir iš aromatinių reakcijos produktų susidaro koksas. Priešinga tendencija gaunama PE, PP/EPDM ir PP termolizės metu, nes reakcijų metu susidarę šakotos struktūros angliavandeniliai, kurių yra mažesnė virimo temperatūra, iš reakcijos zonos pasišalina lengviau. PP ir PP/EPDM mišinių su 25 % kat. skystųjų produktų išeiga gaunama mažesnė nei tikėtasi dėl produktų antrinių skilimo reakcijų. Kiekvienos frakcijos kiekis (masės %) nuo bendrojo skystojo produkto kiekio yra pateiktas 3.1 lentelėje. Didžiausia skystojo produkto masė tenka 1-ai ir 2-ai frakcijoms ir yra ~48 % (PP/EPDM nekatalizinės termolizės atveju), o likusi skystojo produkto dalis surenkama 3-ia ir 4-a frakcijomis.

3.1 lentelė. Žaliavos ir katalizatoriaus kiekio įtaka skystųjų produktų išeigai atskirose frakcijose

Žaliava	Katalizatoriaus koncentracija, %	Kiekvienos frakcijos kiekis (masės %) nuo bendro skystojo produkto kiekio			
		1	2	3	4
PE	0	43,19	39,21	17,60	0
	10	31,57	36,69	28,49	3,25
	25	33,03	31,37	30,11	5,49
PP	0	43,14	27,78	29,08	0
	10	27,38	27,85	28,81	15,96
	25	29,27	31,29	30,86	8,58
E/P	0	28,26	23,59	29,71	18,44
	10	24,48	28,46	26,75	20,31
	25	27,30	27,42	26,67	18,61
PP/EPDM	0	47,92	36,96	15,12	0,00
	10	30,62	35,14	29,36	4,88
	25	33,21	34,25	32,54	0
PS	0	30,44	31,27	30,77	7,52
	10	34,74	36,20	29,06	0,00
	25	33,58	33,89	30,88	1,65

Termolizės dujų išeiga (pagal masę) taipogi priklauso nuo katalizatoriaus koncentracijos ir pradinės žaliavos: PE, PP/EPDM, PP – dujų išeiga didėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui, o PS ir E/P – mažėja (žr. 3.5 pav.). Dujų išeigos sumažėjimas yra sietinas su produktų kondensacija ir kokso susidarymu, o padidėjimas – su daugkartiniu antrinių produktų skilimu proceso metu. Dujų tūris turi tendenciją didėti didėjant katalizatoriaus koncentracijai, vykdant visų žaliavų termolizę (žr. 3.5 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, jog susiformuoja mažesnės molekulinės masės junginiai, kai trumpi aromatinių angliavandenilių pakaitai lengvai atskeliami nuo aromatinio žiedo dėl naudojamo katalizatoriaus stiprių rūgštinių savybių ir

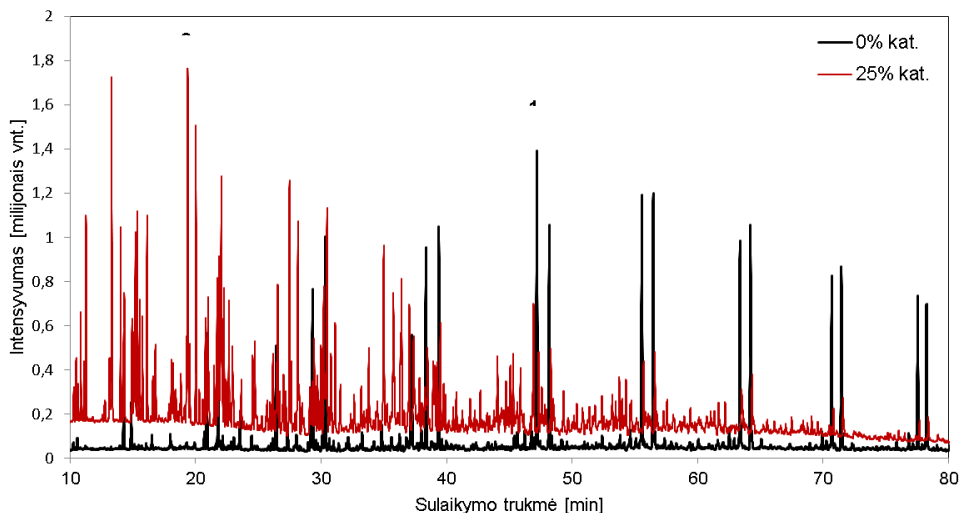
didelio poringumo (López, et al., 2011). PP termolizės dujų tūrio kitimas reakcijos metu yra pateiktas 11 paveiksle, a dalyje. Nekatalizinio proceso metu gaunama didžiausia dujų išeiga per trumpiausią laiką, o šis laikas didėja didėjant katalizatoriaus kiekiui mišinyje (žr. 3.5b pav.). Todėl galima teigti, kad naudotame eksperimentiniame reaktoriuje ir kondensavimo įrangoje termokatalizinio proceso valdymas yra lengvesnis, palyginti su nekataliziniu procesu, nes jo metu termolizės dujos pradeda skirtis anksčiau ir tai vyksta tolygiau.



3.5 pav. Dujų tūrio priklausomybė nuo reakcijos trukmės PP katalizinės ir nekatalizinės termolizės metu (a) ir katalizatoriaus koncentracijos (b)

3.1.3. Skystųjų produktų chromatografinės analizės tyrimai

PE termolizė. 3.6 paveiksle pateiktos skystųjų produktų, gautų PE nekatalizinės bei katalizinės termolizės metu, pirmųjų frakcijų suminės jonų chromatogramos. Iš chromatogramų matyti, kad susidariusių junginių yra labai daug, tačiau katalizinio proceso metu jų susidaro daugiau nei nekatalizinio.



3.6 pav. PE termolizės *be* ir *su* 25 % konc. NaceR™ FCC katalizatoriaus skystųjų produktų pirmųjų frakcijų chromatogramos

Nekatalizinės termolizės metu visose PE skystųjų produktų frakcijose nesočiųjų junginių koncentracija kinta ~55–58 % (žr. 3.2 lent.). Tarp sočiųjų ir nesočiųjų angliavandenilių vyrauja linijinės struktūros dariniai, kurių kiekis kiekvienoje frakcijoje mažėja nuo ~40 iki ~35 % (sotiesiems angliavandeniliams), o nesočiųjų angliavandenilių kiekio ribos yra 45,5–46,6 %. Bendras šakotos struktūros angliavandenilių kiekis vykstant reakcijai didėja ir yra iki ~7,5 %. Aromatinių junginių daugiausia susidaro reakcijos pradžioje (~3 %), o paskutinėje frakcijoje jų yra tik 1 %. Ciklinių nesočiųjų junginių daugiausia išsiskiria reakcijos pradžioje ir pabaigoje (po ~6 %), o sočiųjų ciklinių angliavandenilių koncentracija didžiausia 2-oje ir 3-oje frakcijose ir ji siekia 4,2 %. Pagrindiniai produktai termolizės metu pirmojoje frakcijoje yra dariniai, turintys nuo 7 iki 15 anglies atomų (C7–C15), o 2-je ir 3-ioje frakcijose nuolat didėja C7–C9 darinių koncentracija ir mažėja C10–C15 junginių kiekis. Kadangi termolizės metu C–C ryšiai skyla atsitiktinėse vietose (kai reakcijos vyksta pagal radikalinį skilimo mechanizmą), todėl daugiausiai susidaro linijinės struktūros produktų. Reakcijos produktams ilgiau išbuvus reaktoriuje, jie gali izomerizuotis, todėl ir padidėja šakotos struktūros darinių (nuo 2-os frakcijos). Esant aukštai temperatūrai, dėl radikalų susijungimo termolizės proceso metu susidaro cikliniai ir šakoti angliavandeniliai. Aromatiniai junginiai susidaro tik esant pakankamai didelei temperatūrai, dėl kurios įvyksta antrinio skilimo reakcijos. Kadangi termolizės eksperimento metu temperatūra yra nevienoda, todėl ir tam tikros struktūros produktų kiekis nėra tolygiai kintantis reakcijos metu. Aukštesnėje temperatūroje gali lengviau vykti ciklizacijos, aromatizacijos ir izomerizacijos reakcijos, nes jos yra endoterminės ir absorbuoja energiją, todėl temperatūra sumažėja. Kai sistemoje sumažėja temperatūra, tada ir minėtos reakcijos vyksta lėčiau.

Reakcijos mišinyje dalyvaujant katalizatoriui, gerokai padidėja aromatinių, šakotos struktūros darinių bei sumažėja ciklinių darinių kiekiai. Naudojant 10 % katalizatoriaus, ciklinių darinių kiekis kiekvienoje frakcijoje yra ~1,5 %, o su 25 % katalizatoriaus – 1,3–4,2%. Aromatinių junginių kiekis yra didžiausias reakcijos pabaigoje, tik esant 25 % katalizatoriaus koncentracijai, nes aromatizacijos reakcijos vyksta mažiausiose katalizatoriaus porose, iš kurių produktai pasišalina vėliausiai. Bendras gaunamų linijinių junginių kiekis kinta ~18–27 %, nepriklausomai nuo katalizatoriaus koncentracijos. Nesočiųjų junginių kiekis taip pat šiek tiek padidėja naudojant katalizatorių, todėl šios žaliavos termolizei katalizatoriaus rūgštingumas yra tinkamas (Scheirs & Kaminsky, 2006).

Atliekant katalizinę termolizę, skystuosiuose termolizės produktuose vyrauja C7–C12 eilės dariniai, nes jų dydis atitinka katalizatoriaus porų dydį ir formą. Grandininių reakcijų nutrūkimo metu gali susidaryti ir didesnės molekulinės masės dariniai, todėl reakcijos produktuose yra nustatoma ir aukštesnių (C16–C20) eilės angliavandenilių, kurių kiekis yra iki 1 % (kataliziniam procesui) ir iki 3,4 % (nekataliziniam procesui). Nekatalizinės termolizės atveju aukštesnės eilės angliavandenilių daugiausia randama pirmojoje frakcijoje, o produktams ilgiau išbuvus reakcijos zonoje, jie suskyla ir jų koncentracija būna mažesnė. Katalizinės termolizės atveju, aukštesnės eilės angliavandeniliai (C16–C20) randami pirmose frakcijose dėl to, kad jie, per itin trumpą buvimo laiką reakcijos zonoje, negali greitai suskilti į mažesnes molekules. Tolimesnėse frakcijose C16–C20 eilės darinių atsiranda dėl polimerizacijos reakcijų.

3.2 lentelė. PE skystųjų termolizės produktų sudėties priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai										
		1 frakcija					2 frakcija					
		C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	C16-C20	C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	C16-C20	
0	Iš viso	2,75	34,84	38,30	20,71	3,39	5,13	40,44	32,55	19,41	2,46	
	Sotieji HC	Šakoti	0	0,51	0,21	0	0	0	0,14	0	4,50	0
		Linijiniai	0,98	11,55	14,88	10,07	2,26	1,68	14,64	10,23	8,08	1,53
		Cikliniai	0,34	1,20	0,22	0,05	0	0,65	3,60	0	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	0	2,41	0,62	0,00	0	0	1,89	0,94	0	0
		Linijiniai	1,21	10,59	22,37	10,22	1,14	2,35	15,08	21,37	6,83	0,93
		Cikliniai	0,21	5,48	0,00	0,38	0	0,45	2,86	0	0	0
Aromatiniai		0	3,09	0	0	0	0	2,23	0	0	0	
10	Iš viso	9,51	60,06	27,95	2,07	0,41	10,13	72,93	15,95	0,86	0,13	
	Sotieji HC	Šakoti	1,95	16,35	12,55	1,78	0,02	2,00	18,91	7,32	0,40	0
		Linijiniai	0,58	2,35	0,86	0,04	0,13	0,60	2,66	1,03	0,46	0,13
		Cikliniai	0,49	1,63	0,24	0	0	0,26	0,80	0	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	3,45	14,20	5,26	0	0	4,41	21,97	3,31	0	0
		Linijiniai	2,29	12,49	4,79	0,25	0	2,57	19,74	2,46	0	0
		Cikliniai	0,23	0,75	0,75	0	0	0,29	1,04	0	0	0
		Aromatiniai	0,51	12,25	3,50	0	0	0	7,80	1,83	0	0
Kiti junginiai	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0		
25	Iš viso	16,27	60,84	21,01	1,83	0,06	8,67	63,78	24,07	3,25	0,23	
	Sotieji HC	Šakoti	3,89	17,59	8,22	0,94	0	1,92	16,33	9,64	1,83	0,09
		Linijiniai	0,96	2,48	1,75	0,37	0,06	0,42	2,29	2,22	0,83	0,14
		Cikliniai	0,46	1,20	0,47	0	0	1,16	0,56	0,21	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	6,15	14,31	3,79	0	0	2,53	14,98	3,27	0	0
		Linijiniai	3,72	11,93	4,19	0,51	0	2,38	15,44	5,11	0,59	0
		Cikliniai	0,48	2,61	0,08	0	0	0,25	3,26	0,51	0	0
Aromatiniai		0,59	10,72	2,51	0	0	0	10,92	3,10	0	0	

3.2 lentelės tęsinys

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai										
		3 frakcija					4 frakcija					
		C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	C16-C20	C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	C16-C20	
0	Iš viso	8,61	45,04	36,44	8,56	0	-	-	-	-	-	
	Sotieji HC	Šakoti	0	0,28	4,34	0	0	-	-	-	-	
		Linijiniai	2,35	15,69	10,61	4,96	0	-	-	-	-	
		Cikliniai	0,96	2,96	0,31	0	0	-	-	-	-	
	Nesotieji HC	Šakoti	0,36	2,25	0,37	0	0	-	-	-	-	
		Linijiniai	3,52	17,53	20,81	3,60	0	-	-	-	-	
		Cikliniai	1,42	5,30	0	0	0	-	-	-	-	
Aromatiniai		0	1,03	0	0	0	-	-	-	-		
10	Iš viso	10,64	63,31	21,76	4,03	0,26	27,65	67,73	4,62	0	0	
	Sotieji HC	Šakoti	1,82	15,71	6,58	1,97	0,11	5,00	16,89	1,57	0	0
		Linijiniai	0,86	2,97	3,75	1,87	0,15	1,90	2,62	1,04	0	0
		Cikliniai	0,45	0,77	0	0	0	2,45	1,40	0	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	4,64	20,30	3,66	0	0	11,42	23,44	0,57	0	0
		Linijiniai	2,54	13,39	4,33	0,18	0	6,23	15,37	1,12	0	0
		Cikliniai	0,32	1,28	0	0	0	0,66	0,79	0	0	0
Aromatiniai		0	8,88	3,45	0	0	0	7,22	0,32	0	0	
25	Iš viso	18,07	67,02	14,42	0,49	0	3,97	52,33	37,77	4,91	1,02	
	Sotieji HC	Šakoti	3,66	14,85	5,64	0,37	0	0,94	13,89	14,81	3,77	0,62
		Linijiniai	0,97	2,01	0,77	0,08	0	0,19	1,19	2,57	0,58	0,36
		Cikliniai	0,38	1,61	0	0	0	0,45	0,98	0	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	8,22	23,94	2,79	0	0	1,23	8,10	4,87	0	0
		Linijiniai	4,36	14,47	2,94	0,04	0	1,05	8,41	3,44	0,56	0,27
		Cikliniai	0,47	1,51	0,18	0	0	0,11	1,02	0,20	0	0
		Aromatiniai	0	8,65	2,10	0	0	0	18,42	11,87	0	0
Kiti junginiai	0	0	0	0	0	0	0,31	0	0	0		

PP/EPDM termolizė. PP/EPDM nekatalizinės termolizės metu visose frakcijose nesočiųjų junginių kiekis yra 78,0–88,5 %, kurie mažėja reakcijos metu (žr.3.3 lent.). Tarp sočiųjų ir nesočiųjų angliavandenilių vyrauja šakotos struktūros dariniai, kurių kiekis kiekvienoje frakcijoje didėja nuo ~5 iki ~11 % (sotiesiems angliavandeniliams), o nesočiųjų angliavandenilių kiekis yra 65,0–72,6 %. Bendras linijinės struktūros angliavandenilių kiekis vykstant reakcijai didėja nuo 5,0 iki 10,5 %. Aromatinių darinių daugiausia susidaro reakcijos pradžioje (~17 %), o kitose frakcijose jų kiekis yra 1,5–2,7 %. Ciklinių angliavandenilių kiekis didėja nuo 5,2 iki 8,5 %, tarp kurių daugiausia randama sočiųjų junginių. Pagrindiniai produktai pirolizės metu pirmojoje ir antrojoje frakcijoje yra C7–C9 dariniai (>70 %), o kitose frakcijose padidėja C7–C9 ir C10–C12 darinių koncentracijos, kurios yra panašios (atitinkamai ~45 % ir ~49 %).

3.3 lentelė. PP/EPDM skystųjų termolizės produktų sudėties priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai									
		1 frakcija					2 frakcija				
		C5-6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	C16-C20	C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	
0	Iš viso	4,27	70,41	24,28	0,95	0,09	14,30	71,66	13,40	0,65	
	Sotieji HC	Šakoti	0,32	2,43	2,24	0	0	1,61	7,70	1,48	0
		Linijiniai	0,63	0,94	0,16	0	0	3,05	1,33	1,09	0
		Cikliniai	0	3,03	1,18	0,19	0	0,40	3,75	0	0,21
	Nesotieji HC	Šakoti	2,45	45,72	18,93	0	0	8,61	54,21	9,75	0,07
		Linijiniai	0	1,19	1,77	0,34	0	0,48	2,22	1,07	0,08
		Cikliniai	0	0,72	0	0	0,09	0,14	0,86	0	0
		Aromatiniai	0,87	16,39	0	0,09	0	0	1,58	0	0
	Kiti junginiai	0	0	0	0,33	0	0	0	0	0,29	
	10	Iš viso	12,84	76,12	11,04	0	0	4,49	62,16	33,35	0
Sotieji HC		Šakoti	1,62	10,99	2,82	0	0	0,37	5,79	5,08	0
		Linijiniai	1,05	1,04	0,32	0	0	0,31	1,14	1,11	0
		Cikliniai	0,73	0,58	0,26	0	0	0,34	0	0,81	0
Nesotieji HC		Šakoti	7,37	43,82	5,06	0	0	2,62	38,19	14,99	0
		Linijiniai	1,88	8,70	2,16	0	0	0,77	10,13	9,54	0
		Cikliniai	0,20	0,42	0	0	0	0,08	0,29	0,10	0
		Aromatiniai	0	10,50	0,42	0	0	0	6,62	1,73	0
Kiti junginiai		0	0,08	0	0	0	0	0	0	0	
25		Iš viso	17,22	63,75	18,70	0,32	0	20,43	64,20	15,37	0
	Sotieji HC	Šakoti	2,91	12,99	6,01	0,17	0	3,99	16,50	7,27	0
		Linijiniai	1,03	0,78	0,36	0,07	0	1,15	0,81	0,96	0
		Cikliniai	0,87	1,97	1,14	0,05	0	1,35	0,61	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	9,00	31,98	7,85	0	0	9,63	24,61	2,88	0
		Linijiniai	3,14	6,23	1,90	0	0	4,04	9,16	2,08	0
		Cikliniai	0,27	1,25	0	0	0	0,27	0,24	0	0
		Aromatiniai	0	8,22	1,43	0	0	0	12,27	2,17	0
	Kiti junginiai	0	0,32	0	0,03	0	0	0	0	0	

3.3 lentelės tęsinys

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai								
		3 frakcija				4 frakcija				
		C5–C6	C7–C9	C10–C12	C13–C15	C16–C20	C5–C6	C7–C9	C10–C12	
0	Iš viso	2,67	48,94	45,25	0,48	2,66	-	-	-	
	Sotieji HC	Šakoti	0,30	6,43	4,42	0	0,12	-	-	-
		Linijiniai	0,44	1,01	1,13	0,18	0,21	-	-	-
		Cikliniai	0	1,58	4,21	0	0,52	-	-	-
	Nesotieji HC	Šakoti	1,93	33,38	30,02	0	0	-	-	-
		Linijiniai	0	1,76	5,26	0,24	0,40	-	-	-
		Cikliniai	0	2,15	0	0	0	-	-	-
		Aromatiniai	0	2,64	0	0,06	0	-	-	-
	Kiti junginiai	0	0	0,22	0	1,41	-	-	-	
	10	Iš viso	26,53	66,86	6,61	0	0	13,96	67,03	19,02
Sotieji HC		Šakoti	1,45	7,42	0,66	0	0	1,93	8,75	2,75
		Linijiniai	1,17	0,87	0,11	0	0	0,14	0,74	0,25
		Cikliniai	1,35	0,87	0	0	0	0,82	0	0
Nesotieji HC		Šakoti	16,60	40,82	3,04	0	0	7,67	30,72	6,24
		Linijiniai	5,44	11,62	2,58	0	0	3,11	11,79	7,20
		Cikliniai	0,52	0,51	0	0	0	0,29	1,42	0,29
		Aromatiniai	0	4,74	0,22	0	0	0	13,61	2,29
25		Iš viso	15,24	69,82	14,94	0	0	-	-	-
		Sotieji HC	Šakoti	2,94	17,61	7,79	0	0	-	-
	Linijiniai		0,70	0,75	0,90	0	0	-	-	-
	Cikliniai		0,50	0,41	0	0	0	-	-	-
	Nesotieji HC	Šakoti	7,26	22,85	2,12	0	0	-	-	-
		Linijiniai	2,55	10,09	1,08	0	0	-	-	-
		Cikliniai	0,26	0,35	0	0	0	-	-	-
		Aromatiniai	1,03	17,76	3,05	0	0	-	-	-

Vykdamas katalizinę termolizę, pagrindiniai gaunami produktai yra C7–C9 eilės angliavandeniliai (žr. 3.3 lent.). Katalizatorius taip pat pakeičia nesočiųjų ir sočiųjų junginių kiekį frakcijose. Esant 10 % katalizatoriaus mišinyje, didžiausia sočiųjų angliavandenilių koncentracija randama pirmojoje frakcijoje (~19 %), o tolimesnėse frakcijose jų kiekis yra 13,9–15,4 %. Naudojant 25 % konc. katalizatoriaus, sočiųjų angliavandenilių kiekis kinta ~28–33 % ribose. Nepriklausomai nuo to ar reakcijoje naudojamas katalizatorius, ar ne, šakotos struktūros darinių kiekis visose skystųjų produktų frakcijose yra 65–70 %, nes pradinė medžiaga yra šakotos struktūros.

Tačiau linijinių darinių išėiga yra didesnė tik reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui ir priklauso nuo katalizatoriaus koncentracijos. Reakcijos pradžioje (1 frakcija) linijinių darinių kiekis yra panašus (~13–15 %), kai katalizatoriaus koncentracija yra 10 % ir 25 %, tačiau vykstant toliau termolizės reakcijoms su 10 % katalizatoriaus, linijinių darinių išėiga yra ~20 %. Naudojant mažesnį kiekį katalizatoriaus ir esant reakcijos temperatūrai artimai nekatalizinio proceso temperatūrai, reakcijos gali vykti ir pagal radikalinį skilimo mechanizmą, todėl 3-oje frakcijoje, mišinyje su 10 % kat. gaunama C5–C6 eilės darinių ~26,5 %. Naudojant 25 % konc. katalizatoriaus, šių darinių kiekis svyruoja tarp ~ 15–20 % dėl antrinių skilimo reakcijų.

Aromatinių junginių kiekis didėja reakcijos metu skystojo produkto kiekvienoje frakcijoje tik naudojant pakankamai didelį katalizatoriaus kiekį (25 %), nes reakcijos pradžioje didžiausiai daliai EPDM suskilti yra per maža temperatūra, o pradinės žaliavos skilimas vyksta palaipsniui. Taip pat, kylant temperatūrai reaktoriuje, PP skilimo produktai dalyvauja aromatizacijos reakcijose; dalis produktų yra sulaikoma katalizatoriaus mažiausiose porose, kuriose daugiausiai vyksta aromatizacijos reakcijos, o šie produktai iš reakcijos zonos ir paties reaktoriaus pasišalina vėliausiai (kartu su paskutinėmis frakcijomis), todėl ir aromatinių junginių susidarymas didžiausias yra ne reakcijos pradžioje (kaip nekatalizinės termolizės atveju), o reakcijos pabaigoje.

Bendras ciklinių angliavandenilių kiekis, naudojant katalizatorių, gaunamas mažesnis. Esant didesnei katalizatoriaus koncentracijai (25 %), ciklinių darinių kiekis mažėja reakcijos metu kiekvienoje frakcijoje, nes iš ciklinių darinių lengviau susidaro aromatiniai junginiai, o iš pastarųjų koksas. Tačiau naudojant 10 % katalizatoriaus, iš pradžių šių junginių mažėja, o nuo 3 frakcijos jų pradeda daugėti, nes padidėja katalizatoriaus ir nesuskilusios žaliavos santykis, todėl gali sparčiau vykti ir ciklizacijos reakcijos.

Naudojant katalizatorių bei didinant jo kiekį, gaunamas mažesnis kiekis nesočiųjų bei šakotos struktūros darinių, todėl galima teigti, kad šios žaliavos termolizei naudojamo katalizatorius rūgštingumas yra per mažas (katalizatorius turėtų pasižymėti didesniu Al/Si santykiu).

PP termolizė. Nekatalizinės PP termolizės metu visose frakcijose nesočiųjų junginių kiekis kinta ~76,5–82 % (žr. 3.4 lent.) ir mažėja reakcijos metu. Tarp sočiųjų ir nesočiųjų angliavandenilių vyrauja šakotos struktūros dariniai (dėl pradinės žaliavos cheminės sandaros), kurių kiekis yra 8,7–9,9 % (sotiesiems angliavandeniliams), o nesočiųjų angliavandenilių kiekis mažėja nuo 79,5 iki 62,3 %. Sočiųjų ir nesočiųjų linijinės struktūros darinių kiekis kiekvienoje frakcijoje yra panašus ir jų koncentracija vykstant reakcijai didėja, o jų bendras kiekis kinta nuo ~4,5 % iki 19,5 % dėl izomerizacijos reakcijų, vykstančių aukštesnėje temperatūroje. Ciklinių angliavandenilių kiekis didėja nuo ~7 iki ~10 %, tarp kurių daugiausiai nustatoma sočiųjų junginių. Aromatinių junginių PP termolizės metu nesusidaro, o pagrindiniai susidarę produktai yra C7–C9 dariniai (>69 %), kurių kiekis truputį mažėja reakcijos metu, todėl padidėja C5–C6 ir C10–C12 darinių. Iš pastarųjų darinių daugiausia yra propileno dimerų ir trimerų. Skylant C7 ir

aukštesnės eilės angliavandeniliams, gali susidaryti daugiau C5–C6 eilės darinių, o dėl radikalų susijungimo gali didėti aukštesnės eilės darinių (C10–C12).

3.4 lentelė. PP skystųjų termolizės produktų sudėties priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai								
		1 frakcija				2 frakcija				
		C5–C6	C7–C9	C10–C12	C13–C15	C5–C6	C7–C9	C10–C12	C13–C15	
0	Iš viso	3,96	73,73	22,32	0	5,79	72,38	21,83	0	
	Sotieji HC	Šakoti	0,29	5,24	3,17	0	0,50	6,27	3,12	0
		Linijiniai	0,70	1,31	0,45	0	0,94	2,52	0,99	0
		Cikliniai	0	6,68	0,25	0	0	6,87	1,83	0
	Nesotieji HC	Šakoti	2,96	58,88	17,65	0	4,21	52,52	13,36	0
		Linijiniai	0	1,27	0,80	0	0,14	2,86	2,52	0
		Cikliniai	0	0,34	0	0	0	1,33	0	0
Aromatiniai		0	0	0	0	0	0	0	0	
10	Iš viso	25,64	66,23	8,12	0	20,76	57,32	20,36	1,56	
	Sotieji HC	Šakoti	4,29	13,08	3,38	0	2,49	8,76	5,00	0,13
		Linijiniai	1,05	0,89	0,10	0	0,44	0,45	0,72	0,15
		Cikliniai	2,27	1,23	0,55	0	1,12	1,56	0,53	0
		Šakoti	12,90	37,89	2,96	0	13,11	35,83	8,96	0,65
	Nesotieji HC	Linijiniai	4,77	7,79	0,93	0	3,30	5,03	3,76	0
		Cikliniai	0,36	1,49	0,09	0	0,29	1,62	0,19	0,16
		Aromatiniai	0	3,85	0,12	0	0	4,06	1,20	0,39
	Kiti junginiai	0	0	0	0	0	0	0	0,08	
25	Iš viso	6,86	68,76	23,88	0,50	27,16	67,81	5,04	0	
	Sotieji HC	Šakoti	1,47	15,67	10,59	0,06	6,02	17,32	2,86	0
		Linijiniai	0,28	0,77	1,48	0,20	0,85	0,66	0	0
		Cikliniai	0,70	0,22	0,26	0	2,64	0,30	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	3,14	29,73	6,34	0,24	12,79	33,28	1,80	0
		Linijiniai	1,17	8,76	1,91	0	4,51	5,64	0	0
		Cikliniai	0,10	3,33	0,75	0	0,36	2,18	0,23	0
		Aromatiniai	0	10,27	2,55	0	0	8,43	0,15	0

3.4 lentelės tęsinys

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai								
		3 frakcija				4 frakcija				
		C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	
0	Iš viso	19,87	69,48	10,52	0,13	-	-	-	-	
	Sotieji HC	Šakoti	1,38	5,46	1,96	0	-	-	-	-
		Linijiniai	3,74	4,31	0,83	0	-	-	-	-
		Cikliniai	0,71	4,62	0,54	0	-	-	-	-
	Nesotieji HC	Šakoti	12,43	45,01	4,81	0	-	-	-	-
		Linijiniai	1,11	7,06	2,38	0,13	-	-	-	-
		Cikliniai	0,50	3,01	0	0	-	-	-	-
		Aromatiniai	0	0	0	0	-	-	-	-
10	Iš viso	21,41	66,10	12,48	0	35,64	62,71	1,42	0,23	
	Sotieji HC	Šakoti	2,30	9,08	3,04	0	4,91	13,10	0,94	0
		Linijiniai	0,63	0,71	0,09	0	0,93	0,15	0	0
		Cikliniai	1,81	0,55	0,25	0	8,52	0,28	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	12,08	42,61	5,84	0	13,48	32,34	0,48	0,23
		Linijiniai	4,23	8,04	2,72	0	7,21	8,53	0	0
		Cikliniai	0,36	1,85	0	0	0,59	2,78	0	0
		Aromatiniai	0	3,13	0,26	0	0	5,54	0	0
Kiti junginiai	0	0,03	0,28	0	0	0	0	0	0	
25	Iš viso	5,22	74,09	18,34	2,34	8,62	64,32	26,97	0,09	
	Sotieji HC	Šakoti	0,87	12,09	7,08	0,87	2,06	15,92	10,41	0,09
		Linijiniai	0	0,96	0,35	0	0,31	0,68	1,25	0
		Cikliniai	0,69	2,03	0	0	0,89	0,58	0,05	0
	Nesotieji HC	Šakoti	2,80	34,66	4,76	1,03	3,00	19,14	4,32	0
		Linijiniai	0,86	11,50	3,06	0,44	2,21	7,72	2,78	0
		Cikliniai	0	2,74	0,69	0	0,15	1,46	1,23	0
		Aromatiniai	0	10,11	2,40	0	0	18,82	6,93	0

Katalizinės PP termolizės metu pagrindiniai gaunami produktai yra C7–C9 eilės angliavandeniliai. Pirmosiose frakcijose nesočiųjų junginių koncentracija mažėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui. Tolimesnėse frakcijose ši tendencija galioja tik katalizinei termolizei. Grynojo PP nesočiųjų junginių kiekis nuo 2 frakcijos yra šiek tiek mažesnis nei 90 % PP+10 % kat. mišinyje, nes reakcijos gali vykti ne tik pagal joninį skilimo mechanizmą, bet ir pagal radikalinį, todėl mišiniai su 10 % kat. gali iškreipti tam tikras tendencijas. Abiems PP ir katalizatoriaus mišiniams bendras nesočiųjų angliavandenilių, kaip ir aromatinių junginių, kiekio kitimas neturi vienodos tendencijos. Tai gali būti temperatūros staigaus sumažėjimo reakcijos metu įtaka, nes aromatizacijos / ciklizacijos / izomerizacijos reakcijoms yra reikalingas palyginti didelis energijos kiekis. Vykstant šioms endoterminėms reakcijoms, temperatūra reaktoriuje sumažėja, todėl reakcijų greitis sumažėja, kaip ir jų produktų koncentracijos reakcijos mišinyje. Nepriklausomai nuo katalizatoriaus kiekio, linijinės struktūros darinių susidaro iki ~16 %.

Naudojant katalizatorių bei didinant jo kiekį, gaunama mažiau nesočiųjų bei šakotos struktūros darinių, todėl, kaip ir PP/EPDM atveju, šios žaliavos termolizei naudojamas katalizatorius yra per silpnai rūgštinis. Kadangi pradinė žaliava yra sudaryta iš šakotos struktūros molekulių, tai ir tarp katalizinės termolizės produktų vyrauja šakoti angliavandeniliai. Aromatinių junginių kiekis kiekvienoje frakcijoje didėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai, o aromatinių junginių koncentracija didžiausia reakcijų pabaigoje.

E/P termolizė. E/P nekatalitinės termolizės metu visose frakcijose vyrauja C7–C9 eilės angliavandeniliai (žr.3.5 lent.). Bendras nesočiųjų junginių kiekis frakcijose yra ~71–86 %, kurių mažiausias kiekis susidaro reakcijos pabaigoje (paskutinėje frakcijoje). Tarp nesočiųjų angliavandenilių vyrauja šakotos struktūros dariniai (~64,6–81 %), o bendras gaunamas linijinės struktūros angliavandenilių kiekis yra iki ~6 %, nes pradinė žaliava yra etileno ir propileno kopolimeras, kuriame yra ir tam tikras kiekis linijinės struktūros fragmentų. Aromatinių darinių randama tik reakcijos pradžioje (~0,36 %) ir pabaigoje (0,3 %). Pagrindiniai gauti produktai yra C9 ir C12 dariniai. Reakcijos metu pagrindinis susidaręs junginys yra 2,4-dimetil-1-heptenas, kurio koncentracija kinta nuo ~50 % (1-oje frakcijoje) iki ~40 % (4-oje frakcijoje), nes vykstant antrinėms skilimo reakcijoms iš minėto junginio susidaro kiti produktai.

3.5 lentelė. E/P skystųjų termolizės produktų sudėties priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai							
		1 frakcija			2 frakcija				
		C5-C6	C7-C9	C10-C12	C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	
0	Iš viso	13,76	74,93	11,31	13,53	69,55	16,92	0	
	Sotieji HC	Šakoti	1,11	4,15	1,43	1,03	3,46	1,69	0
		Linijiniai	3,53	0,45	0	3,60	0,51	0	0
		Cikliniai	0,17	3,20	0,55	0,09	2,09	1,20	0
	Nesotieji HC	Šakoti	8,39	64,63	8,77	8,51	59,62	13,70	0
		Linijiniai	0,51	1,11	0,40	0,30	0,44	0,33	0
		Cikliniai	0,05	1,13	0,16	0	3,43	0	0
Aromatiniai		0	0,26	0	0	0	0	0	
10	Iš viso	15,46	73,77	10,77	22,70	66,69	10,61	0	
	Sotieji HC	Šakoti	2,15	11,48	3,40	3,26	11,20	2,61	0
		Linijiniai	0,88	1,05	0,25	0,62	0,52	0,57	0
		Cikliniai	0,54	0,06	0	1,08	0,72	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	9,51	47,70	4,06	10,73	42,67	4,50	0
		Linijiniai	2,17	8,49	2,58	6,72	7,45	2,30	0
		Cikliniai	0,20	0,56	0	0,29	0,21	0	0
Aromatiniai		0	4,36	0,48	0	3,91	0,62	0	
Kiti junginiai	0	0,07	0	0	0	0	0		
25	Iš viso	31,09	66,50	2,41	1,33	57,19	40,85	0,63	
	Sotieji HC	Šakoti	6,65	16,38	1,52	0,26	15,46	16,54	0,50
		Linijiniai	0,55	0,40	0,12	0	0,51	1,36	0,13
		Cikliniai	0,43	0,75	0,06	0,03	0,57	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	17,32	38,19	0,49	0,83	18,73	7,77	0
		Linijiniai	5,75	5,93	0,08	0,21	5,96	6,14	0
		Cikliniai	0,38	0,68	0	0	0	0	0
Aromatiniai		0	4,16	0,14	0	15,96	9,03	0	

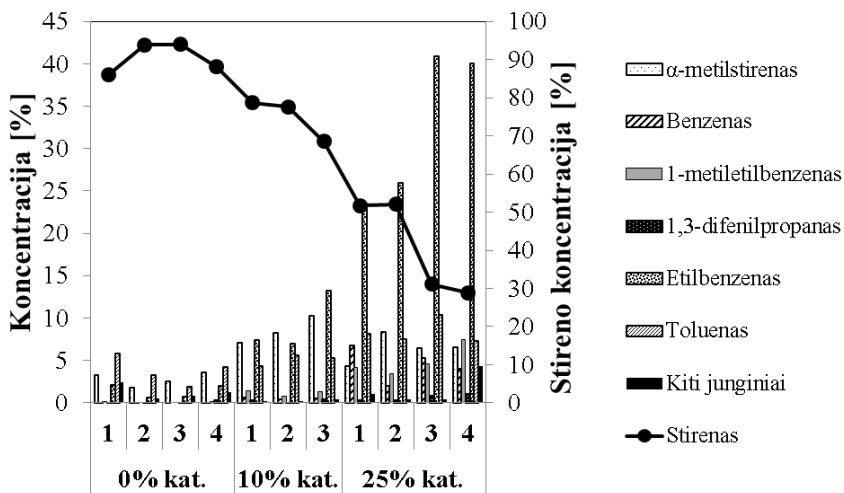
3.5 lentelės tęsinys

Kat. konc., %	Struktūra	Anglies atomų skaičius produktuose kiekvienai frakcijai								
		3 frakcija				4 frakcija				
		C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	C5-C6	C7-C9	C10-C12	C13-C15	
0	Iš viso	2,55	63,82	32,47	1,15	20,33	67,19	12,49	0	
	Sotieji HC	Šakoti	0,22	2,51	2,60	0	0,02	3,58	1,28	0
		Linijiniai	0,21	0,35	0	0	3,14	0,17	0	0
		Cikliniai	0	4,55	4,07	0	0,39	3,91	0,97	0
	Nesotieji HC	Šakoti	2,12	53,89	23,16	0	0,37	55,38	8,90	0
		Linijiniai	0	0,49	1,99	0,52	0,98	1,44	1,07	0
		Cikliniai	0	2,03	0	0	0	2,40	0,27	0
		Aromatiniai	0	0	0	0	0	0,31	0	0
	Kiti junginiai	0	0	0,65	0,63	0	0	0	0	
	10	Iš viso	20,48	65,84	13,64	0,03	7,74	65,69	26,25	0,32
Sotieji HC		Šakoti	1,89	12,32	2,27	0,03	1,24	9,61	5,53	0,18
		Linijiniai	0,45	0,33	0,15	0	0	0,40	0,25	0
		Cikliniai	1,24	0,91	0	0	0,31	0	0	0
Nesotieji HC		Šakoti	12,70	38,50	6,38	0	4,55	35,11	9,83	0,14
		Linijiniai	3,93	10,43	4,31	0	1,50	12,18	8,45	0
		Cikliniai	0,27	0,41	0	0	0,14	0,43	0	0
		Aromatiniai	0	2,94	0,53	0	0	7,95	2,18	0
25		Iš viso	15,61	69,05	15,26	0,07	10,55	63,30	26,15	0
		Sotieji HC	Šakoti	3,16	18,87	8,66	0,07	0,02	13,41	11,69
	Linijiniai		0,60	0	0,82	0	0,07	1,15	0,08	0
	Cikliniai		0,55	0,77	0	0	0	0,23	0	0
	Nesotieji HC	Šakoti	7,75	24,56	1,87	0	0,87	21,05	2,76	0
		Linijiniai	3,31	8,81	0,83	0	0,42	5,06	2,17	0
		Cikliniai	0,23	0,18	0	0	0	0,13	0	0
		Aromatiniai	0	15,83	3,07	0	0,01	22,09	9,44	0
	Kiti junginiai	0	0,03	0	0	0	0,18	0	0	

Vykdamas PP katalizinę termolizę susidaro daugiausia C6–C10 eilės dariniai (žr.3.5 lent.). Naudojant katalizatorių reakcijos pradžioje aromatinių junginių kiekis yra ~4%, o reakcijos pabaigoje jų kiekis yra ~30 % (kai pradinė katalizatoriaus koncentracija yra 25 %). Panašūs rezultatai gaunami ir PP nekatalizinės termolizės atveju. Nepriklausomai nuo katalizatoriaus koncentracijos, ciklinių darinių kiekis frakcijose gali būti iki 2,7 %. Kaip ir PP/EPDM bei PP atvejais, E/P katalizinės

termolizės metu didinant katalizatoriaus kiekį, gaunama mažesnė koncentracija nesočiųjų bei šakotos struktūros darinių, todėl ir šiai žaliavai naudotas katalizatorius yra per mažai rūgštinis.

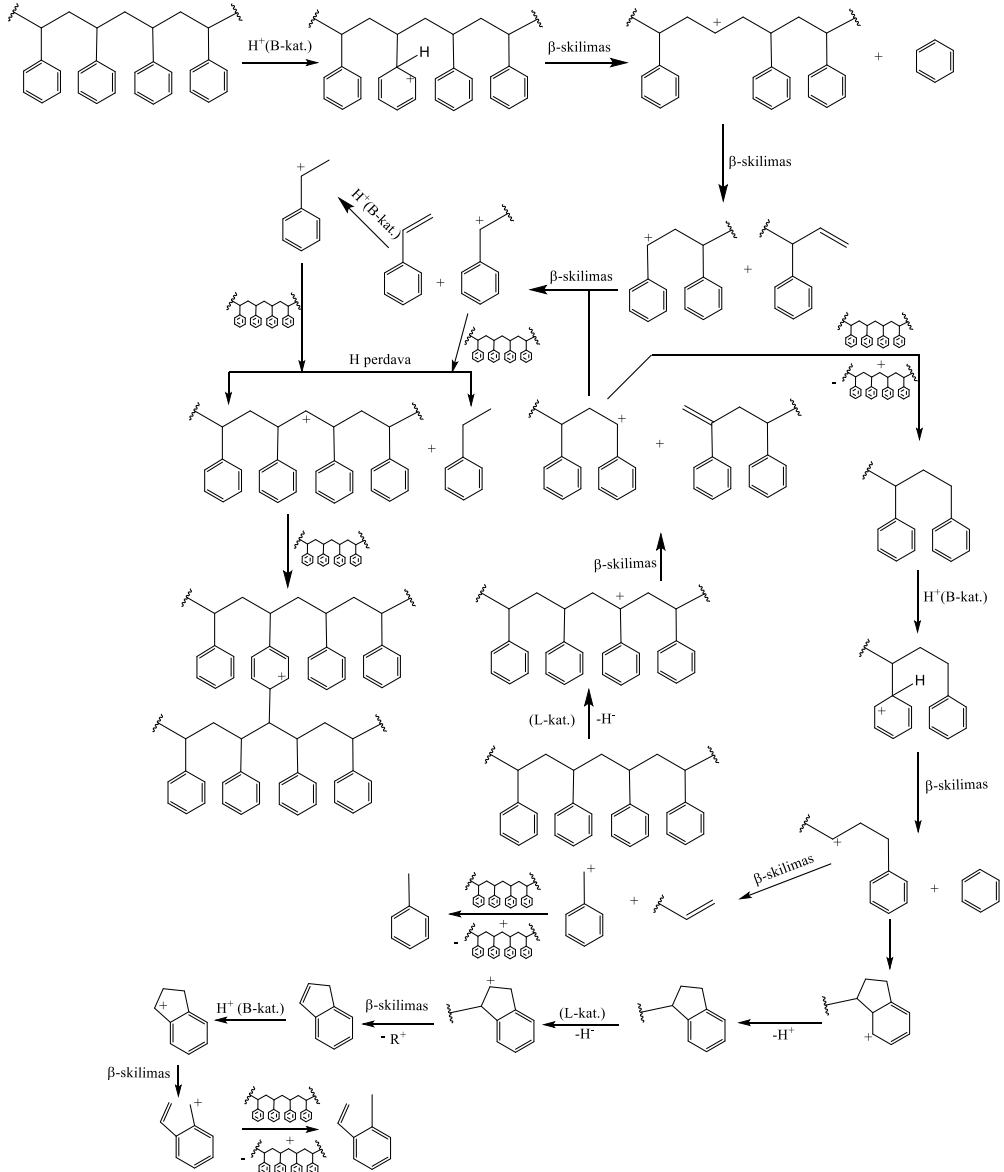
PS termolizė. PS nekatalizinės termolizės metu vyksta depolimerizacijos reakcija, dėl kurios susidaro ~88–94 % stireno (žr.3.7 pav.). Dėl aukštoje temperatūroje vykstančio β -skilimo, vandenilio perdavos bei hidrinimo reakcijų, iš PS fragmentų susidaro etilbenzenas, metilstirenas, toluenas ir kiti aromatiniai dariniai. Termolizės produktuose taip pat nedideliais kiekiais yra randama ir alifatinių darinių, kurie gaunami atskilus vienai ar kelioms fenilgrupėms nuo pagrindinės makromolekulės grandinės.



3.7 pav. PS termolizės produktų sudėties atskirose frakcijose priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

Katalizinės termolizės metu pakinta PS skilimo mechanizmas iš radikalinio į joninį. Katalizatoriaus Brionstedo rūgštinių centrų protonai atakuoja PS aromatinį žiedą (dėl fenilgrupės reaktyvumo elektrofiliniams reagentams) ir vėliau prie jo prisijungia (žr. 3.8 pav.). Susidaręs karbenio jonas dalyvauja β -skilimo bei vandenilio perdavos reakcijose. Šių reakcijų metu gali susidaryti benzenas, stirenas, metilstirenas, toluenas, etilbenzenas ir indano dariniai. Prisijungus vandenilio jonui, polimero makromolekulė taip pat gali dalyvauti tinklinimo reakcijose. Benzenas ir etilbenzenas susidaro iš tolimesnio stireno skilimo ir hidrinimo reakcijų. Etilbenzenas ir propilbenzenas gaunami vykstant tarpmolekulinės vandenilio perdavos reakcijoms polimerkatijone, kuris susidaro C-C ryšių β -skilimo metu (Lee, Yoon, Kim, & Park, 2001). Dėl konkuruojančių reakcijų stireno ir etilbenzeno gaunamas kiekis priklauso nuo temperatūros: stirenui susidaryti palankesnė aukštesnė temperatūra, o etilbenzenui – žemesnė (Lee, Yoon, Kim, & Park, 2001). Naudojant didesnį kiekį katalizatoriaus, termolizę galima vykdyti žemesnėje

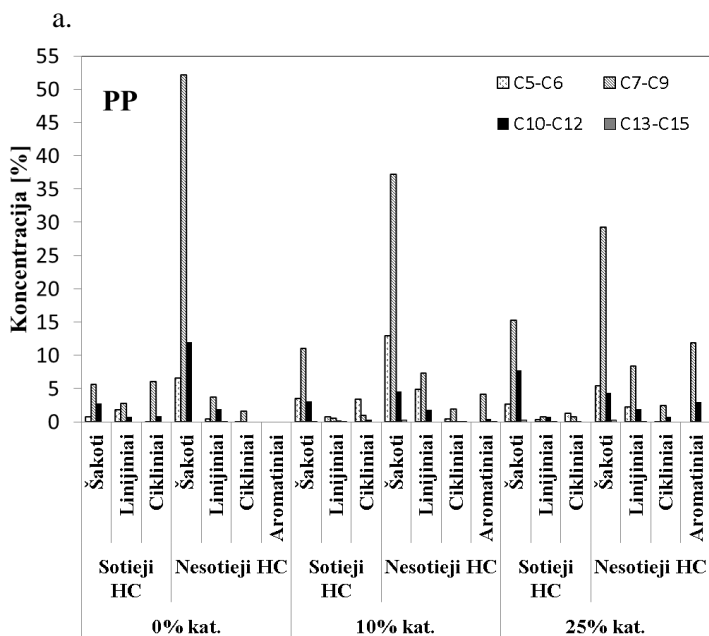
temperatūroje. Didėjant katalizatoriaus koncentracijai pradiniame mišinyje, produktuose mažėja stireno kiekis, todėl didėja tolueno, etilbenzeno, benzeno koncentracijos. α -metilstireno daugiau susidaro katalizinės termolizės metu, o katalizatorius šiam produktui būna selektyvesnis esant mažesnei jo koncentracijai, nes naudojant didesnį kiekį katalizatoriaus, šis produktas dalyvauja tolimesnėse skilimo, hidrinimo ir dispropionavimo reakcijose.

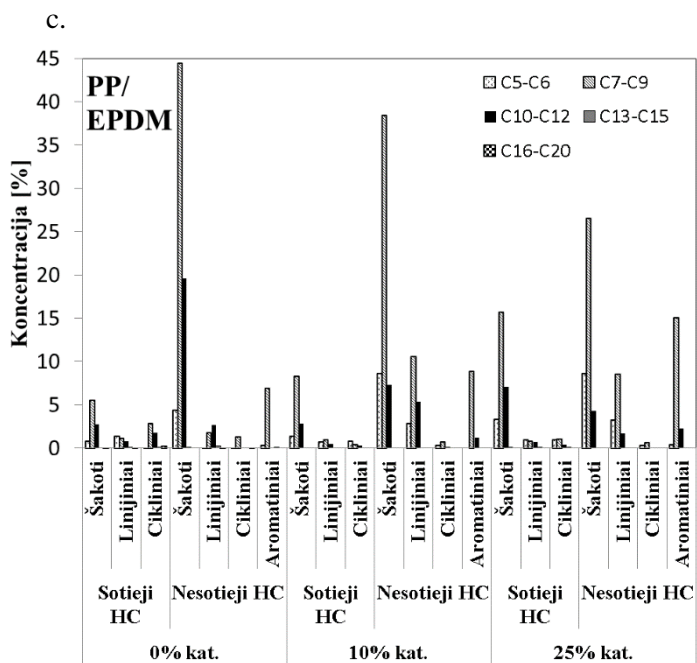
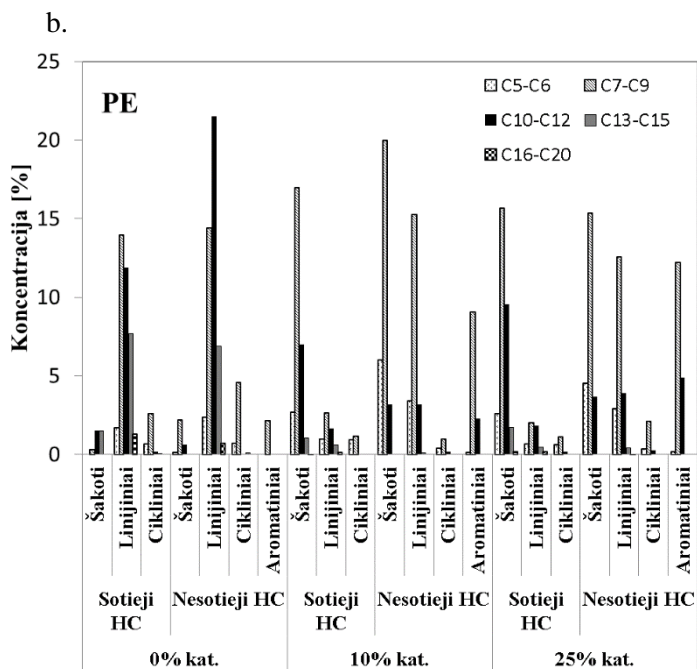


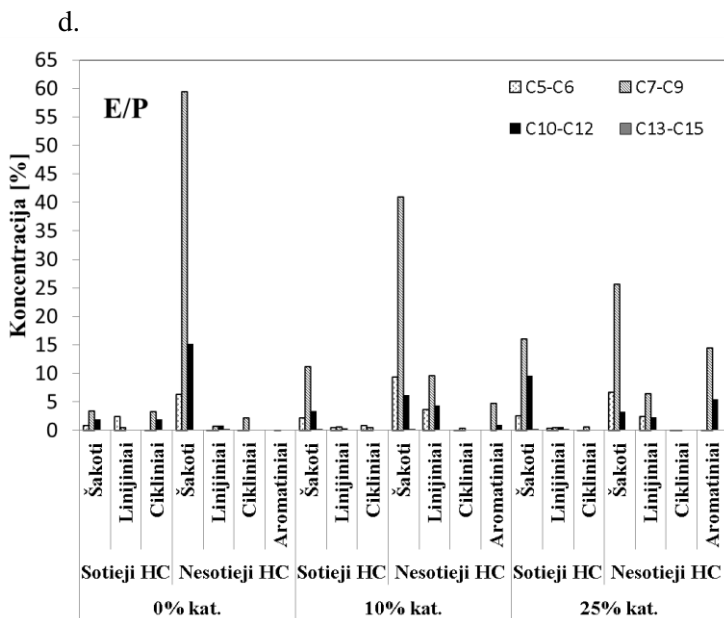
3.8 pav. PS katalizinės termolizės schema

Katalizatoriaus įtaka termolizės skystajam produktui ir jo cheminei sudėčiai. Terminio skilimo reakcijose katalizatorius naudojamas proceso temperatūrai sumažinti bei šakotų ir aromatinių angliavandenilių išėigai skystajame produkte padidinti (De Stefanis, et al., 2013; Mastral, Berruoco, Gea, & Ceamanos, 2006). Tai patvirtina tirtų plastikų termolizės skystųjų produktų chromatografinės analizės metu gauti rezultatai (žr. 3.9 pav.). Tik PS ir E/P nekatalizinės termolizės produktai kambario temperatūroje yra skysti ir neklampūs. Visų plastikų katalizinės termolizės produktai yra skysti. PE nekatalizinės termolizės atveju gaunami produktai kambario temperatūroje yra minkšti vaškai, o naudojant 25 % katalizatoriaus, gaunamas visiškai skystas, žemos lydymosi temperatūros angliavandenilių mišinys.

Naudojamas katalizatorius dėl erdvinių faktorių (formos, katalizatoriaus porų dydžio ir tūrio bei porų koncentracijos katalizatoriuje) lemia, kad pagrindiniai produktai yra šakoti C7–C9 angliavandeniliai, tarp kurių vyrauja nesotieji angliavandeniliai. Aromatinių junginių koncentracija taip pat padidėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai, o tai lemia produktų oktaninio skaičiaus padidėjimą. Sumažėjusi C7–C9 angliavandenilių koncentracija ir padidėjęs C5–C6 angliavandenilių kiekis reiškia, kad termolizės proceso metu įvyko reakcijos produktų daugkartinis skilimas į mažesnės molekulinės masės junginius, kai reakcijos produktai pakartotinai kontaktavo su katalizatoriaus aktyviais centrais. Dėl daugkartinio produktų skilimo, proceso metu padidėja termolizės dujų išėiga. Katalizatorius taip pat pagreitina ir izomerizacijos, ciklizacijos, vandenilio perdavos, aromatizacijos bei polimerizacijos reakcijas (Scheirs & Kaminsky, 2006). Šių reakcijų suminis šiluminis efektas taip pat gali būti endoterminis ir lemti temperatūros sumažėjimą reaktoriuje.







3.9 pav. Katalizatoriaus įtaka vidutinei PP (a), PE (b), PP/EPDM (c), E/P (d) termolizės skystųjų produktų frakcijų sudėčiai

3.1.4. Katalizatoriaus įtaka aromatinių junginių susidarymui nearomatinės struktūros plastikų termolizės metu

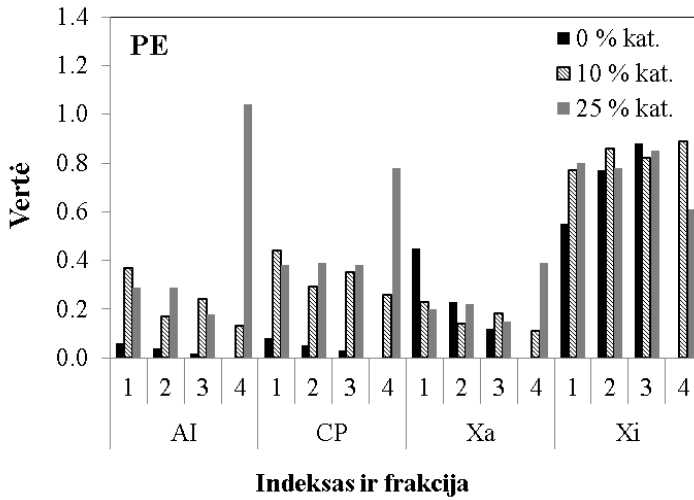
Dešimties dalių benzino kinetinis skilimo reakcijų modelis (Yongmei & Hongjun, 2012) buvo pritaikytas katalizinės plastikų termolizės reakcijoms apibūdinti. Remiantis šiuo modeliu, olefinų ciklizacijos reakcijos, vandenilio perdavos ir atėmimo reakcijos daugiausia vyksta per karbenio jonus, procese dalyvaujant katalizatoriui: aromatiniai junginiai susidaro vandenilio atėmimo reakcijų metu; parafinai susidaro iš olefinų arba vandenilio perdavos reakcijų metu. Lengvesni olefinai yra gaunami alkanų ar alkenų skilimo reakcijų metu. Izoolefinai susidaro iš olefinų, o izoparafinai gali susidaryti iš izoolefinų vandenilio perdavos reakcijų metu. C3 ir C4 angliavandeniliai gaunami skylant izoparafinams.

Pagal cheminę katalizinių ir nekatalizinių termolizės skystųjų produktų kiekvienos frakcijos sudėtį, visiems tirtiems plastikams buvo apskaičiuotas aromatizacijos indeksas (*AI*), konkurencingumo parametras (*CP*), aromatizacijos ir izomerizacijos reakcijų santykio parametrai (atitinkamai *X_a* ir *X_i*) ir olefinų/parafinų santykis *O/P*. *AI* indeksas geriausiai apibūdina vandenilio perdavos reakcijas, *CP* indeksas – aromatinių junginių ir izoparafinų (arba šakotos struktūros angliavandenilių) pasiskirstymą, o *AI*, *CP*, *X_a*, *X_i* indeksai leidžia geriau įvertinti terminės ir termokatalitinės termolizės reakcijų, vykstančių plastikų mišinių su katalizatoriumi terminio skaidymo metu, santykį. Plastikų katalizinės termolizės metu izomerizacijos reakcijos vyksta daugiausiai per karbenio jonus, o

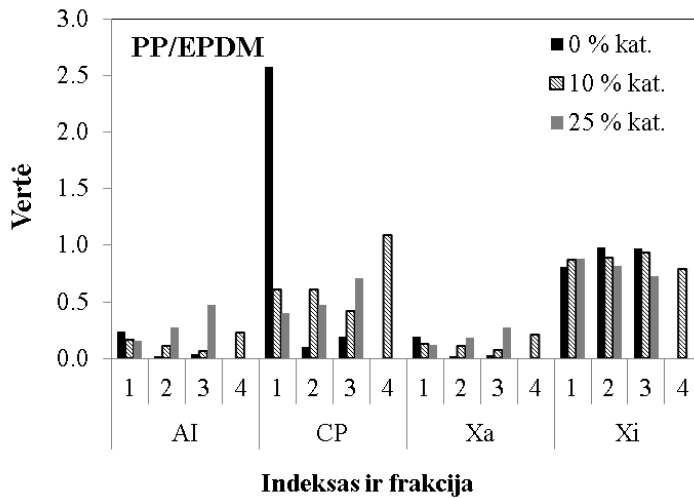
aromatizacijos reakcijos – pagal radikalinį mechanizmą ir vandenilio perdavos reakcijas.

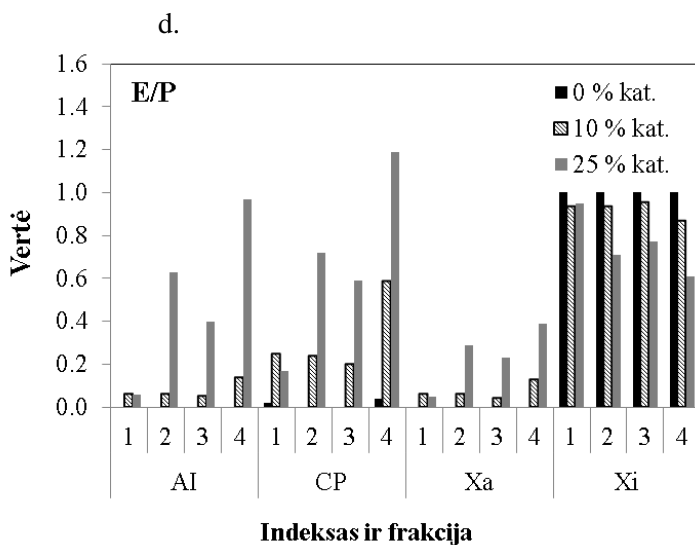
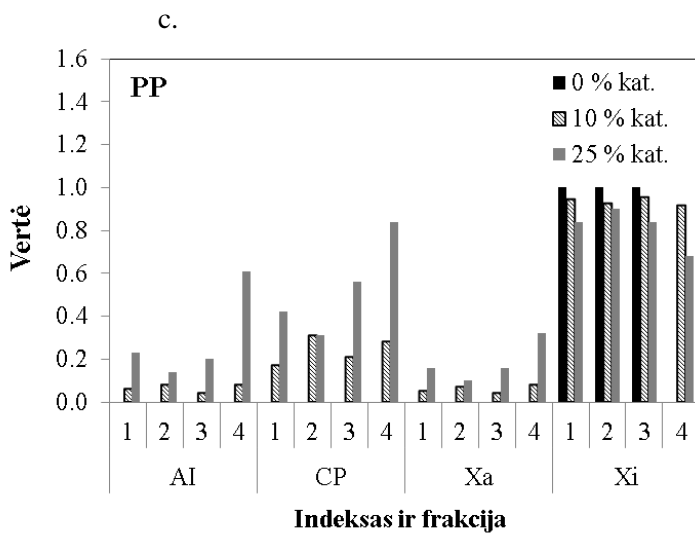
3.10 ir 3.11 paveiksluose pateikiamos visų minėtų parametru vertės visiems tirtiems nearomatinės struktūros plastikams. Šios vertės daugiausiai priklauso nuo žaliavos ir panaudoto katalizatoriaus kiekio.

a.

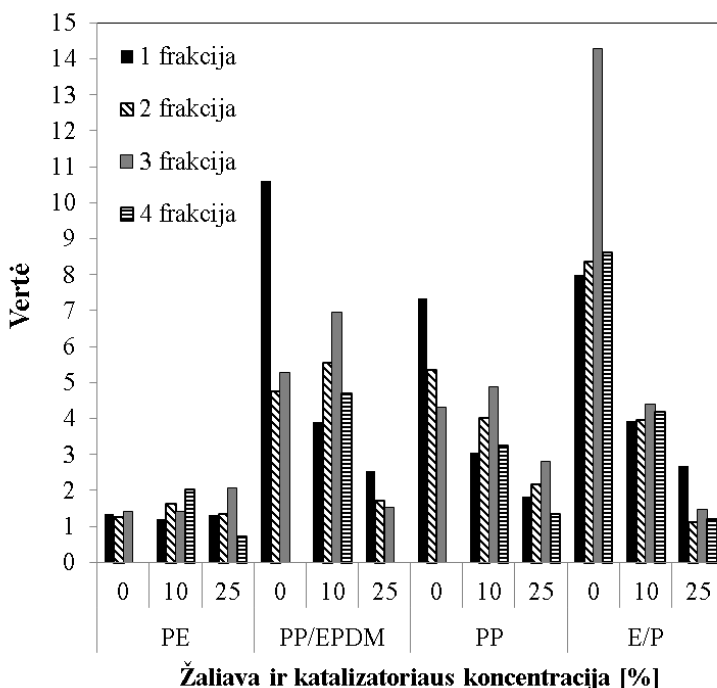


b.





3.10 pav. Katalizatoriaus įtaka PE (a), PP/EPDM (b), PP (c), E/P (d) aromatizacijos indekso (AI), konkurencingumo parametro (CP), aromatizacijos ir izomerizacijos reakcijų santykio parametru (atitinkamai X_a ir X_i) vertėms



3.11 pav. Katalizatoriaus įtaka skirtingų žaliavų olefinų/parafinų (*O/P*) parametro vertės

Kuo didesnė *AI* vertė, tuo greičiau vyksta aromatizacijos reakcijos. Kai *CP* vertė yra daugiau nei 1,5, vyrauja aromatizacijos reakcijos. Kai *CP* vertė yra mažiau kaip 0,6 – izomerizacijos reakcijos; kai *CP* vertė yra tarp 0,6 ir 1,5, izomerizacijos ir aromatizacijos reakcijos vyksta vienu metu (Lu & You, 2012). Taigi termolizės proceso metu iš pradžių vyrauja izomerizacijos reakcijos, o aromatizacijos reakcijos gali sparčiau vykti tik sistemoje pakilus reakcijos temperatūrai. Visų alifatinių žaliavų katalizinės termolizės metu, aromatizacijos ir izomerizacijos reakcijos visada vyksta tuo pačiu metu, todėl PP, PE, E/P ir PP/EPDM plastikai skyla į mažesnės molekulinės masės junginius per tarpinius karbkatijonus.

Prieš tai minėtų parametru kitimai termolizės reakcijos metu bei katalizatoriaus koncentracijos pokytis reakcijos mišinyje turi tokias tendencijas:

- *AI* didėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui mišinyje (lyginant tas pačias kiekvienos žaliavos frakcijas). Dėl didesnės katalizatoriaus aktyvių centrų koncentracijos ir dėl didesnės mažiausių jo porų skaičiaus (kuris didėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai), daugiau termokatalizinio skilimo reakcijų gali vykti, vandenilį atimant arba jį perduodant, o šių reakcijų metu susidaro daugiau aromatinių junginių. Kiekvienos medžiagos ir mišinio *AI* parametras reakcijos metu kinta netolygiai (didėja arba mažėja), nes reaktoriuje sumažėjus temperatūrai, aromatizacijos reakcijos taip pat sulėtėja. Taigi didėjanti *AI* vertė kylant temperatūrai rodo, kad reakcijos, vykstančios pagal radikalinių mechanizmą taip pat vyksta tuo pačiu metu. Aukštesnėje temperatūroje ir esant katalizatoriui vandenilio

perdavos bei aromatizacijos reakcijos taip pat gali vykti (Scheirs & Kaminsky, 2006).

- *CP* didėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui mišinyje (lyginant tas pačias frakcijas). Esant 25 % katalizatoriaus yra didesnis katalizatoriaus aktyvių centrų skaičius, todėl vandenilio perdavos reakcijų taip pat gali įvykti daugiau, tačiau dauguma jų lemia aromatinių junginių, o ne šakotos struktūros sočiųjų angliavandenilių susidarymą. Kiekvienos žaliavos katalizinio ir nekatalizinio proceso reakcijos metu šis parametras kinta netolygiai (didėja arba mažėja) dėl netolygiai kintančios reakcijos mišinio temperatūros.

- *Xa* parametrai didėjant, *Xi* parametras mažėja ir tai vyksta didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišinyje (lyginant tas pačias frakcijas). Tokia *Xa* ir *Xi* parametru kitimo tendencija rodo, kad didėjant katalizatoriaus aktyvių centrų skaičiui, vandenilio perdavos ir atėmimo reakcijos yra palankesnės nei izomerizacijos. Kiekvienos žaliavos katalizinio ir nekatalizinio proceso parametrai reakcijos metu taip pat kinta netolygiai dėl netolygiai kintančios reakcijos mišinio temperatūros, tačiau reikia paminėti, kad visuomet *Xi* ir *Xa* suma yra lygi vienetui.

- *O/P* mažėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui mišinyje (lyginant tas pačias atitinkamos žaliavos frakcijas). Esant didesniai rūgštinio katalizatoriaus aktyvių centrų skaičiui ir koncentracijai, olefinų kiekis mažėja todėl, kad olefinai yra laikomi pirminiais plastikų termokatalizinio skilimo produktais, iš kurių vandenilio perdavos reakcijų metu gaunami parafinai (Scheirs & Kaminsky, 2006; Kumara, Panda, & Singha, 2011). Polimerų skilimo reakcijos metu mažėjant olefinų kiekiui, *O/P* parametras taip pat mažėja. Kiekvienos žaliavos katalizinio ir nekatalizinio proceso šis parametras reakcijos metu kinta netolygiai, dėl netolygiai kintančios reakcijos mišinio temperatūros.

Visų išvardintų parametru verčių kitimai turi tam tikrų išimčių, kurias sąlygoja reakcijos sąlygos bei pradinių žaliavų sudėtis. PE termolizės produktų tik pirmojoje frakcijoje, didėjant katalizatoriaus kiekiui, *Xa* parametras mažėja, o *Xi* didėja, bet tolimesnėse frakcijose šie parametrai kinta netolygiai, kaip ir *AI*, *CP* ir *O/P* parametrai. Reakcijos pradžioje aromatiniai junginiai lengviau susidaro iš šakotos struktūros angliavandenilių, o esant mažesnei temperatūrai, izomerizacijos reakcijos geriau vyksta nei aromatizacijos. Padidėjus temperatūrai, lengviau vyksta aromatizacijos reakcijos. Esant aukštai temperatūrai, visos skilimo reakcijos vyksta pagal laisvųjų radikalų mechanizmą. Dėl šios priežasties minėti parametrai kinta skirtingai, kai skiriasi katalizatoriaus ir polimero santykis.

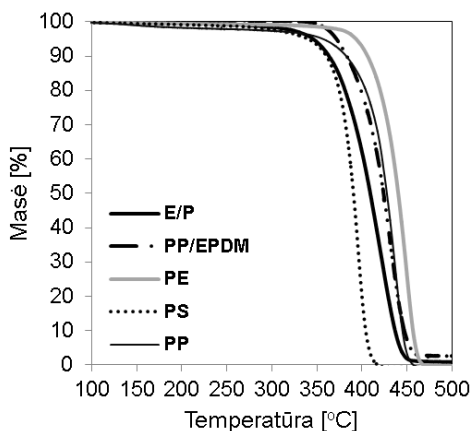
PP/EPDM termolizės tik pirmojoje frakcijoje *AI*, *CP*, *Xa*, *Xi* parametrai kinta atvirščiai nei anksčiau yra aprašyta jų kitimo tendencija. EPDM skilimo temperatūra yra labai žema, todėl šis plastiko komponentas suskyla greičiausiai ir jo skilimo produktų daugiausia yra pirmojoje frakcijoje, todėl šios frakcijos minėtų parametru vertės mažai priklauso nuo panaudoto katalizatoriaus koncentracijos (10 % ar 25 %). Dėl netolygaus temperatūros kitimo reaktoriuje, didžiausios *CP* (2-oje frakcijoje) ir *O/P* (2-oje ir 3-oje frakcijose) vertės nustatytos mišiniui su 10 % konc. katalizatoriaus. Pastoviai didėjant reakcijos mišinio temperatūrai PP/EPDM+25 % kat. parametrai visose frakcijose išlaiko tokias kitimo tendencijas: *AI*, *CP*, *Xa* didėja, o *Xi*, *O/P* mažėja nuo 1-os frakcijos iki paskutinės.

E/P katalizinė termolizė su 25 % konc. katalizatoriaus vyksta itin žemoje temperatūroje, todėl yra per mažai energijos aromatinių junginių susidarymo reakcijoms, todėl pirmojoje frakcijoje gaunamas atvirkštinis X_i , X_a ir CP parametrų verčių kitimas didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišinyje. PP mišinio su 10 % katalizatoriaus termolizės metu didžiausios O/P vertės gaunamos 3-oje frakcijoje, nes aukštoje temperatūroje termolizės reakcijos vyksta pagal dvejopą mechanizmą (radikalinį ir joninį), todėl O/P parametras šioje frakcijoje gaunamas didesnis už nekatalizinio skilimo skystojo produkto atitinkamą parametą.

Apskaičiuoti parametrai įrodo, kad didesnis kiekis katalizatoriaus yra tinkamesnis benzininio kuro gamybai dėl didesnio aromatinių junginių kiekio susidarymo. Išlaikant vienodą temperatūrą reaktoriuje (kai temperatūra reaktoriuje būtų valdoma), galima optimizuoti katalizinių ir nekatalizinių procesų santykį, todėl būtų išgaunamas norimos cheminės sudėties kuras.

3.1.5. Katalizatoriaus įtaka skilimo reakcijų kinetikai ir termodinamikai

Buvo užrašytos visų tirtų polimerų ir jų mišinių su katalizatoriumi termogramos. Daroma prielaida, kad TG analizės ir termolizės metu polimerų skilimas vyksta analogiškai. Plastikų termogravimetrijos kreivės, užrašytos atliekant nekatalizinį terminį skilimą, yra pateiktos 3.12 paveiksle. Jose matyti, kad tirtų plastikų termolizė yra vienos pakopos procesas. Iš termogravimetrijos duomenų buvo apskaičiuoti visų žaliavų katalizinės ir nekatalizinės termolizės reakcijų kinetiniai ir termodinaminiai parametrai. Rezultatai pateikti 3.6 lentelėje. Aktyvacijos energija yra pats svarbiausias reakcijų kinetikos parametras, nes kiti kinetiniai ir termodinaminiai parametrai ($\ln A$, ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger) yra tiesiogiai matematiškai susieti su aktyvacijos energija arba netiesiogiai susieti per kompensacijos efektą ($\ln A$) (Vyazovkin, 2006), arba per Eiringo lygtį ir aktyvaus komplekso teoriją (ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger) (Ptacek, Soukal, Opravil, Havlica, & Brandstetr, 2013; Vlaev, Georgieva, & Genieva, 2007). Kiekvienos žaliavos kataliziniam ir nekataliziniam procesui apskaičiuota aktyvacijos energija reakcijos pradžioje (pagal ASTM metodą) yra mažesnė nei aktyvacijos energija, apskaičiuota Flynn-Wall metodu, esant greičiausio skilimo temperatūrai (žr. 3.6 lent.). Toks E_a padidėjimas yra siejamas su reakcijos greitį ribojančio inicijavimo etapo pakitimu į skilimo etapą, kai termolizės reakcijos vyksta pagal atsitiktinio skilimo arba karbenio jono mechanizmą (Peterson, Vyazovkin, & Wight, 2001). Be to, nuokrypis nuo stacionarios reakcijos būsenos esant skirtingiems kaitinimo greičiams taip pat turi įtakos aktyvacijos energijos padidėjimui. Masės praradimo greitis tam tikroje temperatūroje taip pat yra siejamas ne tik su polimerų skilimo greičiu, bet ir su susidariusiais lakiaisiais junginiais (Gao, Kaneko, Amasaki, & Nakada, 2003). Mėginių šiluminis laidumas didėja, didėjant mėginių tankiui, nes jų sudėtyje yra daugiau katalizatoriaus.



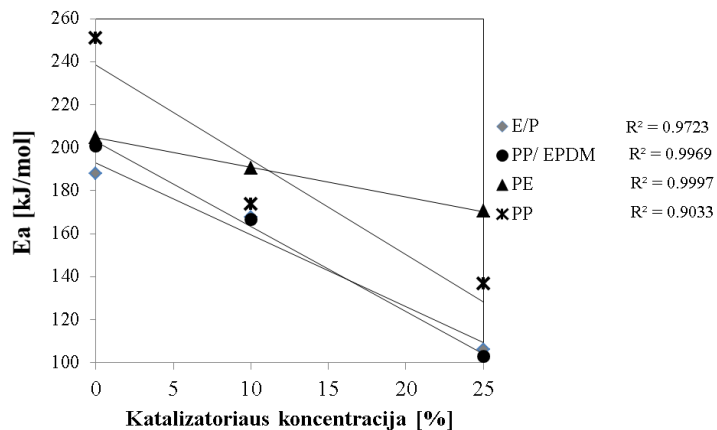
3.12 pav. Skirtingų plastikų termogravimetrinės kreivės, kai kaitinimo greitis $\beta = 2,5^\circ\text{C}/\text{min}$, azoto inertinėje atmosferoje

3.6 lentelė. Skirtingų plastikų terminio skilimo kinetiniai ir termodinaminiai parametrai, apskaičiuoti š TG kreivių ASTM ir Flynn-Wall metodais

Žaliava	Katalizatoriaus koncentracija, %	ASTM metodas*		Flynn-Wall metodas*					
		E_{gr} , kJ/mol	$\ln A$, [A/min^{-1}]	E_{gr} , kJ/mol	$\ln A$, [A/min^{-1}]	ΔS^\ddagger , J/(mol K)	ΔH^\ddagger , kJ/mol	ΔG^\ddagger , kJ/mol	T_p , $^\circ\text{C}$
E/P	0	187,0	31,1	187,9	30,4	-7,6	182,1	187,4	422
	10	164,1	26,1	167,5	27,4	-32,1	161,9	183,7	407
	25	102,4	15,3	106,0	17,2	-116,7	100,7	175,9	372
PP/EPDM	0	161,7	24,9	201,0	31,3	-0,4	194,9	195,2	450
	10	114,0	16,7	166,6	26,5	-40,1	160,8	188,7	424
	25	95,6	12,5	102,8	15,8	-129,0	97,2	183,9	398
PE	0	192,7	29,4	204,7	31,9	4,7	198,7	195,3	450
	10	177,6	28,0	190,5	30,1	-9,9	184,6	191,6	436
	25	168,7	27,4	170,4	27,8	-29,4	164,7	184,9	411
PS	0	184,1	30,5	248,9	43,1	98,3	243,4	177,8	394
	10	156,4	25,0	214,4	36,2	40,7	208,8	181,3	403
	25	126,9	19,8	213,7	36,0	39,2	208,1	181,5	404
PP	0	125,4	18,4	251,0	40,6	77,2	245,1	190,3	437
	10	91,33	13,52	173,59	29,1	-18,0	168,0	180,0	395
	25	72,44	10,13	136,60	23,4	-65,4	131,3	173,1	367

* ASTM metodu skaičiavimai atlikti esant 0,1 konversijai, o Flynn-Wall metodu – esant greičiausio skilimo temperatūrai.

Visoms žaliavoms aktyvacijos energijos vertės mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišinyje. Didesnis kiekis katalizatoriaus lemia didesnę reakcijos energijos barjero sumažėjimą, nes daugiau karbenio jonų susiformuoja reakcijos pradžioje. Remiantis literatūros duomenimis, aktyvacijos energijos visoms plastikų žaliavoms gali būti 246–260 kJ/mol (EPDM) (Perejón, Sánchez-Jiménez, Gil-González, Pérez-Maqueda, & Criado, 2013), 230–248 kJ/mol (E/P) (Perejón, Sánchez-Jiménez, Gil-González, Pérez-Maqueda, & Criado, 2013), 103–116 kJ/mol (PS) (Al-Furhood, Alsewailam, & Almutabaqani, 2014), 117–176 kJ/mol (HDPE) (Al-Furhood, Alsewailam, & Almutabaqani, 2014) ir 222,9 kJ/mol (PP) (Mianowski & Siudyga, 2008). Šiame darbe nustatytos aktyvacijos energijos atitinkamiems plastikams skiriasi nuo anksčiau išvardintų verčių, nes konkrečios vertės labai priklauso nuo skaičiavimo metodo (Turmanova, Genieva, Dimitrova, & Vlaev, 2008), eksperimento sąlygų ir plastiko savybių. Aktyvacijos energijos, esant greičiausio skilimo temperatūrai, tiesiškai priklauso nuo katalizatoriaus koncentracijos mišinyje tik šiems plastikų mišiniams: PE, PP/EPDM, E/P ir PP (žr. 3.13 pav.).



3.13 pav. Aktyvacijos energijos (E_a), apskaičiuotos Flynn-Wall metodu, priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

$\ln A$ vertės priklauso nuo katalizatoriaus koncentracijos panašiai kaip ir E_a vertės. Priešeksponentinis faktorius apibūdina molekulių susidūrimų skaičių ir medžiagos frakcijos dalį, kuri turi tinkamą orientaciją, kad reakcija galėtų įvykti. Iš 3.6 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad katalizatorius padeda orientuoti reaktyvias molekules, todėl sumažina molekulių efektyvių susidūrimų, būtinų reakcijai įvykti, skaičių.

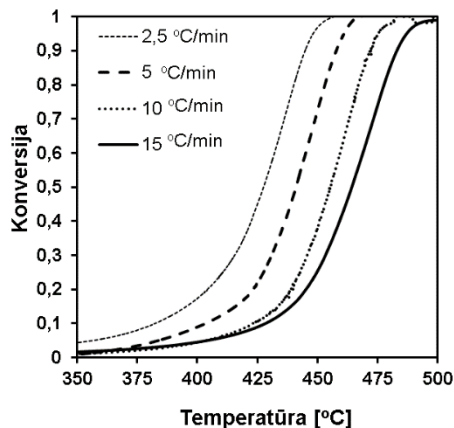
Visi termodinaminiai parametrai rodo panašią priklausomybę nuo katalizatoriaus koncentracijos mišinyje. Entalpijos pokyčiai parodo energijos skirtumą tarp polimero ir suformuoto aktyvaus komplekso. Kai aktyvus kompleksas yra labiau struktūrizuotas nei pradinės molekulės, tada sistemoje vykstančios

reakcijos entropija sumažėja (Marinovic-Cincovic, Jankovic, Jovanovic, Samarzija-Jovanovic, & Markovic, 2013). Visų reakcijų entalpijos pokyčiai yra teigiami, nes termolizės reakcijos yra endoterminės, todėl didinant katalizatoriaus koncentraciją mišiniuose, absorbuojamos energijos iš aplinkos kiekis mažėja. Laisvosios Gibso energijos kiekis visų nearomatinių žaliavų termolizės metu mažėja, o šios energijos skaitinės vertės skirtumas gali būti iki ~18 kJ/mol, lyginant terminės ir termokatalizinės termolizės su 25 % katalizatoriaus procesus. Tik PS žaliavai nustatyta priešinga tendencija, kai laisvosios Gibso energijos pokytis atitinkamų procesų metu padidėja iki 4 kJ/mol, dėl padidėjusios greičiausio skilimo temperatūros T_p . T_p temperatūra didėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai, nes terminės ir termokatalitinės termolizės mechanizmai yra skirtingi. Nearomatinių žaliavų greičiausio skilimo temperatūros mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišiniuose, nes reakcijos vyksta greičiau, kai procesų temperatūros yra mažesnės.

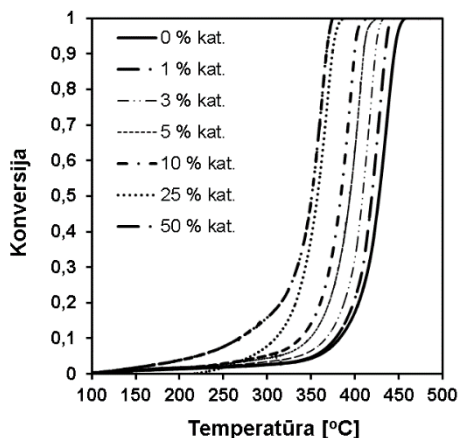
3.2. Katalizatoriaus koncentracijos įtaka kinetiniams ir termodinaminiams parametrams

Ankstesniame skyrelyje buvo nustatyta, kad katalizatoriaus koncentracija turi įtakos kinetinių ir termodinaminių parametų kitimui. Naudojant tikslesnius iteracinius skaičiavimo metodus (*it-KAS*, *it-OFW*), PP atliekoms buvo nustatyta tiksli kinetinių ir termodinaminių parametų priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos esant įvairioms plastiko konversijos vėrtėms. Tyrimas atliktas tik šiai žaliavai, nes iš ankstesnio skyrelio rezultatų buvo matyti, kad reakcijos metu visoms žaliavoms aktyvacijos energija didėja, lyginant šio parametro vertes reakcijos pradžioje bei greičiausio skilimo temperatūroje. Išsamus kinetinių ir termodinaminių parametų tyrimas leidžia įvertinti reakcijos mechanizmą, jo sudėtingumą, mechanizmo funkcijos kitimą reakcijos metu.

Konversija. Polipropileno termolizės TG eksperimentų metu tirti PP ir katalizatoriaus mišiniai, kuriuose katalizatoriaus koncentracijos buvo 0; 1; 3; 5; 10; 25; 50 %. PP termolizė yra vienos pakopos skilimo reakcija. PP mėginių konversijos priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingiems kaitinimo greičiams bei PP ir katalizatoriaus mišinių konversijos priklausomybė nuo temperatūros, esant 2,5 °C/min kaitinimo greičiui, yra pateikta 3.14 ir 3.15 paveiksluose. Esant mažesniai kaitinimo greičiui, atitinkama PP konversijos vertė yra pasiekama žemesnėje temperatūroje (žr. 3.14 pav.). PP+kat. mišiniai pasižymi mažesniu terminiu stabilumu: PP katalizininio skilimo reakcijos įvyksta (prasideda ir pasibaigia) žemesnėje temperatūroje, didėjant katalizatoriaus kiekiui mišinyje. Mišiniai, kuriuose katalizatoriaus koncentracijos yra 0 % ir 50 %, galutinės konversijos nustatytos atitinkamai 447 °C ir 380 °C temperatūrose (žr. 3.15 pav.).



3.14 pav. PP konversijos priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingiems kaitinimo greičiams, vykdant nekatalizinę termolizę



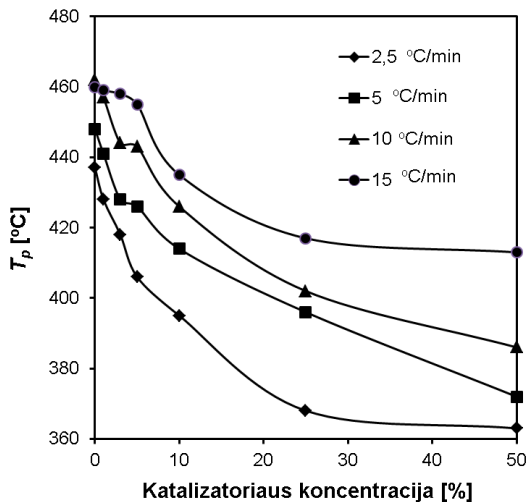
3.15 pav. Skirtingų PP ir katalizatoriaus mišinių konversijos priklausomybė nuo temperatūros, esant kaitinimo greičiui 2,5 °C/min

3.7 lentelėje pateiktos nekatalizinio ir katalizinio procesų metu nustatytos PP skirtingų konversijų temperatūros, esant kaitinimo greičiui 2,5 °C/min. Šios temperatūros didėja, didėjant konversijos laipsniui; didėjant katalizatoriaus koncentracijai, ta pati konversijos vertė pasiekama, esant mažesnei temperatūrai. 3.7 lentelėje pateiktos temperatūrų vertės yra naudojamos kinetinių ir termodinaminių parametų apskaičiavimui.

3.7 lentelė. Katalizatoriaus koncentracijos įtaka skirtingų konversijų temperatūroms, esant kaitinimo greičiui 2,5 °C/min

α	Konversijos temperatūra, °C, kai katalizatoriaus konc., %						
	0	1	3	5	10	25	50
0,1	383	378	367	349	338	311	268
0,2	404	399	388	381	361	334	306
0,3	416	409	398	386	372	345	334
0,4	423	415	405	389	379	352	345
0,5	428	420	409	395	384	358	351
0,6	432	424	413	400	389	363	356
0,7	436	425	416	403	393	367	360
0,8	440	426	420	407	396	371	364
0,9	445	432	423	410	400	376	368

Greičiausio skilimo temperatūra. Visų PP+kat. mišinių greičiausio skilimo T_p temperatūros buvo nustatytos iš DTG kreivių, esant tam tikriems skilimo greičiams. Šių temperatūrų priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos pateikta 3.16 paveiksle. Vykdamas katalizinę termolizę, greičiausio skilimo temperatūros sumažėja 74–76 °C (lyginant T_m vertes mišinių, kuriuose katalizatoriaus koncentracija 0 % ir 50 %, esant kaitinimo greičiams 2,5–10 °C/min). Esant didesniems kaitinimo greičiams (15 °C/min), antrinės skilimo reakcijos vyksta daug greičiau, todėl T_p temperatūros skirtumas tarp nekatalizinės ir katalizinės termolizės su 50 % katalizatoriaus yra 47 °C.



3.16 pav. PP termolizės greičiausio skilimo temperatūros (T_p) priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos ir kaitinimo greičio

Aktyvacijos energija. PP+kat. mišinių aktyvacijos energijos buvo nustatytos trimis skirtingais metodais (ASTM standarto reikalavimais, *it*-OFW ir *it*-KAS metodais), norint įrodyti skaičiavimų patikimumą.

Visų PP ir katalizatoriaus mišinių aktyvacijos energijos vertės, esant 0,1–0,9 konversijos laipsniams, pateiktos 3.8 lentelėje. E_a vertės, apskaičiuotos visiems mišiniams trimis metodais, esant konversijos laipsniui $\alpha = 0.1$, yra artimos. Pagal *it*-KAS metodo skaičiavimo rezultatus, reakcijų pradžioje ir pabaigoje PP+kat. mišinių skilimo reakcijų aktyvacijos energijos mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai. Visų mišinių E_a vertės kinta 57,9–125,1 kJ/mol (kai $\alpha=0,1$) ir 170,3–207,3 kJ/mol intervaluose (kai $\alpha=0,9$). E_a vertės visiems mišiniams labai padidėja esant 0,1–0,3 konversijai. Vėliau aktyvacijos energijos nežymiai sumažėja arba nepakinta iki reakcijų pabaigos. Kuo didesnė katalizatoriaus koncentracija reakcijos mišinyje, tuo daugiau susidaro karbono jonų reakcijų inicijavimo etape, todėl yra daugiau sumažinamas reakcijų energetinis barjeras. Vėliau aktyvacijos energijos vertės gali padidėti dėl skilimo reakcijų kinetiką ribojančių etapų pokyčio bei šalutinių reakcijų.

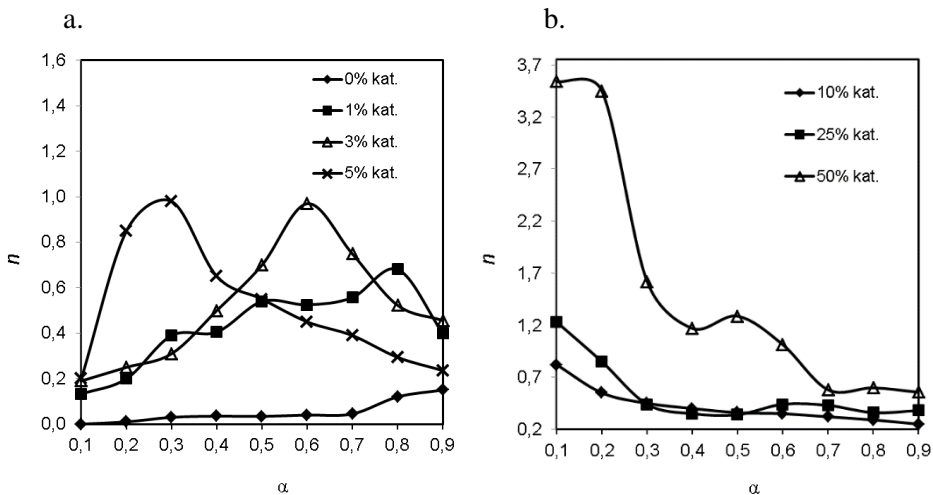
3.8 lentelė. Katalizatoriaus koncentracijos konversijos laipsnio įtaka PP termolizės aktyvacijos energijos vertei (kJ/mol), apskaičiuotai skirtingais metodais.

Metodas	α	E_a vertės, kJ/mol, kai katalizatoriaus konc., %						
		0	1	3	5	10	25	50
ASTM	0,1	125,4	120,7	113,2	93,7	91,3	72,4	58,2
<i>it</i> -KAS	0,1	125,1	120,5	113,1	93,6	91,5	74,7	57,9
	0,2	153,7	171,9	133,9	137,8	123,6	98,4	81,0
	0,3	158,7	181,0	193,6	151,5	133,5	136,3	131,1
	0,4	194,9	179,7	201,3	164,5	132,5	142,4	151,1
	0,5	186,5	179,5	206,8	151,5	135,0	147,9	163,9
	0,6	187,7	179,1	200,1	163,4	142,6	152,7	171,5
	0,7	211,8	204,9	199,0	176,2	151,9	156,4	177,1
	0,8	210,8	197,0	199,4	176,5	163,9	161,7	179,4
	0,9	207,3	202,7	201,3	178,1	173,7	172,3	170,3
<i>it</i> -OFW	0,1	125,1	120,6	113,1	93,6	91,6	74,7	58,0
	0,2	153,8	171,9	133,9	137,7	123,7	98,4	81,2
	0,3	158,8	181,1	193,5	151,4	133,6	136,3	131,1
	0,4	195,0	179,7	201,3	164,6	132,5	142,5	151,2
	0,5	186,6	179,6	206,8	151,6	135,0	148,0	163,9
	0,6	187,8	179,1	200,1	163,4	142,7	152,7	171,5
	0,7	211,9	205,0	199,0	176,2	152,0	156,4	177,2
	0,8	210,9	197,0	199,3	176,5	163,9	161,7	179,4
	0,9	207,4	202,8	201,3	178,1	173,7	172,3	170,3

PP nekatalizinės termolizės metu aktyvacijos energija padidėja dėl reakcijos greitį limituojančių etapų (iš reakcijų inicijavimo į skilimo pagal atsitiktinio skilimo mechanizmą) pokyčio (Peterson, Vyazovkin, & Wight, 2001). Yra nustatyta, kad E_a vertės didėja, didėjant konversijos laipsniui (Gao, Kaneko, Amasaki, & Nakada, 2003). Tokia tendencija egzistuoja dėl reakcijos mechanizmo ir nukrypimų nuo stacionarios būsenos, kai mėginys yra kaitinimas skirtingais greičiais vykstant dinaminei reakcijai. Aukštoje temperatūroje pirmiausia susidaro didelės molekulinės masės lakieji junginiai. Mėginio masės sumažėjimas priklauso ne tik nuo polimero grandinės skilimo greičio, bet ir nuo lakiųjų produktų dydžio (Gao, Kaneko, Amasaki, & Nakada, 2003). Mineralinių medžiagų kiekis taip pat turi įtaką mėginio

šiluminio laidumo savybėms. Mėginiai, pasižymintys didesniu tankiu, turi ir geresnių šiluminio laidumo savybių (mėginių tankis didėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai). Taip pat PP ir katalizatoriaus mišinių E_a vertės didėja dėl katalizatoriaus deaktyvacijos. Katalizatoriaus deaktyvacija gali įvykti dėl šių priežasčių: kokso susidarymo, aliuminio ekstrakcijos ir užteršimo metalais (Angyal, Miskolczy, Bartha, & Valkai, 2009; Behera & Ray, 2009). Katalizatoriaus deaktyvacija ne tik lemia staigų aktyvumo sumažėjimą, bet taip pat pakeičia ir selektyvumą. Susidaręs kokso blokuoja aktyvias katalizatoriaus sritis bei jo poras, todėl reaguojančios medžiagos negali pasiekti katalizatoriaus aktyviųjų sričių. Kokso susidarymas rūgštiniuose katalizatoriuose vyksta tokiu principu: pirminės kokso dalelės prisitvirtina prie katalizatoriaus paviršiaus, o tada gali vykti „jungtinė polimerizacija“ – tuo pačiu metu vykstančios polimerizacijos, izomerizacijos, β -skilimo, ciklizacijos ir vandenilio perdavos reakcijos (Behera & Ray, 2009).

Reakcijos modelis. Reakcijos modelis ($g(\alpha)$ funkcija) yra reikalingas bet kokios kietosios būsenos reakcijos galutiniam kinetiniam modeliui apibūdinti (Khawam & Flanagan, 2006). Nustatytos ($g(\alpha)$ vertės) yra reikalingos priešeksponentiniam faktoriui apskaičiuoti. PP ir katalizatoriaus mišiniams yra tinkamiausios laipsninių modelių (F_n) lygtys, kai reakcijos greitis yra proporcingas reaguojančių medžiagų koncentracijai pakeltai laipsniu, prilyginamu reakcijos laipsniui (Khawam & Flanagan, 2006). Reakcijos laipsnių priklausomybė nuo konversijos kiekvienam PP ir katalizatoriaus mišiniui yra pateikta 3.17 paveiksle.



3.17 pav. PP termolizės reakcijos laipsnio n priklausomybė nuo konversijos, kai katalizatoriaus kiekis buvo 0–5 % (a) arba 10–50 % (b)

PP atliekų nekatalizinio skilimo reakcijos geriausiai apibūdinamos nulinio laipsnio kinetiniu modeliu tik reakcijos pradžioje, o vėliau laipsnis padidėja iki 0,15 dėl antrinių reakcijų. Visos katalizinės termolizės reakcijos yra aprašomos aukštesnio laipsnio kinetiniais modeliais su skirtingomis n laipsnio vertėmis (žr. 19

pav.). Reakcijų pradžioje visiems mišiniams n vertės didėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai: reakcijos laipsniai kinta nuo 0 (nekatalizinei termolizei) iki 3,5 (katalizinei termolizei, kai katalizatoriaus koncentracija yra 50 %). Kai katalizatoriaus koncentracija yra 0–5 %, tada didžiausias reakcijos laipsnis nustatomas esant $\alpha=0,9$ konversijai. Kai katalizatoriaus koncentracija yra 10–50 %, tada didžiausias reakcijos laipsnis pasiekiamas esant konversijai 0,1. Pastariesiems mišiniams mažiausias reakcijos laipsnis nustatytas reakcijos pabaigoje. Tokius rezultatus galima paaiškinti tuo, kad termolizės reakcijos yra kompleksinis procesas. Reakcijos mechanizmas reakcijos metu kinta, nes keičiasi medžiagų koncentracijos. Reakcijos pradžioje termokatalitinės termolizės reakcijos vyksta per karbenio jonus, o kai įvyksta katalizatoriaus pilna arba dalinė deaktivacija, tada reakcijos vyksta pagal radikalinių mechanizmą.

Priešeksponentinis faktorius. 3.9 lentelėje pateiktos PP termolizės reakcijos priešeksponentinių faktorių vertės esant skirtingoms polimero konversijoms. Priešeksponentinis faktorius atspindi molekulių susidūrimų skaičių ir santykinį kiekį molekulių, kurios turi tinkamą orientaciją reakcijai įvykti. Apskaičiuoti priešeksponentiniai faktoriai, tik esant 0,1 konversijai, turi tokią kitimo tendenciją: $\ln A$ vertės mažėja, didėjant katalizatoriaus kiekiui (žr. 3.9 lent.). Dėl mineralinių medžiagų kiekio naudotuose plastikuose ir dėl šalutinių reakcijų, kurių metu daugiausia susidaro koksas, $\ln A$ ir aktyvacijos energijos vertės turi skirtingas kitimo tendencijas tolimesniuose skilimo reakcijų etapuose. Reakcijos pabaigoje, kai konversijos laipsnis lygus 0,9, $\ln A$ vertės yra ~ 29 (mišinių, turinčių 0–3 % kat.) ir ~ 26 (mišinių, turinčių 5–50 % kat.). Tik mišinių su gana dideliu katalizatoriaus kiekiu (10–50 % kat.) $\ln A$ vertės turi aiškią priklausomybę nuo katalizatoriaus kiekio. Kai konversija yra $\leq 0,2$, tada esant tai pačiai konversijos vertei $\ln A$ vertės didėja, mažėjant katalizatoriaus kiekiui mišinyje. Kai konversija yra $>0,2$, tada galioja atvirkštinė tendencija dėl produktų difuzijos ribojimo bei šalutinių reakcijų. Apskaičiuoti priešeksponentiniai faktoriai koreliuoja su aktyvacijos energija per kompensavimo efektą, kuris lemia tiesioginę priešeksponentinio faktoriaus priklausomybę nuo aktyvacijos energijos, todėl priešeksponentinis faktorius yra ne toks svarbus nei aktyvacijos energija (Vyazovkin, 2006).

3.9 lentelė. Katalizatoriaus koncentracijos ir konversijos laipsnio įtaka PP termolizės reakcijų dydžio $\ln A$ (A [s^{-1}]) vertei

Metodas	α	$\ln A$ (A [s^{-1}]) vertė, kai katalizatoriaus koncentracija, %						
		0	1	3	5	10	25	50
ASTM	0,1	14,302	13,255	12,230	10,221	9,426	6,033	3,984
<i>it</i> -KAS	0,1	14,190	13,530	12,518	9,231	9,161	6,606	4,063
	0,2	19,337	22,987	16,474	17,501	15,482	11,442	8,987
	0,3	20,226	24,635	27,493	20,119	17,391	19,188	18,813
	0,4	26,650	24,445	28,931	22,932	17,212	20,342	22,677
	0,5	25,165	24,507	29,999	20,532	17,715	21,383	25,239
	0,6	25,352	24,464	28,955	22,685	19,173	22,322	26,670
	0,7	29,487	29,155	28,701	25,038	20,919	23,022	27,574
	0,8	29,289	27,937	28,642	25,046	23,121	23,982	28,002
	0,9	28,619	28,677	28,936	25,293	24,954	25,952	26,197
<i>it</i> -OFW	0,1	14,169	13,557	12,494	9,208	9,181	6,510	4,026
	0,2	19,335	22,987	16,456	17,446	15,479	11,411	8,995
	0,3	20,244	24,639	27,448	20,067	17,386	19,168	18,793
	0,4	26,652	24,450	28,887	22,920	17,213	20,323	22,659
	0,5	25,178	24,513	29,955	20,529	17,718	21,365	25,222
	0,6	25,365	24,471	28,916	22,676	19,172	22,304	26,653
	0,7	29,490	29,160	28,666	25,022	20,914	23,004	27,557
	0,8	29,293	27,933	28,609	25,030	23,110	23,965	27,986
	0,9	28,625	28,681	28,906	25,277	24,941	25,935	26,181

3.2.1. Termodinaminiai PP termolizės parametrai

Visi termodinaminiai parametrai (entalpijos, entropijos bei laisvosios Gibso energijos pokyčiai) rodo panašią priklausomybę nuo katalizatoriaus koncentracijos mišinyje, kadangi šie parametrai yra susieti su kinetiniais parametrais. Entalpijos pokyčių vertės rodo energijos skirtumą tarp polimero ir suformuoto aktyvaus komplekso tarp polimero ir katalizatoriaus. Pagal aktyvaus komplekso ir Eyring'o lygtį (Vlaev, Georgieva, & Genieva, 2007; Ptacek, Soukal, Opravil, Havlica, & Brandstetr, 2013), galima daryti tam tikras išvadas apie tvarkingumo laipsnį bei aktyvaus komplekso sudėtingumą, lyginant jį su pradinėmis medžiagomis pagal apskaičiuotą entropijos pokyčio vertę (Marinovic-Cincovic, Jankovic, Jovanovic, Samarzija-Jovanovic, & Markovic, 2013). Cheminės reakcijos apibūdinamos kaip „greitos“ ($\Delta S^\ddagger > 0$), „normalios“ ($\Delta S^\ddagger \approx 0$) arba „lėtos“, kai $\Delta S^\ddagger < 0$ (Tudos & David, 1995). Kai aktyvus kompleksas yra labiau struktūrizuotas nei pradinės molekulės, tada sistemoje vykstančios reakcijos entropija sumažėja (Tudos & David, 1995; Marinovic-Cincovic, Jankovic, Jovanovic, Samarzija-Jovanovic, & Markovic, 2013). Maža aktyvacijos entropijos vertė reiškia, kad sistema pereina tam tikrą fizikocheminį senėjimo procesą, kurio metu sistema artėja prie savo termodinaminės pusiausvyros. Dėl šios priežasties sistemoje medžiagos būna ne tokios reaktyvios, todėl aktyviam kompleksui susiformuoti reikia daugiau laiko. ΔS^\ddagger vertės koreliuoja su priešeksponentinio faktoriaus A vertėmis taip pat, kaip ir E_a vertės koreliuoja su

ΔH^\ddagger vertėmis (Xu & Chen, 2013; Kim, Kim, & Kim, 2010; Vlaev, Georgieva, & Genieva, 2007).

3.10 ir 3.11 lentelėse pateiktos PP terminės bei termokatalitinės termolizės reakcijų entropijos bei entalpijų pokyčių verčių priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos ir konversijos laipsnio.

3.10 lentelė. Katalizatoriaus koncentracijos ir konversijos laipsnio įtaka PP termolizės reakcijų entalpijos pokyčio (kJ/mol) vertėms, apskaičiuotoms pagal *it*-KAS metodą

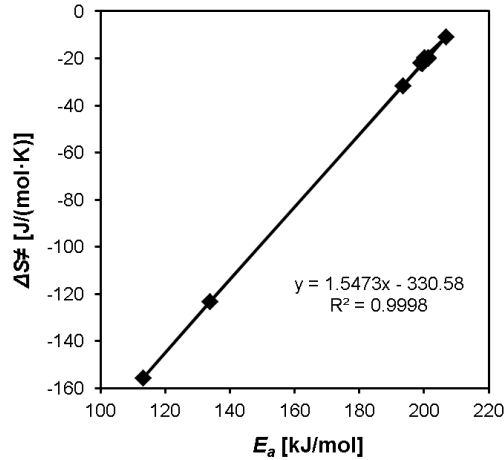
α	ΔH^\ddagger (kJ/mol) vertės, kai katalizatoriaus koncentracija, %						
	0	1	3	5	10	25	50
0,1	119,4	114,9	107,6	88,2	86,2	69,6	53,1
0,2	147,9	166,1	128,2	132,1	118,2	93,1	76,0
0,3	152,8	175,2	187,8	145,8	128,0	131,0	125,8
0,4	189,0	173,8	195,6	158,9	126,9	137,1	145,9
0,5	180,5	173,6	201,0	145,8	129,3	142,5	158,6
0,6	181,7	173,1	194,3	157,6	136,9	147,2	166,2
0,7	205,8	198,9	193,1	170,4	146,2	150,9	171,7
0,8	204,7	191,0	193,4	170,7	158,2	156,2	173,9
0,9	201,2	196,7	195,3	170,7	168,0	166,7	164,8

3.11 lentelė. Katalizatoriaus koncentracijos ir konversijos laipsnio įtaka PP termolizės reakcijų entropijos pokyčio (J/mol·K) vertėms, apskaičiuotoms pagal *it*-KAS metodą

α	ΔS^\ddagger (kJ/mol) vertės, kai katalizatoriaus koncentracija, %						
	0	1	3	5	10	25	50
0,1	-142,1	-147,5	-155,8	-182,9	-183,4	-204,3	-224,9
0,2	-99,5	-69,1	-123,1	-114,5	-131,0	-164,3	-184,4
0,3	-92,2	-55,5	-31,6	-92,8	-115,3	-100,0	-103,0
0,4	-38,9	-57,1	-19,7	-69,4	-116,9	-90,5	-70,9
0,5	-51,3	-56,7	-10,8	-89,4	-112,8	-81,9	-49,7
0,6	-49,8	-57,1	-19,6	-71,6	-100,7	-74,1	-37,9
0,7	-15,4	-18,1	-21,7	-52,0	-86,2	-68,4	-30,4
0,8	-17,1	-28,2	-22,3	-52,0	-67,9	-60,4	-26,9
0,9	-22,8	-22,1	-19,9	-50,0	-52,7	-44,1	-42,0

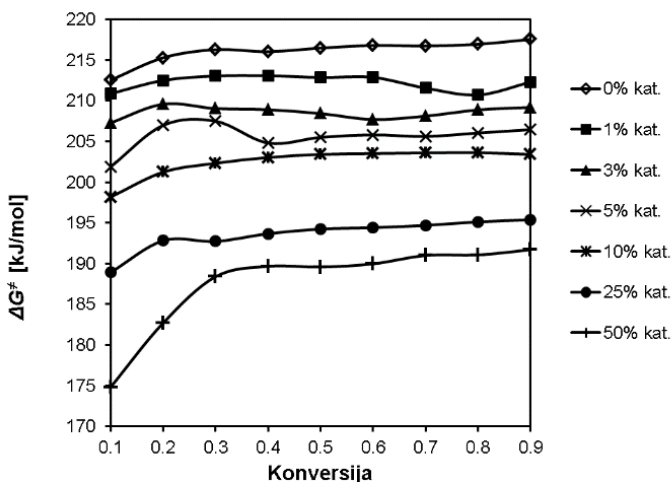
Reakcijos pradžioje bei pabaigoje, skilimo reakcijų entalpijos pokyčio vertė PP+kat. mišiniam mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišinyje. Visų mišinių skilimo reakcijų ΔH^\ddagger vertės yra 53,1–119,4 kJ/mol (kai $\alpha=0,1$) ir 164,8–201,2 kJ/mol (kai $\alpha=0,9$). Visiems mišiniam $E_a-\Delta H^\ddagger$ vertės, esant bet kokiai konversijai, atitinka 4,8–7,4 kJ/mol ir šios vertės atitinka RT sandaugą. Apskaičiuotos ΔS^\ddagger vertės turi aiškia kitimo tendenciją tik reakcijos pradžioje (kai $\alpha=0,1$) (žr. 3.11 lent.). Šios vertės mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišinyje, ir jos yra (-224,9) – (-142,1) J/(mol·K). Reakcijos pabaigoje ΔS^\ddagger vertės yra (-19,9) – (-22,8) J/(mol·K) (mišinių, kuriuose yra 0–3 % kat.) ir (-44,1) – (-52,7) J/(mol·K) (mišinių, kuriuose yra 5–50 % kat.). Reakcijos metu

entropijos pokytis padidėja, nes jų metu visada gaunamų junginių entropija didesnė. Kuo didesnė katalizatoriaus koncentracija, tuo tvarkingesnės struktūros sistema gaunama. Taip pat nustatyta, kad tarp E_a (arba ΔH^\ddagger) ir ΔS^\ddagger verčių egzistuoja tiesinė priklausomybė. PP mišinio, kuriame yra 3 % kat., E_a ir ΔS^\ddagger priklausomybės grafikas pateiktas 3.18 paveiksle.



3.18 pav. Entropijos pokyčio (ΔS^\ddagger) priklausomybė nuo aktyvacijos energijos (E_a) PP termokatalizinio (3 % katalizatoriaus) skilimo metu

Laisvosios Gibso energijos pokytis ΔG^\ddagger rodo bendrą sistemos energijos padidėjimą, kai iš pradinių reagentų susidaro aktyvus kompleksas. ΔG^\ddagger verčių priklausomybės nuo konversijos laipsnio pateiktos 3.19 pav. Šio parametro vertės kinta 175,1–217,5 kJ/mol intervale. Kiekvienam konversijos laipsniui ΔG^\ddagger vertės mažėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai mišinyje. Kiekvienam mišiniui reakcijos pradžioje (kai $\alpha \leq 0,3$) ΔG^\ddagger vertės akivaizdžiai padidėja dėl skilimo reakcijos greitį ribojančio etapo pokyčio (iš reakcijos inicijavimo į skilimą pagal atsitiktinio skilimo mechanizmą). Vėliau laisvosios Gibso energijos pokytis mažai kinta iki reakcijos pabaigos.



3.19 pav. Skirtingų PP ir katalizatoriaus mišinių terminio skilimo reakcijų laisvosiosios Gibso energijos pokyčio (ΔG^\ddagger) verčių priklausomybė nuo konversijos laipsnio (α)

Kinetinių ir termodinaminių duomenų palyginimas su literatūros duomenimis. Visus kinetinių ir termodinaminių rezultatų verčių kitimus gali sąlygoti skirtingų žaliavų naudojimas. Mėginių masė, forma bei tūris turi didelę įtaką termogramos pobūdžiui (Hatakeyama & Quinn, 1999), todėl apskaičiuoti parametrai daugelyje literatūros šaltinių skiriasi. PP termolizės reakcijos aktyvacijos energijos vertės gali siekti 223 kJ/mol (Kim & Oh, 2005), o priešeksponentinio faktoriaus vertės $-4,75 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (Li & Stoliarov, 2013). Teorinėje literatūroje, kaip ir šiame tyrime, nustatyta, kad aktyvacijos energijos vertės priklauso nuo konversijos (Filho, Graciliano, Silva, Sousa, & Araujo, 2005), o tikslios jos vertės taip pat priklauso ir nuo skaičiavimo metodo (Turmanova, Genieva, Dimitrova, & Vlaev, 2008; Kim & Oh, 2005). Termolizės reakcijos laipsnis gali būti daugiau nei 1 (Kim & Oh, 2005), o skilimas aprašomas n -tojo laipsnio kinetiniu modeliu (Turmanova, Genieva, Dimitrova, & Vlaev, 2008; Kim & Oh, 2005). Literatūroje termodinaminiai PP skilimo parametrai mažiau analizuoti nei kinetiniai. Jie gali turėti tokias vertes: $\Delta S^\ddagger = -214,9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $\Delta H^\ddagger = 60,7 \text{ kJ}/\text{mol}$ ir $\Delta G^\ddagger = 216,1 \text{ kJ}/\text{mol}$ (Turmanova, Genieva, Dimitrova, & Vlaev, 2008). Šiame darbe nustatyti nekatalizinės termolizės kinetiniai parametrai neprieštaruoja literatūroje pateiktiems duomenims, tačiau termodinaminiai parametrai skiriasi (išskyrus ΔG^\ddagger vertes) dėl skirtingos žaliavos bei nustatytų kitokių kinetinių parametru.

Tiek mokslinėje literatūroje, tiek ir šiame darbe, katalizatorius sumažina reakcijų aktyvacijos energiją (Filho, Graciliano, Silva, Sousa, & Araujo, 2005; Nie, et al., 2015; Mianowski & Siudyga, 2008) ir šis pokytis gali siekti iki $\sim 120 \text{ kJ}/\text{mol}$ (Mianowski & Siudyga, 2008). Aktyvacijos energijos sumažėjimas priklauso nuo naudoto katalizatoriaus ir jo koncentracijos. Dėl duomenų stokos literatūroje, termodinaminių PP+kat. parametru negalima palyginti su duomenimis, pateikiamais literatūroje.

3.3. Katalizatoriaus įtaka termolizės produktų savybėms

3.3.1. Skystųjų produktų savybės

Pradinių žaliavų skystųjų termolizės produktų šilumingumas buvo išmatuotas ir rezultatai pateikti 3.12 lentelėje. Iš gautų duomenų matyti, kad alifatinės struktūros pradinių žaliavų (PP, E/P, PP/EPDM, PE) šilumingumai kinta 45,2–46,7 MJ/kg ribose, o polistireno produktų šis dydis yra mažesnis ir kinta nuo 41,0 MJ/kg iki 41,5 MJ/kg. Galima teigti, kad produktų šilumingumo vertė priklauso tik nuo pradinės žaliavos cheminės struktūros.

3.12 lentelė. Katalizatoriaus įtaka skirtingų polimerų termolizės skystųjų produktų vidutiniam šilumingumui (MJ/kg)

Katalizatoriaus koncentracija, %	Šilumingumas (MJ/kg), kai termolizei naudota žaliava				
	PP	PP/EPDM	E/P	PS	PE
0	46,0	46,0	45,6	41,5	45,9
10	46,3	46,7	46,1	41,4	45,2
25	46,2	45,8	45,8	41,0	45,8

Skystųjų produktų kinematinė klampa bei tankis buvo nustatyti tik pirmai frakcijai kiekvienos žaliavos termolizės produktams su 25 % kat. kiekiu. Iš 3.13 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad išvardinti medžiagų fizikiniai parametrai didėja, didėjant distiliato virimo pradžios temperatūrai. Mažiausiomis visų parametų vertėmis pasižymi PP produktai, po to (didėjimo tvarka) gaunama, kad E/P, PP/EPDM ir PE, o didžiausiomis vertėmis pasižymi PS. Toks verčių pasiskirstymas sietinas su produktų molekulių struktūra ir jų tarpmolekuline sąveika. Aromatiniai žiedai, dėl jų plokščios struktūros ir stipresnės π elektronų tarpmolekulinės sąveikos, kompaktiškiau išsidėsto erdvėje, todėl PS žaliavos termolizės produktai yra didžiausio tankio. PE žaliavos termolizės produktuose daugiausia sudaryti iš linijinių angliavandenilių, kurie dėl savo simetrijos palyginti lengvai suformuoja didesnės tvarkos sritis, todėl šios žaliavos produktai yra aukštesnės stingimo temperatūros.

3.13 lentelė. Skirtingų žaliavų termokatalitinės termolizės su 25 % katalizatoriaus skystųjų produktų kinematinės klampos bei tankio priklausomybė nuo virimo pradžios temperatūros

Žaliava	Virimo pradžios temperatūra, °C	Kinematinė klampa (T=40 °C), mm ² /s	Tankis, g/cm ³
PP	50	0,8733	0,7395
	75	1,0617	0,7542
	100	1,2718	0,7658
	125	1,541	0,7831
	150	2,0393	0,7925
	200	3,5048	0,8084
PE	50	1,2552	0,7597
	75	1,4325	0,7679
	100	1,7803	0,7774
	125	2,5459	0,7921
	150	2,6136	0,7941
	200	4,1224	0,8179
PP/EPDM	50	1,2034	0,7522
	75	1,322	0,761
	100	1,8497	0,7751
	125	2,3628	0,7851
	150	2,7075	0,7935
	200	4,5614	0,8043
P/E	50	0,9292	0,7399
	75	1,2893	0,7606
	100	1,5098	0,7696
	125	2,2088	0,7823
	150	2,4377	0,8026
	200	4,2052	0,8213
PS	50	1,3953	0,9114
	125	1,4657	0,9078
	150	4,9357	0,9673
	200	16,088	1,0097

Sumaišius kiekvienos žaliavos ir katalizatoriaus mišinių kiekvieno bandymo frakcijas tarpusavyje, buvo nustatytos stingimo ir pliūpsnio temperatūrų priklausomybės nuo distiliato virimo pradžios temperatūros bei katalizatoriaus kiekio (žr .3.14 lent.). Tirti buvo tik tie mišiniai arba nudistiliuoti mėginiai, kurie, esant aplinkos temperatūrai, buvo skystos agregatinės būsenos. Tyrimų rezultatai rodo, kad kuo didesnė distiliato virimo pradžios temperatūra, tuo bandinio stingimo

ir pliūpsnio temperatūros būna didesnės. Taip pat, kuo didesnis kiekis katalizatoriaus panaudotas reakcijos metu, tuo mažesnė yra produkto stingimo temperatūra, nes katalizinės termolizės reakcijų metu gaunamas didesnis kiekis šakotos struktūros angliavandenilių. Pliūpsnio temperatūra priklauso nuo kiekvieno mišinio lakiųjų komponentų kiekio ir šis parametras nerodo aiškios kitimo tendencijos, esant vienodai distiliato virimo pradžios temperatūrai bei skirtingam katalizatoriaus kiekiui. Žemos stingimo bei pliūpsnio temperatūros nustatytos nealifatinųjų žaliavų skystiesiems termolizės produktams, nes skystuosiuose produktuose vyrauja mažesnės molekulinės masės ir šakotos struktūros junginiai. PS skystojo termolizės produkto stingimo ir pliūpsnio temperatūros vertėms įtakos turi aromatinių junginių kiekis, jų molekulinės masės bei stipresnė tarpmolekulinė sąveika.

3.14 lentelė. Skirtingų plastikų termolizės skystųjų produktų stingimo bei pliūpsnio temperatūros priklausomybė nuo distiliato virimo pradžios temperatūros ir katalizatoriaus koncentracijos

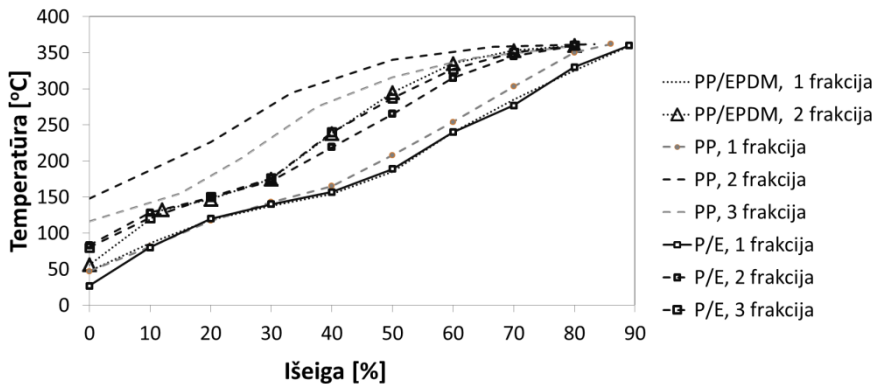
Žaliava	Katalizatoriaus kiekis, %	Distiliato virimo pradžios temperatūra, °C	Stingimo temperatūra, °C	Pliūpsnio temperatūra, °C
PP/EPDM	0	50	6	<1
		100	14	10
		150	19	52
	10	50	-65	0,1
		100	-64	14
		150	-40	49,3
		200	-16	82,2
	25	50	-89	<0,4
		100	-73	12,4
		150	-37	47,3
		200	-11	78,3
	PS	0	---	-51
100			-56	36,8
150			-45	49
200			-33	101,3
10		---	-73	28,5
		100	-93	39,2
		150	-71	46,2
		200	-32	103,2
25		---	-106	26,5
		100	-98	33
		150	-56	53,1
		200	-33	89

3.14 lentelės tęsinys

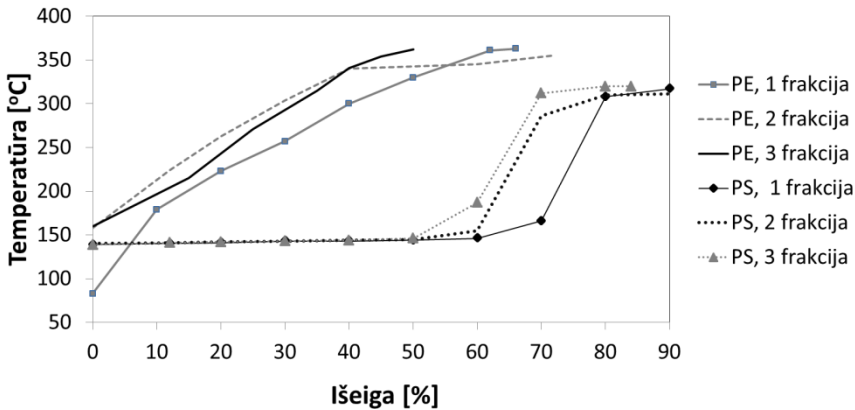
Žaliava	Katalizatoriaus kiekis, %	Distiliato virimo pradžios temperatūra, °C	Stingimo temperatūra, °C	Pliūpsnio temperatūra, °C	
E/P	0	50	-4	23,1	
		100	-3	27,2	
		150	11	52	
		200	17	74	
	10	50	<-122	<1	
		100	-112	18,3	
		150	-102	44,3	
		200	-82	75,2	
	25	50	<-122	2,5	
		100	-111	28,8	
		150	-105	46,1	
		200	-92	76	
PP	0	50	6	<1	
		100	13	3,1	
	10	50	<122	<1	
		100	-96	23	
		150	-74	52,8	
		200	-60	78,2	
	25	50	<122	<1	
		100	-110	20	
		150	-82	51,1	
		200	-58	74,9	
	PE	10	50	15	17
		25	50	-54	<1
100			-41	12	
150			-14	49,2	
200			1	86	

Distiliacijos charakteristikos. Plastikų nekatalizinės termolizės proceso metu gautų skystųjų produktų distiliacijos charakteristikos pateiktos 3.20 ir 3.21 paveiksluose. Iš pateiktų charakteristikų matyti, jog nearomatinių žaliavų (PP, PP/EPDM, PE, E/P) nekatalizinės termolizės produktų distiliacijos kreivių posvyrio kampas yra panašus iki ~40 % išeigos, kuris mažai priklauso nuo proceso frakcijos (žr. 3.20 ir 3.21 pav.). Po to kreivių posvyrio kampai daugiausia priklauso nuo žaliavos cheminės prigimties: mažiausiu (ir panašiu) posvyrio kampu pasižymi PP 2-os ir 3-ios frakcijos produktų distiliavimo kreivės, o visų kitų nearomatinių žaliavų visų frakcijų kreivių posvyrio kampai yra panašūs. PS termolizės atveju (žr. 3.21

pav.) gaunama, kad visų produkto frakcijų kreivės sutampa ir jų posvyrio kampai yra labai maži, kol nusidistiliuoja pagrindinio produkto komponento – stireno – izomerai (tada pasiekiami apie 50 % išeiga). PS termolizės produktų distiliacijos kreivių pobūdis yra specifinis. Distiliacijos temperatūra pradeda intensyviau kilti esant 50 % išeigai, o esant 60–75 % išeigai – staigiai didėja, po to vėl išlieka stabili. Tai paaiškinama stireno monomerų ir dimerų dominavimu termolizės skystajame produkte.



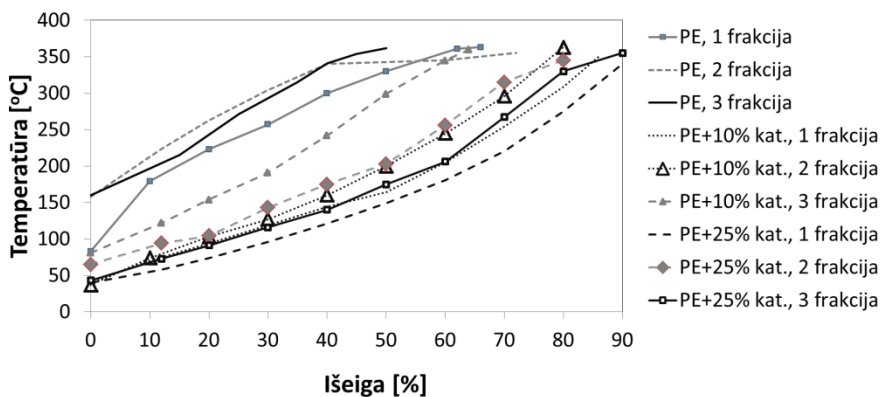
3.20 pav. Skirtingų PP, PP/EPDM ir E/P terminės termolizės skystųjų produktų frakcijų distiliavimo charakteristikos



3.21 pav. Skirtingų PE ir PS terminės termolizės skystųjų produktų frakcijų distiliavimo charakteristikos

Lyginant PE termolizės produktų distiliacijos charakteristikas (žr. 3.22 pav.) pastebėta, kad termolizės procese naudojant katalizatorių, distiliacijos kreivės yra nuožulnesnės nei produktų, gautų nekatalizinio proceso metu. Tai rodo, kad termolizėje dalyvaujantis katalizatorius inicijuoja karbenio jonus, kurių krūviai izomerizacijos metu lokalizuojasi arčiausiai angliavandenilio grandinės galo, kur yra

tretinių C-C ryšių ir skyļa, suformuodami mažesnės molekulinės masės bei virimo temperatūros produktus.



3.22 pav. Skirtingų PE terminės ir termokatalitinės termolizės skystųjų produktų frakcijų distiliavimo charakteristikos

3.15 lentelėje pateiktos visų žaliavų termolizės skystųjų produktų virimo pradžios temperatūra (VPT). Šis parametras labai priklauso nuo aušinimo sistemos parametrų – aušinančio agento temperatūros, produktų srauto, šilumokaitos paviršiaus ploto bei separatoriaus tūrio. Kadangi visų vykdytų termolizės eksperimentų aušinimo-kondensavimo sistemos parametrai buvo vienodi, todėl gautų skystųjų produktų virimo pradžios temperatūra priklauso nuo žaliavos cheminės prigimties bei termolizės proceso parametrų. Tyrimų rezultatai rodo, kad PS ir PP/EPDM termolizės proceso metu visų skystųjų produktų frakcijų VPT nepriklauso nuo katalizatoriaus koncentracijos pradiname mišinyje ir yra 123–140 °C PS bei 32–56 °C PP/EPDM termolizės atveju. Tai galima paaiškinti, kad terminės ir termokatalitinės termolizės metu yra gaunama panašios virimo temperatūros junginių. E/P, PP, PE termolizės atveju (kai naudojamas katalizatorius) 2-os ir 3-ios frakcijų VPT gerokai sumažėja. PE ir PP žaliavų 1-ą frakcijų VPT yra panašios terminiams bei termokataliziniams procesams, o E/P atveju 1-os frakcijos VPT šiek tiek padidėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai pradiname mišinyje.

3.15 lentelė. Katalizatoriaus koncentracijos įtaka skirtingų polimerų termolizės skystųjų produktų virimo pradžios temperatūrai

Katalizatoriaus koncentracija, %	Frakcija	Termolizės skystųjų produktų virimo pradžios temperatūra (°C), kai naudota žaliava				
		PP/EPDM	PE	PP	E/P	PS
0	1	47	83	47	27	139
	2	56	158	148	83	140
	3	-	160	116	80	139
10	1	42	39	32	30	137
	2	43	37	42	35	137
	3	32	81	41	23	135
25	1	35	40	34	34	126
	2	44	65	43	33	135
	3	52	43	47	29	123

Atlikus visų žaliavų frakcijų frakcinį distiliavimą nustatyta vidutinė benzininės bei dyzelinės frakcijos išeiga, kuri pateikta 3.16 lentelėje. Termokatalizinės termolizės metu, kai katalizatoriaus koncentracija yra 25 %, PP/EPDM, PE, PP ir E/P žaliavų skystųjų produktų benzininės frakcijos išeigos gali būti iki 60–70 %. PS termolizės metu geresnės benzininės frakcijos išeigos gaunamos, kai katalizatoriaus koncentracija yra 10 %. Dėl didelio aromatinių junginių kiekio PS termolizės produktuose, ši žaliava gali būti naudojama tik kaip komponentė benzininiam kurui gaminti, kad pagerintų jo oktanių skaičių. Jei, norint pagaminti dyzelinį kurą, atliekama nearomatinių plastikų termolizė, tada geriausios tikslinio produkto išeigos gaunamos nekatalizinio proceso metu. Prieš naudojant plastikų skystuosius termolizės produktus kaip kurą, juos reiktų dar chemiškai stabilizuoti.

3.16 lentelė. Vidutinės benzino ir dyzelino frakcijų išeigos priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos ir žaliavos rūšies

Katalizatoriaus koncentracija, %	Benzino frakcijos išeiga, masės %, kai naudota žaliava					Dyzelino frakcijos išeiga, masės %, kai naudota žaliava				
	PP/EPDM	PE	PP	E/P	PS	PP/EPDM	PE	PP	E/P	PS
0	45,3	11,3	29,7	42,0	65,4	37,4	49,9	44,5	39,2	28,8
10	51,9	46,7	60,4	58,6	66,7	38,1	28,7	32,1	35,2	23,6
25	69,4	59,0	62,5	71,8	63,4	22,5	28,7	31,3	25,2	22,5

PP, E/P, PP/EPDM skystųjų produktų metalų ir kitų elementų koncentracijos buvo nustatytos nekatalizinio proceso destrukcijos produktuose. Iš 3.17 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad visų žaliavų, nepriklausomai nuo VPT, skystuosiuose produktuose viršijamas leistinas kiekis, kuris EN590 standarte yra pateikiamas kaip peleningumas (iki 100mg/kg) (EN 590, 2018). Didėjant VPT, įvairių elementų (Fe,

V, Zn, P, Ni, Mn, Cd, Ca, Cu) junginiai gali koncentruotis. Atliekant atmosferinės rektifikacijos procesą, metalų koncentracija skystuosiuose produktuose būtų sumažinta, pašalinant jų junginius iš skystojo produkto ir atitiktą kurui keliamus reikalavimus.

3.17 lentelė. Elementų koncentracijos skystuosiuose PP/EPDM, E/P ir PP nekatalizinės termolizės produktuose, esant skirtingai jų virimo pradžios temperatūrai

Žaliava		PP/EPDM			E/P	PP		
VPT, °C		50	100	150	200	50	100	150
Elemento konc. skystajame produkte, mg/kg	As	< a.r.*	0,71	< a.r.	< a.r.	< a.r.	< a.r.	< a.r.
	Ca	14,45	4,41	16,29	201	899	780,4	674
	Cd	< a.r.	< a.r.	< a.r.	< a.r.	0,81	0,77	1,12
	Cr	< a.r.	< a.r.	< a.r.	79,61	< a.r.	0,397	0,31
	Cu	10,84	11,61	9,08	7,80	88,90	59,0	36,91
	Fe	2,76	2,90	7,067	56,08	3,55	6,61	22,09
	Mg	4,43	0,61	1,381	14,21	34,38	41,84	26,42
	Mn	< a.r.	< a.r.	< a.r.	1,97	< a.r.	< a.r.	1,93
	Ni	< a.r.	< a.r.	< a.r.	208,40	< a.r.	0,05	3,00
	P	86,83	33,89	38,33	26,35	< a.r.	14,92	27,25
	Pb	< a.r.	< a.r.	< a.r.	< a.r.	< a.r.	< a.r.	< a.r.
	Ti	2,099	0,17	0,021	11,18	612,30	509,0	464,50
	V	1,031	< a.r.	0,007	0,15	1,04	1,75	1,97
	Zn	1,84	1,05	0,7	2,61	4,46	3,98	9,84
Iš viso:	124,28	55,35	72,873	609,36	1644,44	1418,70	1269,34	

*a.r. – aptikimo riba.

Lyginant ištirtas skystųjų termolizės produktų savybes su standarte (EN 590, 2018) pateiktomis atitinkamomis vertėmis galima teigti, kad padidinus nearomatinių žaliavų skystųjų produktų VPT, jų tankio, pliūpsno temperatūros, kinematinės klampos vertės atitiktą dyzelinui keliamus reikalavimus, išskyrus įvairių elementų koncentracijas skystajame produkte.

3.3.2. Kietųjų produktų savybės

Kokso išeiga ir peleningumas. Nustatyta, kad visų tipų žaliavų termolizės metu kokso išeigos didėja, didėjant katalizatoriaus koncentracijai (žr. 3.18 lent.). Didžiausios kokso išeigos gaunamos PE ir PS termolizės metu. PS žaliavoje dominuoja aromatinės struktūros, kurios termolizės metu suskyla per alifatinius ryšius, išliekant benzeno žiedams, kurie vėliau antrinėse kitimo reakcijose polikondensuojasi suformuodami koksą. Todėl logiška, kad PS nekatalizinės

termolizės metu kokso likutyje susiformuoja daugiausia. Kaip rodo tyrimų rezultatai, katalizatorius daugiausiai lemia kokso formavimąsi, vykstant PE termolizei. Termolizės metu dalyvaujant katalizatoriui susiformuoja linijiniai karbono jonų fragmentai, kurių tolesnio cheminio kitimo pusiausvyra, esant proceso sąlygoms, pastumta į aromatinų junginių pusę dėl pastarųjų mažesnės Gibso laisvosios energijos.

3.18 lentelė. Vidutinės įvairių žaliavų termolizės kietojo produkto kokso išeigos (masės %) priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

Katalizatoriaus koncentracija, %	Termolizės kietojo produkto kokso išeiga (%), kai naudota žaliava				
	PP	PP/EPDM	E/P	PS	PE
0	4,61	13,26	5,64	28,35	21,05
10	17,42	14,68	9,80	31,37	53,11
25	31,56	29,88	26,85	81,81	99,35

Termolizės kietųjų produktų peleningumai pateikti 3.19 lentelėje. Didžiausiu peleningumu pasižymi nekatalizinės termolizės kietieji produktai, kurių vertės kinta ~71–95 % ribose. Katalizinės termolizės atveju nustatytos peleningumo vertės gaunamos mažesnės, nes pelenų kiekis yra priklausomas nuo proceso metu susiformavusio kokso, tad jų kiekiai yra atvirščiai priklausomi.

3.19 lentelė. Plastikų termolizės kietųjų produktų peleningumų (%) priklausomybė nuo katalizatoriaus koncentracijos

Katalizatoriaus koncentracija, %	Termolizės kietojo produkto peleningumas (%), kai naudota žaliava				
	PP	PP/EPDM	E/P	PS	PE
0	95,39	86,74	94,36	71,65	78,95
10	82,58	85,32	90,2	68,63	46,89
25	68,44	70,12	73,15	18,19	0,65

Anksčiau pateiktus rezultatus patvirtina ir kietųjų termolizės produktų šilumingumo tyrimai. Visų žaliavų katalizinės termolizės kietieji produktai yra nedegūs šilumingumo nustatymo eksperimento sąlygomis, nes katalizatoriaus porose esantis koksas tyrimų metu neužsidegdavo arba sudegdavo tik iš dalies dėl prastos deguonies difuzijos katalizatoriaus viduje. Todėl mėginių išskirtas šilumos kiekis buvo mažesnis už naudoto kalorimetro nustatymo ribą. Nekatalizinės termolizės likučių šilumingumo vertės: PE – 6,35 MJ/kg, PS – 13,39 MJ/kg, PP/EPDM – 3,54 MJ/kg. Minėtų žaliavų šilumingumo vertė tiesiogiai priklauso nuo kietajame produkte esančių suodžių ir kokso kiekio. PP ir E/P žaliavų nekatalizinės termolizės kietųjų produktų šilumingumo nustatyti nepavyko, nes, dėl palyginti didelio mineralinių medžiagų kiekio tiriamajame mėginyje, grandininės degimo reakcijos nevysta.

Elementų koncentracijos kietųjų termolizės produktų pelenuose pateiktos 3.20 lentelėje. Ši analizė atlikta tik nekatalizinės termolizės produktams siekiant nustatyti,

ar terminio proceso metu metalų junginiai pasišalina kartu su dujiniais (kondensuojamais ir nekondensuojamais) produktais. Lyginant lentelėje pateiktus duomenis su pradinėse žaliavose rastais elementais (žr. 1.3 lent.) matyti, kad visų žaliavų visi tirti elementai yra sukonzentruojami kietajame termolizės produkte, išskyrus titaną ir fosforą. PE ir E/P termolizės produkte Ti koncentracija yra panaši į pradinėje žaliavoje esančią šio elemento koncentraciją, PP/EPDM atveju – Ti kietajame produkte sukonzentruojamas ~2 kartus, o PS ir PE atvejais šis elementas yra daugiausiai sukonzentruojamas (>14 kartų), matyt, dėl Ti kompleksų sudarymo su nesočiuosius ryšius arba konjuguotąsias elektronų sistemas turinčiais junginiais. PP/EPDM ir PP produktuose nesukonzentruojami atitinkamai P ir Ti, kurių lakieji kompleksiniai junginiai su angliavandeniliais pateko į skystuosius termolizės produktus.

Remiantis literatūros duomenimis, katalizinės termolizės metu būtų gaunami švaresni skystieji produktai, nes katalizatorius sulaiko įvairius elementus savo porose, todėl sumažina teršalų (pvz. K, P, S, Cl, Br) kiekį termolizės skystuosiuose produktuose (Miskolczi, Ates, & Borsodi, 2013).

3.20 lentelė. Elementų koncentracija skirtingų plastikų nekatalizinės termolizės kietuosiuose produktuose

Elementas	Elementų koncentracija (mg/kg) kietuosiuose produktuose, kai naudota žaliava				
	PP	PE	PS	E/P	PP/EPDM
Al	16410	26850	3151	26030	25300
Ca	22650	50720	26920	5758	47300
Cr	50,3	366,2	14040	468,6	399
Cu	48,82	302,8	4886	250,7	196,4
Fe	1045	10850	9031	7821	7990
K	309,5	2342	3008	607,4	1604
Mg	7749	10510	2049	23330	10870
Mn	19,6	174,9	1613	52,88	81,55
Na	1680	4190	729,9	536,9	1293
Ni	15,2	158,8	26960	694,2	917,3
P	< a.r.	883,4	1795	< a.r.	< a.r.
Ti	15,9	4463	881,7	2312	2367

3.4. Termolizės technologinė schema

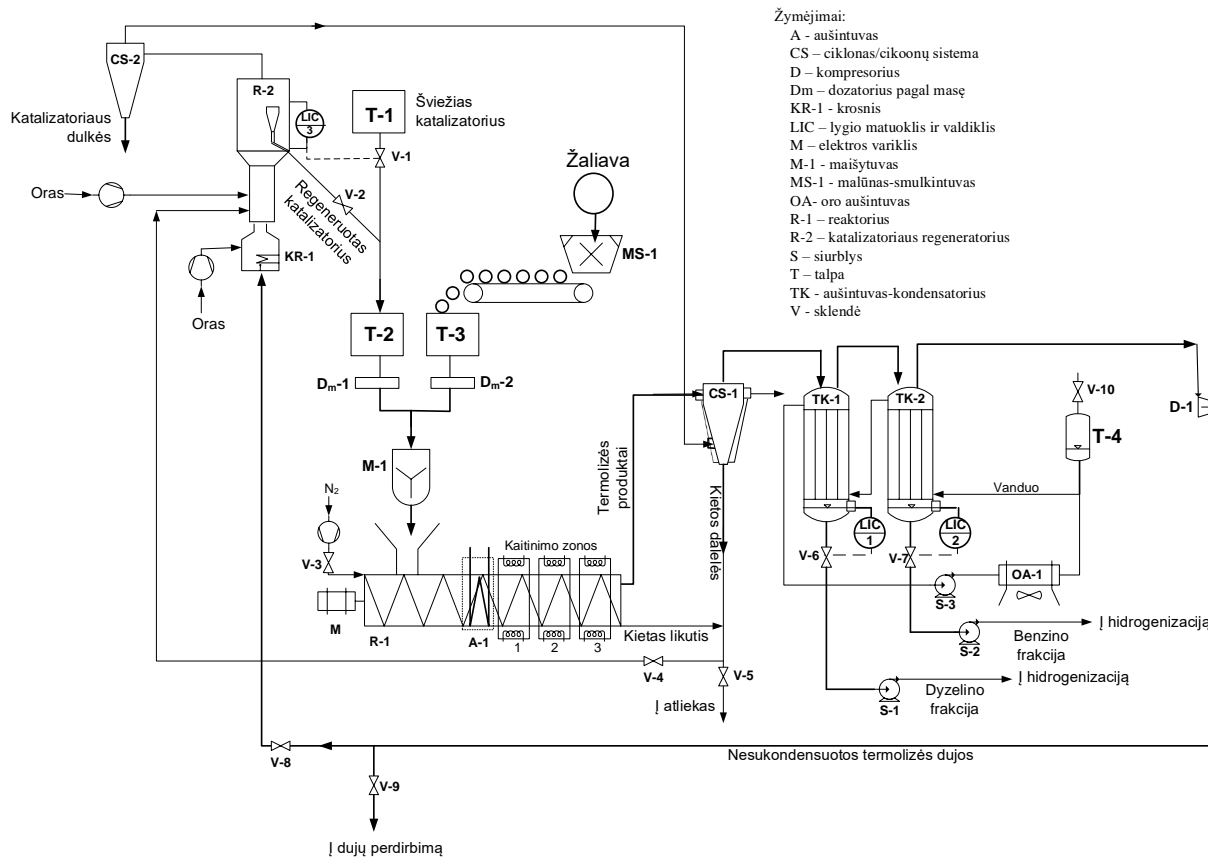
Plastikų termolizei rekomenduojama technologinė schema pateikta 3.23 paveiksle. Schemoje pavaizduotas termolizės procesas yra nuolatinis, pritaikytas iki 100 kg plastiko 12 h trukmės termolizės procesui, esant atmosferiniam slėgiui. Siekiant išgauti didesnę benzininio arba dyzelinio kuro frakciją, procesą atitinkamai reiktų vykdyti naudojant katalizatorių arba vykdant nekatalizinę termolizę.

Susmulkintos plastikų atliekos ir katalizatorius yra laikomi bunkeriuose (T–2 ir T–3), iš kurių svoriniais dozatoriais (D_m-1 ir D_m-2) pasverti atitinkami medžiagų kiekiai, t. y. 100 kg smulkintų plastikų ir nustatytas katalizatoriaus kiekis, yra sumaišomi maišytuve M-1 ir tiekiami į nuolatinio veikimo reaktorių (R–1), kurio tūris 150 dm³, žaliavos tiekimo greitis – 4 kg plastiko/val. Reaktoriaus darbinė

temperatūra yra 25–550 °C, proceso metu palaikomas atmosferinis slėgis. Dėl proceso saugumo, reaktoriaus sienelių storis parenkamas taip, kad atlaikytų iki 5 bar slėgį. Procesas vykdomas azoto atmosferoje, reaktorių kaitinant elektriniais kaitinimo elementais. Termolizės proceso metu susidarę dujiniai skilimo produktai pirmiausia išvalomi nuo kietųjų dalelių ciklonų kaskadoje (CS-1), po to nukreipiami į kondensatorių (TK-1), kuriame susikondensuoja dyzelino frakcija (>200 °C), o kondensatoriuje (TK-2) – benzino frakcija. Abi frakcijos iš kondensatorių išpumpuojamos siurbliais (S-1 ir S-2). Srauto debitas valdomas lygio matuokliais-valdikliais (LIC-1 ir LIC-2) reguliuojant sklendžių (V-6 ir V-7) atsidarymą. Skystųjų frakcijų srautai išpumpuojami į hidrogenizacijos įrenginį. Likę lengviausieji termolizės produktai (dujos) kompresoriumi (D-1) tiekiami į katalizatoriaus regeneratoriaus krosnį (KR-1) arba į dujų perdirbimo procesą.

Kietieji termolizės produktai iš reaktoriaus (R-1) ir ciklonų kaskados (CS-1) gali būti nukreipti į katalizatoriaus regeneratorių (R-2), kai vykdomas katalizinis termolizės procesas arba išmetami į atliekas, kai vykdomas nekatalizinis termolizės procesas. Katalizatoriaus regeneratoriuje kietas likutis yra išdeginamas esant atmosferiniam slėgiui, sukuriant oro srautą. Regeneratoriuje įtaisytas lygio matuoklis (LIC-3) leidžia papildyti regeneratorių šviežiu katalizatoriumi iš talpos (T-1) tuo atveju, kai pseudoverdančio sluoksnio aukštis yra per mažas. Reageneruotas katalizatorius dėl regeneratoriuje įrengtos ciklonų kaskados yra surenkamas ir nukreipiamas į talpą T-2. Ši talpa nuolat papildoma šviežiu katalizatoriumi iš talpos T-3 tinkamam katalizatoriaus aktyvumui palaikyti. Katalizatoriaus regeneravimas gali būti atliktas iki 3 kartų, priklausomai nuo termolizei naudojamos žaliavos užterštumo. Iš regeneratoriaus (R-2) išeinančios dujos nuo katalizatoriaus dulkių išvalomos ciklonų kaskadoje (CS-2) ir tiekiamos ciklono (CS-1) šildymui.

Termolizės procesui stabdyti reiktų nutraukti žaliavos tiekimą į reaktorių (R-1), kuris turi būti aušinamas aušintuvu A-1. Sukondensuoti skystieji produktai iš kondensatorių (TK-1/2) turi būti išpumpuojami, procese nesunaudotos termolizės dujos nukreipiamos į dujų perdirbimo įrenginius, nutraukiamas katalizatoriaus regeneratoriaus kaitinimas ir sustabdomas oro tiekimas į regeneratorių, o karštas katalizatorius atvėsina talpoje T-2.



3.23 pav. Termolizės proceso technologinė schema

3.5. Antropogeninio plastikų apdoravimo įtaka termolizės produktų išėigoms

Biocheminis plastikų skaidymo bandymas atliktas norint nustatyti sendintų bei biochemiškai skaidytų plastikų savybių pokyčius bei nustatyti šių apdoravimų įtaką termolizės produktų išėigoms. Pirmiausia bandymai buvo atlikti Petri lėkštelėse, kad būtų nustatytos tinkamiausios biocheminio skaidymo salygos ilgalaikio skaidymo bandymams skystojoje terpėje. Antropogeninio plastikų apdoravimo įtaka mechaninėms savybėms ir termolizės produktų išėigoms nustatyta, atlikus ilgalaikio biocheminio skaidymo bandymą, lyginant mėginių savybes prieš apdoravimą ir po jo.

3.5.1. Bandymai Petri lėkštelėse

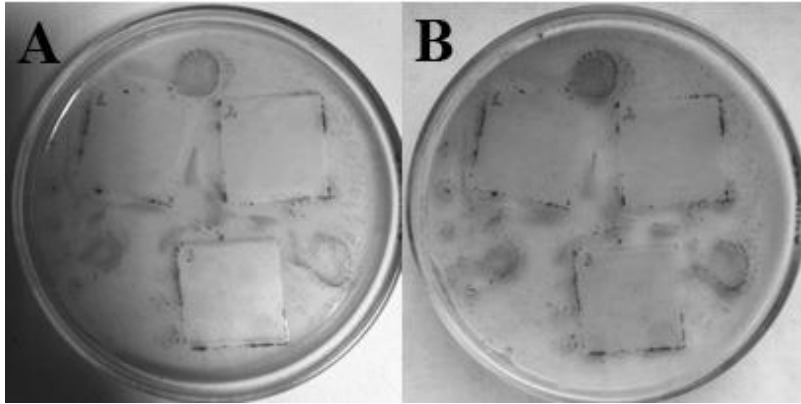
Masės pokytis. 6 savaičių trukmės pirminiai biocheminio skaidymo bandymai buvo atlikti Petri lėkštelėse, naudojant agarizuotą terpę su anglies šaltiniu ir be jo. Visų plastikų (kontrolinių mėginių ir abiotiškai sendintų plėvelių) masės pokyčiai pateikti 3.21 lentelėje. Iš lentelės duomenų matyti, kad visų PP ir PE kontrolinių bei abiotiškai veiktų mėginių, taip pat ir PS kontrolinių mėginių, didžiausi masės nuostoliai nustatyti naudojant terpę be gliukozės, kai plastikų mėginiai yra tiesiogiai naudojami kaip anglies šaltinis. Termiškai ir UV spinduliais veiktų PS mėginių didesni masės nuostoliai nustatyti mėginiuose, skaidytuose naudojant terpę su gliukoze. Taigi, pastariesiems mėginiams efektyvesnis skaidymas vyksta, kai sendinti PS yra veikiami mikromicetų metabolizmo produktais. Didžiausi masės nuostoliai nustatyti UV spinduliuote veiktiems mėginiams ir yra ~2 % (PE ir PP atitinkamiems mėginiams) bei ~0,6 % PS-UV, nes oksiduoti polimerų produktai yra utilizuojami ir naudojami mikromicetams auginti (Roy, et al., 2008). Polimerų švitinimas UV spinduliais lemia galinių grupių oksidaciją iki karbonilgrupės, o po to C-C ryšiai skyla ir susidaro mažesnės molekulinės masės junginiai (Arutchelvi, et al., 2008). Mėginių masės nuostoliai reiškia, jog po biocheminio skaidymo įvyko polimerų molekulinės masės sumažėjimas (Nowak, Pajak, Drozd-Bratkowicz, & Rymarz, 2011).

3.21 lentelė. Plastikų masės nuostoliai, atliekant biocheminį skaidymą Petri lėkštelėse

Mėginys	Masės nuostoliai, %	
	Terpė su gliukoze	Terpė be gliukozės
PP-K*	0,36	0,45
PP-T*	0,24	0,31
PP-UV*	2,07	2,15
PE-K	0,07	0,41
PE-T	0,42	0,72
PE-UV	1,68	2,32
PS-K	0,07	0,13
PS-T	0,14	0,04
PS-UV	0,63	0,48

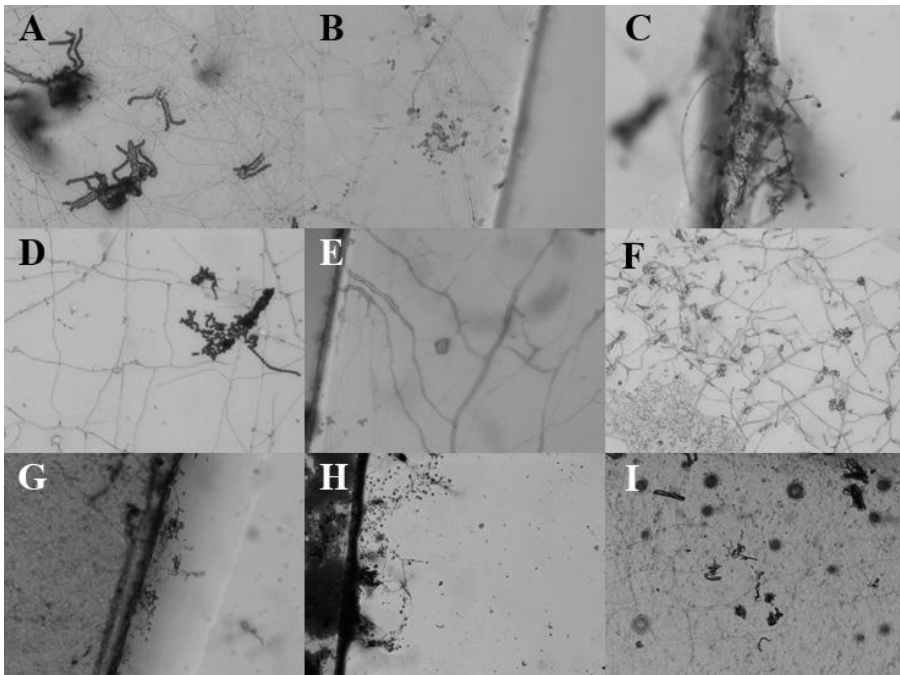
* Sendinimo sąlygos: K – kontrolė (nesendinta), T – termiškai sendinta, UV – veikta ultravioletiniais spinduliais.

Vizualus bandinių įvertinimas pagal 5 taškų sistemą bei mikroskopinė analizė. Viso bandymo (6 savaitių trukmės) metu stebėtas bandinių, laikomų ant terpės be anglies šaltinio, paviršiaus pažeidimas. Eksperimento metu per pirmą savaitę buvo pastebėtas akivaizdus pokytis – apaugimas mikromicetais matomas plika akimi, dengė iki 25 % mėginio paviršiaus (5 taškų sistemoje – 2 taškai), o toliau išoriškai apžiūrint bandinius nebuvo įmanoma pastebėti didesnių akivaizdžių skirtumų. 3.24 paveiksle pavaizduoti PS UV bandinių Petri lėkštelių nuotraukos po 3 savaitių ir po 6 savaitių biocheminio skaidymo.

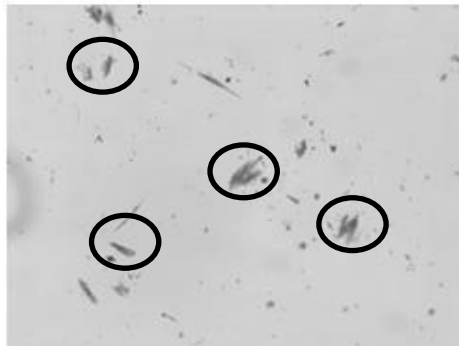


3.24 pav. PS-UV bandiniai po 3 (A) ir po 6 (B) savaitių laikymo ant terpės be anglies šaltinio

Mėginių apžiūra šviesos mikroskopu patvirtino, kad mikromicetai daugiausiai augo prie plastikų mėginių kraštų (žr. 3.25 pav.). Iš fotografuojančiu mikroskopu gautų nuotraukų matyti, kad ant visų tirtų mėginių užfiksuota mikromicetų hifų ir sporų. Daugiausia jų matyti ant PP-UV ir PE-UV spinduliais sendintų plėvelių. Iš PE kontrolinių mėginių mikroskopinių nuotraukų matyti, kad bioskaidymo metu išryškėja polimero kristalinės zonos (žr. 3.26 pav.). Kristalinių zonų išryškėjimas taip pat buvo matomas ir PP-T mėginio paviršiuje, nes mikromicetai gali skaidyti tik amorfinės polimerų vietas, neveikdami kristalinių zonų (Arutchevi, et al., 2008).



3.25 pav. *PE-K* (A), *PE-T* (B), *PE-UV* (C), *PP-K* (D), *PP-T* (E), *PP-UV* (F); *PS-K* (G), *PS-T* (H), *PS-UV* (I) bandinių mikronuotraukos su mikromicetų miceliu ant bandinių paviršiaus, po 6 savaičių biocheminio bandymo Petri lėkštelėse naudojant terpę be anglies šaltinio. Nuotraukų didinimas – 40 kartų (A-F) ir 10 kartų (G-I)



3.26 pav. *PE-K* bandinio mikronuotraukos po biocheminio apdorojimo Petri lėkštelėse. Kristalinės sritys apibrauktos. Didinimas 10 kartų

3.5.2. Ilgalaikis plastikų plėvelių bioskaidymo eksperimentas skystojoje terpėje bei dirvožemyje

Mikromicetai, išskirti iš skystosios terpės bei dirvožemio. Dirvožemio aktyvumas buvo įvertintas pagal užkastos medvilninės vatos svorio sumažėjimą: po 3 mėnesių svorio sumažėjimas buvo 9,1 %, po 6 mėn. – 10,2 %, po 9 mėn. – 11,4 %, po 12 mėn. – 12,1 %, po 15 mėn. – 12,8 %, po 18 mėn. – 13,5 %, po 21 mėn. – 14,2 %, po 24 mėn. – 14,9 %, po 27 mėn. – 15,6 %, po 30 mėn. – 16,3 %, po 33 mėn. – 17,0 %, po 36 mėn. – 17,7 %, po 39 mėn. – 18,4 %, po 42 mėn. – 19,1 %, po 45 mėn. – 19,8 %, po 48 mėn. – 20,5 %, po 51 mėn. – 21,2 %, po 54 mėn. – 21,9 %, po 57 mėn. – 22,6 %, po 60 mėn. – 23,3 %, po 63 mėn. – 24,0 %, po 66 mėn. – 24,7 %, po 69 mėn. – 25,4 %, po 72 mėn. – 26,1 %, po 75 mėn. – 26,8 %, po 78 mėn. – 27,5 %, po 81 mėn. – 28,2 %, po 84 mėn. – 28,9 %, po 87 mėn. – 29,6 %, po 90 mėn. – 30,3 %, po 93 mėn. – 31,0 %, po 96 mėn. – 31,7 %, po 99 mėn. – 32,4 %, po 102 mėn. – 33,1 %, po 105 mėn. – 33,8 %, po 108 mėn. – 34,5 %, po 111 mėn. – 35,2 %, po 114 mėn. – 35,9 %, po 117 mėn. – 36,6 %, po 120 mėn. – 37,3 %, po 123 mėn. – 38,0 %, po 126 mėn. – 38,7 %, po 129 mėn. – 39,4 %, po 132 mėn. – 40,1 %, po 135 mėn. – 40,8 %, po 138 mėn. – 41,5 %, po 141 mėn. – 42,2 %, po 144 mėn. – 42,9 %, po 147 mėn. – 43,6 %, po 150 mėn. – 44,3 %, po 153 mėn. – 45,0 %, po 156 mėn. – 45,7 %, po 159 mėn. – 46,4 %, po 162 mėn. – 47,1 %, po 165 mėn. – 47,8 %, po 168 mėn. – 48,5 %, po 171 mėn. – 49,2 %, po 174 mėn. – 49,9 %, po 177 mėn. – 50,6 %, po 180 mėn. – 51,3 %, po 183 mėn. – 52,0 %, po 186 mėn. – 52,7 %, po 189 mėn. – 53,4 %, po 192 mėn. – 54,1 %, po 195 mėn. – 54,8 %, po 198 mėn. – 55,5 %, po 201 mėn. – 56,2 %, po 204 mėn. – 56,9 %, po 207 mėn. – 57,6 %, po 210 mėn. – 58,3 %, po 213 mėn. – 59,0 %, po 216 mėn. – 59,7 %, po 219 mėn. – 60,4 %, po 222 mėn. – 61,1 %, po 225 mėn. – 61,8 %, po 228 mėn. – 62,5 %, po 231 mėn. – 63,2 %, po 234 mėn. – 63,9 %, po 237 mėn. – 64,6 %, po 240 mėn. – 65,3 %, po 243 mėn. – 66,0 %, po 246 mėn. – 66,7 %, po 249 mėn. – 67,4 %, po 252 mėn. – 68,1 %, po 255 mėn. – 68,8 %, po 258 mėn. – 69,5 %, po 261 mėn. – 70,2 %, po 264 mėn. – 70,9 %, po 267 mėn. – 71,6 %, po 270 mėn. – 72,3 %, po 273 mėn. – 73,0 %, po 276 mėn. – 73,7 %, po 279 mėn. – 74,4 %, po 282 mėn. – 75,1 %, po 285 mėn. – 75,8 %, po 288 mėn. – 76,5 %, po 291 mėn. – 77,2 %, po 294 mėn. – 77,9 %, po 297 mėn. – 78,6 %, po 300 mėn. – 79,3 %, po 303 mėn. – 80,0 %, po 306 mėn. – 80,7 %, po 309 mėn. – 81,4 %, po 312 mėn. – 82,1 %, po 315 mėn. – 82,8 %, po 318 mėn. – 83,5 %, po 321 mėn. – 84,2 %, po 324 mėn. – 84,9 %, po 327 mėn. – 85,6 %, po 330 mėn. – 86,3 %, po 333 mėn. – 87,0 %, po 336 mėn. – 87,7 %, po 339 mėn. – 88,4 %, po 342 mėn. – 89,1 %, po 345 mėn. – 89,8 %, po 348 mėn. – 90,5 %, po 351 mėn. – 91,2 %, po 354 mėn. – 91,9 %, po 357 mėn. – 92,6 %, po 360 mėn. – 93,3 %, po 363 mėn. – 94,0 %, po 366 mėn. – 94,7 %, po 369 mėn. – 95,4 %, po 372 mėn. – 96,1 %, po 375 mėn. – 96,8 %, po 378 mėn. – 97,5 %, po 381 mėn. – 98,2 %, po 384 mėn. – 98,9 %, po 387 mėn. – 99,6 %, po 390 mėn. – 100,3 %, po 393 mėn. – 101,0 %, po 396 mėn. – 101,7 %, po 399 mėn. – 102,4 %, po 402 mėn. – 103,1 %, po 405 mėn. – 103,8 %, po 408 mėn. – 104,5 %, po 411 mėn. – 105,2 %, po 414 mėn. – 105,9 %, po 417 mėn. – 106,6 %, po 420 mėn. – 107,3 %, po 423 mėn. – 108,0 %, po 426 mėn. – 108,7 %, po 429 mėn. – 109,4 %, po 432 mėn. – 110,1 %, po 435 mėn. – 110,8 %, po 438 mėn. – 111,5 %, po 441 mėn. – 112,2 %, po 444 mėn. – 112,9 %, po 447 mėn. – 113,6 %, po 450 mėn. – 114,3 %, po 453 mėn. – 115,0 %, po 456 mėn. – 115,7 %, po 459 mėn. – 116,4 %, po 462 mėn. – 117,1 %, po 465 mėn. – 117,8 %, po 468 mėn. – 118,5 %, po 471 mėn. – 119,2 %, po 474 mėn. – 119,9 %, po 477 mėn. – 120,6 %, po 480 mėn. – 121,3 %, po 483 mėn. – 122,0 %, po 486 mėn. – 122,7 %, po 489 mėn. – 123,4 %, po 492 mėn. – 124,1 %, po 495 mėn. – 124,8 %, po 498 mėn. – 125,5 %, po 501 mėn. – 126,2 %, po 504 mėn. – 126,9 %, po 507 mėn. – 127,6 %, po 510 mėn. – 128,3 %, po 513 mėn. – 129,0 %, po 516 mėn. – 129,7 %, po 519 mėn. – 130,4 %, po 522 mėn. – 131,1 %, po 525 mėn. – 131,8 %, po 528 mėn. – 132,5 %, po 531 mėn. – 133,2 %, po 534 mėn. – 133,9 %, po 537 mėn. – 134,6 %, po 540 mėn. – 135,3 %, po 543 mėn. – 136,0 %, po 546 mėn. – 136,7 %, po 549 mėn. – 137,4 %, po 552 mėn. – 138,1 %, po 555 mėn. – 138,8 %, po 558 mėn. – 139,5 %, po 561 mėn. – 140,2 %, po 564 mėn. – 140,9 %, po 567 mėn. – 141,6 %, po 570 mėn. – 142,3 %, po 573 mėn. – 143,0 %, po 576 mėn. – 143,7 %, po 579 mėn. – 144,4 %, po 582 mėn. – 145,1 %, po 585 mėn. – 145,8 %, po 588 mėn. – 146,5 %, po 591 mėn. – 147,2 %, po 594 mėn. – 147,9 %, po 597 mėn. – 148,6 %, po 600 mėn. – 149,3 %, po 603 mėn. – 150,0 %, po 606 mėn. – 150,7 %, po 609 mėn. – 151,4 %, po 612 mėn. – 152,1 %, po 615 mėn. – 152,8 %, po 618 mėn. – 153,5 %, po 621 mėn. – 154,2 %, po 624 mėn. – 154,9 %, po 627 mėn. – 155,6 %, po 630 mėn. – 156,3 %, po 633 mėn. – 157,0 %, po 636 mėn. – 157,7 %, po 639 mėn. – 158,4 %, po 642 mėn. – 159,1 %, po 645 mėn. – 159,8 %, po 648 mėn. – 160,5 %, po 651 mėn. – 161,2 %, po 654 mėn. – 161,9 %, po 657 mėn. – 162,6 %, po 660 mėn. – 163,3 %, po 663 mėn. – 164,0 %, po 666 mėn. – 164,7 %, po 669 mėn. – 165,4 %, po 672 mėn. – 166,1 %, po 675 mėn. – 166,8 %, po 678 mėn. – 167,5 %, po 681 mėn. – 168,2 %, po 684 mėn. – 168,9 %, po 687 mėn. – 169,6 %, po 690 mėn. – 170,3 %, po 693 mėn. – 171,0 %, po 696 mėn. – 171,7 %, po 699 mėn. – 172,4 %, po 702 mėn. – 173,1 %, po 705 mėn. – 173,8 %, po 708 mėn. – 174,5 %, po 711 mėn. – 175,2 %, po 714 mėn. – 175,9 %, po 717 mėn. – 176,6 %, po 720 mėn. – 177,3 %, po 723 mėn. – 178,0 %, po 726 mėn. – 178,7 %, po 729 mėn. – 179,4 %, po 732 mėn. – 180,1 %, po 735 mėn. – 180,8 %, po 738 mėn. – 181,5 %, po 741 mėn. – 182,2 %, po 744 mėn. – 182,9 %, po 747 mėn. – 183,6 %, po 750 mėn. – 184,3 %, po 753 mėn. – 185,0 %, po 756 mėn. – 185,7 %, po 759 mėn. – 186,4 %, po 762 mėn. – 187,1 %, po 765 mėn. – 187,8 %, po 768 mėn. – 188,5 %, po 771 mėn. – 189,2 %, po 774 mėn. – 189,9 %, po 777 mėn. – 190,6 %, po 780 mėn. – 191,3 %, po 783 mėn. – 192,0 %, po 786 mėn. – 192,7 %, po 789 mėn. – 193,4 %, po 792 mėn. – 194,1 %, po 795 mėn. – 194,8 %, po 798 mėn. – 195,5 %, po 801 mėn. – 196,2 %, po 804 mėn. – 196,9 %, po 807 mėn. – 197,6 %, po 810 mėn. – 198,3 %, po 813 mėn. – 199,0 %, po 816 mėn. – 199,7 %, po 819 mėn. – 200,4 %, po 822 mėn. – 201,1 %, po 825 mėn. – 201,8 %, po 828 mėn. – 202,5 %, po 831 mėn. – 203,2 %, po 834 mėn. – 203,9 %, po 837 mėn. – 204,6 %, po 840 mėn. – 205,3 %, po 843 mėn. – 206,0 %, po 846 mėn. – 206,7 %, po 849 mėn. – 207,4 %, po 852 mėn. – 208,1 %, po 855 mėn. – 208,8 %, po 858 mėn. – 209,5 %, po 861 mėn. – 210,2 %, po 864 mėn. – 210,9 %, po 867 mėn. – 211,6 %, po 870 mėn. – 212,3 %, po 873 mėn. – 213,0 %, po 876 mėn. – 213,7 %, po 879 mėn. – 214,4 %, po 882 mėn. – 215,1 %, po 885 mėn. – 215,8 %, po 888 mėn. – 216,5 %, po 891 mėn. – 217,2 %, po 894 mėn. – 217,9 %, po 897 mėn. – 218,6 %, po 900 mėn. – 219,3 %, po 903 mėn. – 220,0 %, po 906 mėn. – 220,7 %, po 909 mėn. – 221,4 %, po 912 mėn. – 222,1 %, po 915 mėn. – 222,8 %, po 918 mėn. – 223,5 %, po 921 mėn. – 224,2 %, po 924 mėn. – 224,9 %, po 927 mėn. – 225,6 %, po 930 mėn. – 226,3 %, po 933 mėn. – 227,0 %, po 936 mėn. – 227,7 %, po 939 mėn. – 228,4 %, po 942 mėn. – 229,1 %, po 945 mėn. – 229,8 %, po 948 mėn. – 230,5 %, po 951 mėn. – 231,2 %, po 954 mėn. – 231,9 %, po 957 mėn. – 232,6 %, po 960 mėn. – 233,3 %, po 963 mėn. – 234,0 %, po 966 mėn. – 234,7 %, po 969 mėn. – 235,4 %, po 972 mėn. – 236,1 %, po 975 mėn. – 236,8 %, po 978 mėn. – 237,5 %, po 981 mėn. – 238,2 %, po 984 mėn. – 238,9 %, po 987 mėn. – 239,6 %, po 990 mėn. – 240,3 %, po 993 mėn. – 241,0 %, po 996 mėn. – 241,7 %, po 999 mėn. – 242,4 %, po 1002 mėn. – 243,1 %, po 1005 mėn. – 243,8 %, po 1008 mėn. – 244,5 %, po 1011 mėn. – 245,2 %, po 1014 mėn. – 245,9 %, po 1017 mėn. – 246,6 %, po 1020 mėn. – 247,3 %, po 1023 mėn. – 248,0 %, po 1026 mėn. – 248,7 %, po 1029 mėn. – 249,4 %, po 1032 mėn. – 250,1 %, po 1035 mėn. – 250,8 %, po 1038 mėn. – 251,5 %, po 1041 mėn. – 252,2 %, po 1044 mėn. – 252,9 %, po 1047 mėn. – 253,6 %, po 1050 mėn. – 254,3 %, po 1053 mėn. – 255,0 %, po 1056 mėn. – 255,7 %, po 1059 mėn. – 256,4 %, po 1062 mėn. – 257,1 %, po 1065 mėn. – 257,8 %, po 1068 mėn. – 258,5 %, po 1071 mėn. – 259,2 %, po 1074 mėn. – 259,9 %, po 1077 mėn. – 260,6 %, po 1080 mėn. – 261,3 %, po 1083 mėn. – 262,0 %, po 1086 mėn. – 262,7 %, po 1089 mėn. – 263,4 %, po 1092 mėn. – 264,1 %, po 1095 mėn. – 264,8 %, po 1098 mėn. – 265,5 %, po 1101 mėn. – 266,2 %, po 1104 mėn. – 266,9 %, po 1107 mėn. – 267,6 %, po 1110 mėn. – 268,3 %, po 1113 mėn. – 269,0 %, po 1116 mėn. – 269,7 %, po 1119 mėn. – 270,4 %, po 1122 mėn. – 271,1 %, po 1125 mėn. – 271,8 %, po 1128 mėn. – 272,5 %, po 1131 mėn. – 273,2 %, po 1134 mėn. – 273,9 %, po 1137 mėn. – 274,6 %, po 1140 mėn. – 275,3 %, po 1143 mėn. – 276,0 %, po 1146 mėn. – 276,7 %, po 1149 mėn. – 277,4 %, po 1152 mėn. – 278,1 %, po 1155 mėn. – 278,8 %, po 1158 mėn. – 279,5 %, po 1161 mėn. – 280,2 %, po 1164 mėn. – 280,9 %, po 1167 mėn. – 281,6 %, po 1170 mėn. – 282,3 %, po 1173 mėn. – 283,0 %, po 1176 mėn. – 283,7 %, po 1179 mėn. – 284,4 %, po 1182 mėn. – 285,1 %, po 1185 mėn. – 285,8 %, po 1188 mėn. – 286,5 %, po 1191 mėn. – 287,2 %, po 1194 mėn. – 287,9 %, po 1197 mėn. – 288,6 %, po 1200 mėn. – 289,3 %, po 1203 mėn. – 290,0 %, po 1206 mėn. – 290,7 %, po 1209 mėn. – 291,4 %, po 1212 mėn. – 292,1 %, po 1215 mėn. – 292,8 %, po 1218 mėn. – 293,5 %, po 1221 mėn. – 294,2 %, po 1224 mėn. – 294,9 %, po 1227 mėn. – 295,6 %, po 1230 mėn. – 296,3 %, po 1233 mėn. – 297,0 %, po 1236 mėn. – 297,7 %, po 1239 mėn. – 298,4 %, po 1242 mėn. – 299,1 %, po 1245 mėn. – 299,8 %, po 1248 mėn. – 300,5 %, po 1251 mėn. – 301,2 %, po 1254 mėn. – 301,9 %, po 1257 mėn. – 302,6 %, po 1260 mėn. – 303,3 %, po 1263 mėn. – 304,0 %, po 1266 mėn. – 304,7 %, po 1269 mėn. – 305,4 %, po 1272 mėn. – 306,1 %, po 1275 mėn. – 306,8 %, po 1278 mėn. – 307,5 %, po 1281 mėn. – 308,2 %, po 1284 mėn. – 308,9 %, po 1287 mėn. – 309,6 %, po 1290 mėn. – 310,3 %, po 1293 mėn. – 311,0 %, po 1296 mėn. – 311,7 %, po 1299 mėn. – 312,4 %, po 1302 mėn. – 313,1 %, po 1305 mėn. – 313,8 %, po 1308 mėn. – 314,5 %, po 1311 mėn. – 315,2 %, po 1314 mėn. – 315,9 %, po 1317 mėn. – 316,6 %, po 1320 mėn. – 317,3 %, po 1323 mėn. – 318,0 %, po 1326 mėn. – 318,7 %, po 1329 mėn. – 319,4 %, po 1332 mėn. – 320,1 %, po 1335 mėn. – 320,8 %, po 1338 mėn. – 321,5 %, po 1341 mėn. – 322,2 %, po 1344 mėn. – 322,9 %, po 1347 mėn. – 323,6 %, po 1350 mėn. – 324,3 %, po 1353 mėn. – 325,0 %, po 1356 mėn. – 325,7 %, po 1359 mėn. – 326,4 %, po 1362 mėn. – 327,1 %, po 1365 mėn. – 327,8 %, po 1368 mėn. – 328,5 %, po 1371 mėn. – 329,2 %, po 1374 mėn. – 329,9 %, po 1377 mėn. – 330,6 %, po 1380 mėn. – 331,3 %, po 1383 mėn. – 332,0 %, po 1386 mėn. – 332,7 %, po 1389 mėn. – 333,4 %, po 1392 mėn. – 334,1 %, po 1395 mėn. – 334,8 %, po 1398 mėn. – 335,5 %, po 1401 mėn. – 336,2 %, po 1404 mėn. – 336,9 %, po 1407 mėn. – 337,6 %, po 1410 mėn. – 338,3 %, po 1413 mėn. – 339,0 %, po 1416 mėn. – 339,7 %, po 1419 mėn. – 340,4 %, po 1422 mėn. – 341,1 %, po 1425 mėn. – 341,8 %, po 1428 mėn. – 342,5 %, po 1431 mėn. – 343,2 %, po 1434 mėn. – 343,9 %, po 1437 mėn. – 344,6 %, po 1440 mėn. – 345,3 %, po 1443 mėn. – 346,0 %, po 1446 mėn. – 346,7 %, po 1449 mėn. – 347,4 %, po 1452 mėn. – 348,1 %, po 1455 mėn. – 348,8 %, po 1458 mėn. – 349,5 %, po 1461 mėn. – 350,2 %, po 1464 mėn. – 350,9 %, po 1467 mėn. – 351,6 %, po 1470 mėn. – 352,3 %, po 1473 mėn. – 353,0 %, po 1476 mėn. – 353,7 %, po 1479 mėn. – 354,4 %, po 1482 mėn. – 355,1 %, po 1485 mėn. – 355,8 %, po 1488 mėn. – 356,5 %, po 1491 mėn. – 357,2 %, po 1494 mėn. – 357,9 %, po 1497 mėn. – 358,6 %, po 1500 mėn. – 359,3 %, po 1503 mėn. – 360,0 %, po 1506 mėn. – 360,7 %, po 1509 mėn. – 361,4 %, po 1512 mėn. – 362,1 %, po 1515 mėn. – 362,8 %, po 1518 mėn. – 363,5 %, po 1521 mėn. – 364,2 %, po 1524 mėn. – 364,9 %, po 1527 mėn. – 365,6 %, po 1530 mėn. – 366,3 %, po 1533 mėn. – 367,0 %, po 1536 mėn. – 367,7 %, po 1539 mėn. – 368,4 %, po 1542 mėn. – 369,1 %, po 1545 mėn. – 369,8 %, po 1548 mėn. – 370,5 %, po 1551 mėn. – 371,2 %, po 1554 mėn. – 371,9 %, po 1557 mėn. – 372,6 %, po 1560 mėn. – 373,3 %, po 1563 mėn. – 374,0 %, po 1566 mėn. – 374,7 %, po 1569 mėn. – 375,4 %, po 1572 mėn. – 376,1 %, po 1575 mėn. – 376,8 %, po 1578 mėn. – 377,5 %, po 1581 mėn. – 378,2 %, po 1584 mėn. – 378,9 %, po 1587 mėn. – 379,6 %, po 1590 mėn. – 380,3 %, po 1593 mėn. – 381,0 %, po 1596 mėn. – 381,7 %, po 1599 mėn. – 382,4 %, po 1602 mėn. – 383,1 %, po 1605 mėn. – 383,8 %, po 1608 mėn. – 384,5 %, po 1611 mėn. – 385,2 %, po 1614 mėn. – 385,9 %, po 1617 mėn. – 386,6 %, po 1620 mėn. – 387,3 %, po 1623 mėn. – 388,0 %, po 1626 mėn. – 388,7 %, po 1629 mėn. – 389,4 %, po 1632 mėn. – 390,1 %, po 1635 mėn. – 390,8 %, po 1638 mėn. – 391,5 %, po 1641 mėn. – 392,2 %, po 1644 mėn. – 392,9 %, po 1647 mėn. – 393,6 %, po 1650 mėn. – 394,3 %, po 1653 mėn. – 395,0 %, po 1656 mėn. – 395,7 %, po 1659 mėn. – 396,4 %, po 1662 mėn. – 397,1 %, po 1665 mėn. – 397,8 %, po 1668 mėn. – 398,5 %, po 1671 mėn. – 399,2 %, po 1674 mėn. – 399,9 %, po 1677 mėn. – 400,6 %, po 1680 mėn. – 401,3 %, po 1683 mėn. – 402,0 %, po 1686 mėn. – 402,7 %, po 1689 mėn. – 403,4 %, po 1692 mėn. – 404,1 %, po 1695 mėn. – 404,8 %, po 1698 mėn. – 405,5 %, po 1701 mėn. – 406,2 %, po 1704 mėn. – 406,9 %, po 1707 mėn. – 407,6 %, po 1710 mėn. – 408,3 %, po 1713 mėn. – 409,0 %, po 1716 mėn. – 409,7 %, po 1719 mėn. – 410,4 %, po 1722 mėn. – 411,1 %, po 1725 mėn. – 411,8 %, po 1728 mėn. – 412,5 %, po 1731 mėn. – 413,2 %, po 1734 mėn. – 413,9 %, po 1737 mėn. – 414,6 %, po 1740 mėn. – 415,3 %, po 1743 mėn. – 416,0 %, po 1746 mėn. – 416,7 %, po 1749 mėn. – 417,4 %, po 1752 mėn. – 418,1 %, po 1755 mėn. – 418,8 %, po 1758 mėn. – 419,5 %, po 1761 mėn. – 420,2 %, po 1764 mėn. – 420,9 %, po 1767 mėn. – 421,6 %, po 1770 mėn. – 422,3 %, po 1773 mėn. – 423,0 %, po 1776 mėn. – 423,7 %, po 1779 mėn. – 424,4 %, po 1782 mėn. – 425,1 %, po 1785 mėn. – 425,8 %, po 1788 mėn. – 426,5 %, po 1791 mėn. – 427,2 %, po 1794 mėn. – 427,9 %, po 1797 mėn. – 428,6 %, po 1800 mėn. – 429,3 %, po 1803 mėn. – 430,0 %, po 1806 mėn. – 430,7 %, po 1809 mėn. – 431,4 %, po 1812 mėn. – 432,1 %, po 1815 mėn. – 432,8 %, po 1818 mėn. – 433,5 %, po 1821 mėn. – 434,2 %, po 1824 mėn. – 434,9 %, po 1827 mėn. – 435,6 %, po 1830 mėn. – 436,3 %, po 1833 mėn. – 437,0 %, po 1836 mėn. – 437,7 %, po 1839 mėn. – 438,4 %, po 1842 mėn. – 439,1 %, po 1845 mėn. – 439,8 %, po 1848 mėn. – 440,5 %, po 1851 mėn. – 441,2 %, po 1854 mėn. – 441,9 %, po 1857 mėn. – 442,6 %, po 1860 mėn. – 443,3 %, po 1863 mėn. – 444,0 %, po 1866 mėn. – 444,7 %, po 1869 mėn. – 445,4 %, po 1872 mėn. – 446,1 %, po 1875 mėn. – 446,8 %, po 1878 mėn. – 447,5 %, po 1881 mėn. – 448,2 %, po 1884 mėn. – 448,9 %, po 1887 mėn. – 449,6 %, po 1890 mėn. – 450,3 %, po 1893 mėn. – 451,0 %, po 1896 mėn. – 451,7 %, po 1899 mėn. – 452,4 %, po 1902 mėn. – 453,1 %, po 1905 mėn. – 453,8 %, po 1908 mėn. – 454,5 %, po 1911 mėn. – 455,2 %, po 1914 mėn. – 455,9 %, po 1917 mėn. – 456,6 %, po 1920 mėn. – 457,3 %, po 1923 mėn. – 458,0 %, po 1926 mėn. – 458,7 %, po 1929 mėn. – 459,4 %, po 1932 mėn. – 460,1 %, po 1935 mėn. – 460,8 %, po 1938 mėn. – 461,5 %, po 1941 mėn. – 462,2 %, po 1944 mėn. – 462,9 %, po 1947 mėn. – 463,6 %, po 1950 mėn. – 464,3 %, po 1953 mėn. – 465,0 %, po 1956 mėn. – 465,7 %, po 1959 mėn. – 466,4 %, po 1962 mėn. – 467,1 %, po 1965 mėn. – 467,8 %, po 1968 mėn. – 468,5 %, po 1971 mėn. – 469,2 %, po 1974 mėn. – 469,9 %, po 1977 mėn. – 470,6 %, po 1980 mėn. – 471,3 %, po 1983 mėn. – 472,0 %, po 1986 mėn. – 472,7 %, po 1989 mėn. – 473,4 %, po 1992 mėn. – 474,1 %, po 1995 mėn. – 474,8 %, po 1998 mėn. – 475,5 %, po 2001 mėn. – 476,2 %, po 2004 mėn. – 476,9 %, po 2007 mėn. – 477,6 %, po 2010 mėn. – 478,3 %, po 2013 mėn. – 479,0 %, po 2016 mėn. – 479,7 %, po 2019 mėn. – 480,4 %, po 2022 mėn. – 481,1 %, po 2025 mėn. – 481,8 %, po 2028 mėn. – 482,5 %, po 2031 mėn. – 483,2 %, po 2034 mėn. – 483,9 %, po 2037 mėn. – 484,6 %, po 2040 mėn. – 485,3 %, po 2043 mėn. – 486,0 %, po 2046 mėn. – 486,7 %, po 2049 mėn. – 487,4 %, po 2052 mėn. – 488,1 %, po 2055 mėn. – 488,8 %, po 2058 mėn. – 489,5 %, po 2061 mėn. – 490,2 %, po 2064 mėn. – 490,9 %, po 2067 mėn. – 491,6 %, po 2070 mėn. – 492,3 %, po 2073 mėn. – 493,0 %, po 2076 mėn. – 493,7 %, po 2079 mėn. – 494,4 %, po 2082 mėn. – 495,1 %, po 2085 mėn. – 495,8 %, po 2088 mėn. – 496,5 %, po 2091 mėn. – 497,2 %, po 2094 mėn. – 497,9 %, po 2097 mėn. – 498,6 %, po 2100 mėn. – 499,3 %, po 2103 mėn. – 500,0 %, po 2106 mėn. – 500,7 %, po 2109 mėn. – 501,4 %, po 2112 mėn. – 502,1 %, po 2115 mėn. – 502,8 %, po 2118 mėn. – 503,5 %, po 2121 mėn. – 504,2 %, po 2124 mėn. – 504,9 %, po 2127 mėn. – 505,6 %, po 2130 mėn. – 506,3 %, po 2133 mėn. – 507,0 %, po 2136 mėn. – 507,7 %, po 2139 mėn. – 508,4 %, po 2142 mėn. – 509,1 %, po 2145 mėn. – 509,8 %, po 2148 mėn. – 510,5 %, po 2151 mėn. – 511,2 %, po 2154 mėn. –

po 12 mėn. – 13,9 %. Iš dirvožemio išskirti ir identifiukuoti mikromicetai: *Aspergillus niger*, *Penicillium spp.*, *Mortierella sp.*, *Verticillium cyclosporum*, *Leptographium sp.*, *Fusarium sp.*, *Verticillium tenerum*, *Trichoderma.sp.*, *Aspergillus fumigatus*.

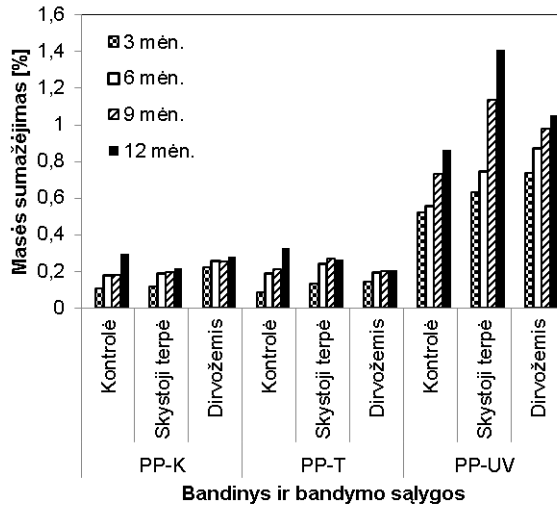
Remiantis literatūros duomenis, *Trichoderma sp.*, *Fusarium sp.*, *Aspergillus sp.* ir *Verticillium sp.* genčių mikromicetai gali suskaidyti policiklinius aromatinčius angliavandenilius mikroaerobinėmis ir mažos deguonies koncentracijos sąlygomis dirvožemyje dėl lignolitinių fermentų poveikio. Taip pat mikromicetai gali policiklinius aromatinčius angliavandenilius naudoti kaip anglies šaltinį augimui, sunaudojant šiuos junginius net iš užteršto dirvožemio (Silva, Grossman, & Durrant, 2009). *Aspergillus sp.*, *Fusarium sp.*, *Mortierella sp.*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma.sp.*, *Verticillium sp.* yra žinomi kaip polimerus skaidantys mikromicetai (Arutchevi, et al., 2008; Lugauskas, Levinskaite, & Peciulyte, 2003; Restrepo-Florez, Bassi, & Thompson, 2014).

Iš visų užkrėtimui panaudotų mikromicetų, skystojoje terpėje buvo nustatyti tik *P. ochrochloron* gyvybingi pradai. Be to, iš aplinkos terpė buvo dar užsikrėtusi kitos rūšies *Penicillium* genties mikromicetais, o kai kuriose kolbose buvo nustatyta ir *Trichoderma sp.* mikromicetų. Terpėje iš kolbų be užkrėtimo taip pat buvo rasti mikromicetai, daugiausia *Penicillium* genties, tarp jų ir *P. ochrochloron*.

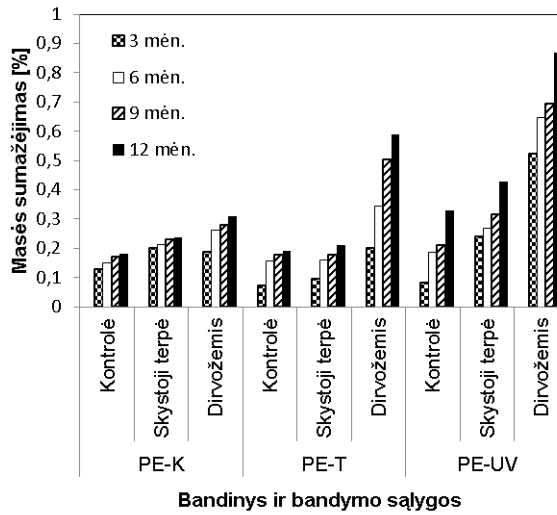
Iš visų užkrėtimui panaudotų mikromicetų ant plastikų mėginių, veiktų mikromicetais skystojoje terpėje, buvo nustatyti tik *P. ochrochloron*. Iš aplinkos mėginiai buvo dar užsikrėtę kitos rūšies *Penicillium* genties mikromicetais, o ant kai kurių mėginių buvo rasta ir *Trichoderma sp.* bei *Alternaria sp.* mikromicetų. Beveik tokie patys mikromicetai buvo rasti tiek ant termiškai bei UV apdorotų mėginių, tiek ir ant kontrolinių. Ant mėginių, laikytų skystojoje terpėje be užkrėtimo, taip pat buvo nustatyti mikromicetų pradai, kurie, matyt, pateko iš aplinkos bandymo metu. Mikromicetai tarpusavyje konkuruoja ir gali išlikti ir vystytis tik tie, kuriems esamos sąlygos yra palankiausios, mitybinis substratas tinkamiausias. Ant mėginių rasti mikromicetai naudojo juos kaip mitybinį substratą, juos ardė, o terpėje rasti kiti mikromicetai joje ir vystėsi, galėjo naudoti mitybai terpėje esančias medžiagas ar kitų mikromicetų išskirtus metabolitus.

Masės pokyčiai. Ilgalaikio biocheminio skaidymo bandymo metu mėginių masės nuostolių kitimas pateiktas 3.27 paveiksle. PP kontroliniams ir termiškai apdorotiems mėginiams masės nuostoliai po ilgalaikio bandymo yra ~0,2–0,3 %, didžiausi (0,3 %) masės nuostoliai nustatyti plėvelių, veiktų foniniu užkratu skystojoje terpėje. UV spinduliais veiktoms PP plėvelėms masės nuostoliai yra 0,85–1,4 %, geriausiai šie mėginiai biochemiškai skaidėsi skystojoje terpėje su mikromicetų suspensija, nes lengviau vyko dažų nuo plėvelės pašalinimas ir jų bioakumuliacija dėl *Trichoderma sp.* poveikio (Xin, et al., 2012). Nepriklausomai nuo abiotinio apdoravimo, didžiausi masės nuostoliai nustatyti PE mėginiams, skaidytiems dirvožemio mikromicetais. Nustatyti PE bandinių masės

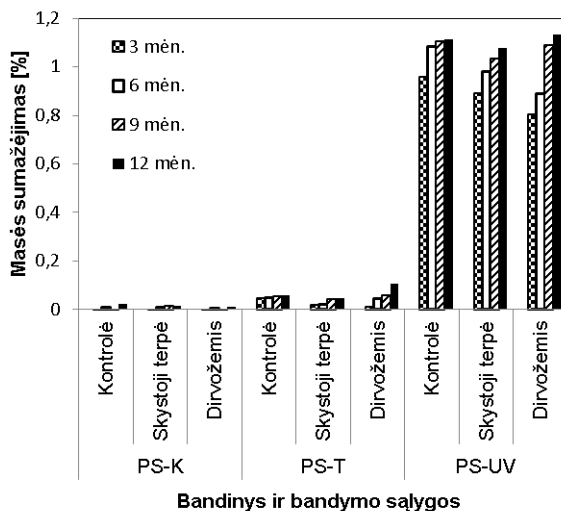
a.



b.



c.

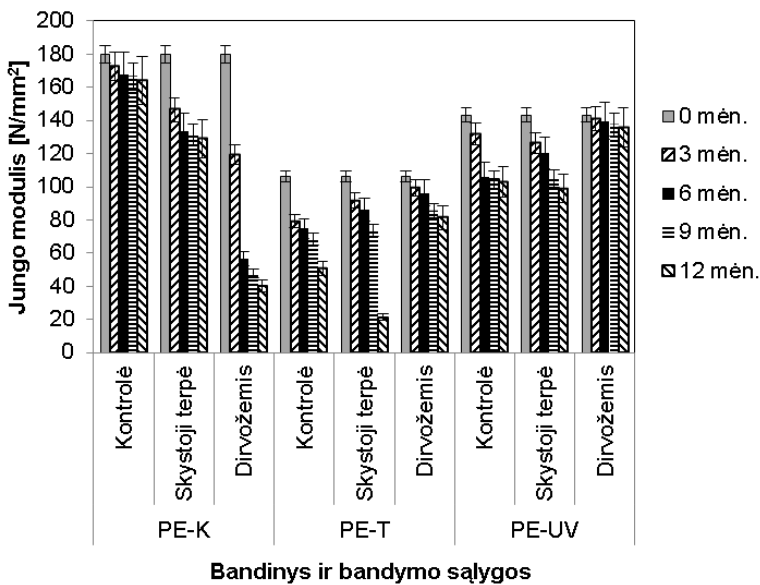


3.27 pav. Biocheminio apdorojimo sąlygų ir trukmės įtaka PP (a), PE (b) ir PS (c) bandinių masės sumažėjimui

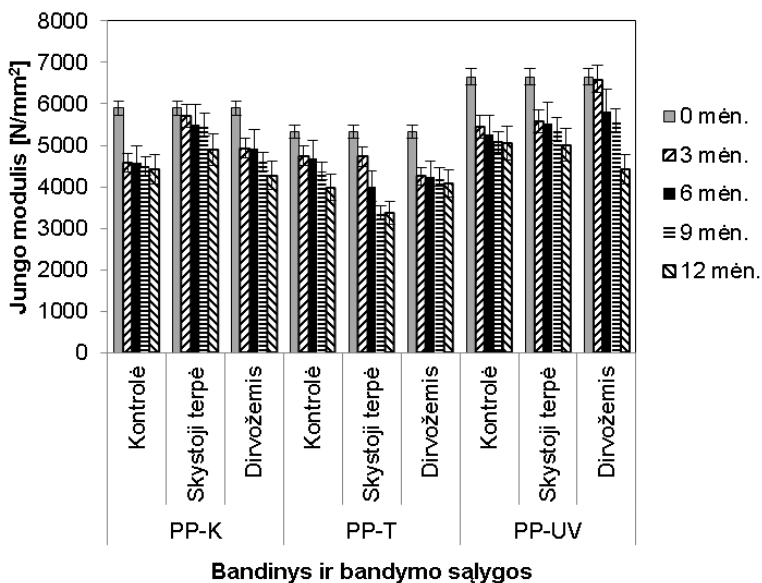
nuostoliai yra tokie: ~0,2–0,3 % kontrolinių mėginių, ~0,2–0,6 % termiškai apdorotų ir ~0,3–0,86 % UV spinduliais veiktų. PS kontrolinių mėginių masės nuostoliai yra vos <0,02 %, termiškai apdorotųjų mėginių yra 0,05–0,1% dėl priedų pašalinimo (Kale, Deshmukh, Dudhare, & Patil, 2015), o PS-UV mėginių masės nuostoliai yra didžiausi ir yra ~1,1 %. PS plėvelių masės nuostoliai po 12 mėn. mažai priklauso nuo bandymo sąlygų, bet priklauso nuo abiotinio apdorojimo prieš eksperimentą. Visų mėginių biocheminio skilimo metu didžiausi masės nuostoliai nustatyti UV švitintiems mėginiams, nes tokiu būdu yra daugiausiai oksiduotas plėvelių paviršius (Chatani, Kloxin, & Bowman, 2014). Visiems polimerams nustatytas mažas skilimo greitis, nes jie yra netirpūs ir jų makromolekulės negali patekti į mikromicetų ląsteles tiesiogiai (Sen & Raut, 2015). Masės praradimo greitis taip pat priklauso nuo mėginių molekulinės masės ir oksidacijos dydžio (Chiellini, Corti, & D’Antone, 2007): kuo mažesnė molekulinė masė ir kuo labiau oksiduotas polimero paviršius, tuo greičiau vyksta bioskaidymas ir daugiau sumažėja masė.

Mechaninių savybių pokyčiai. Antropogeninio poveikio įtaka polimerų plėvelių mechaninių savybių pokyčiui buvo nustatyta atlikus Jungo modulio, išlįsus ir stiprio tempiant ribos matavimus. 3.28–3.30 paveiksluose pateikti Jungo (tampros) modulio (JM) pokyčiai, iš kurių matyti, kad didžiausiomis JM vertėmis pasižymi PP plėvelės, o mažiausiomis – PE, nes PP yra kietesnis už PE ir pasižymi didesniu stiprumu. Termiškai sendintų plastikų tampros modulio vertės gaunamos mažesnės nei kontrolinių bandinių. Ultravioletiniais spinduliais veiktų mėginių tampros modulio vertės gaunamos didesnės nei termiškai veiktų, tačiau PS ir PP atveju jų JM vertės viršija ir kontrolinių bandinių vertes dėl sumažėjusios molekulinės masės (Wang, Zhu, You, & Wilkie, 2002). PP atveju, toks JM verčių kitimas dar gali

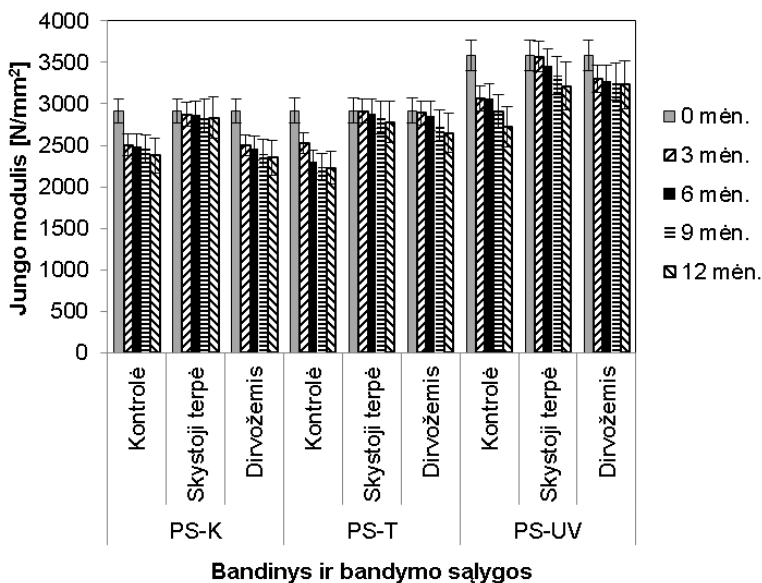
priklausyti ir nuo polimerinės plėvelės kristališkumo laipsnio pokyčio – didėjant kristališkumo laipsniui, didėja ir JM vertė (Wanasekara, Chalivendra, & Calvert, 2011). Iš toliau pateiktų grafikų matyti, kad daugiausiai JM vertė priklauso nuo plastikų cheminės sudėties ir abiotinio apdoravimo. Mikromicetų įtaka JM vertės sumažėjimui priklauso nuo plastiko tipo ir eksperimento sąlygų. PS bandiniams JM vertė daugiausiai sumažėja naudojant bandinius su foniniu užkrėtimu ir laikant juos skystojoje terpėje. Ultravioletiniais spinduliais veiktoms PP plėvelėms Jungo modulio vertė daugiausiai sumažėja atliekant biocheminį skaidymą dirvožemyje, o skystojoje terpėje šio tipo bandiniams JM vertė kinta panašiai, nepriklausomai nuo to ar mėginiai buvo su foniniu užkratu, ar buvo skaidomi naudojant pasirinktų mikromicetų rūšių suspensiją. PP kontrolinių bandinių biocheminis skaidymas skystojoje terpėje bei dirvožemyje, Jungo modulio vertės sumažėjimui turėjo panašų ir geriausią poveikį. Termiškai apdorotam PE po eksperimento mažiausia JM vertė nustatyta bandiniams, laikytiems skystojoje terpėje su mikromicetų suspensija, o PE kontroliniams bandiniams – dirvožemyje. Ultravioletiniais spinduliais apdorotų PE plėvelių Jungo modulio vertė daugiausiai sumažėjo atliekant eksperimentą skystojoje terpėje, nepriklausomai nuo to ar naudota paruošta grybų suspensija, ar foninio užkrato mikromicetai.



3.28 pav. Biocheminio apdoravimo sąlygų ir trukmės įtaka PE plėvelių Jungo modulio vertėms



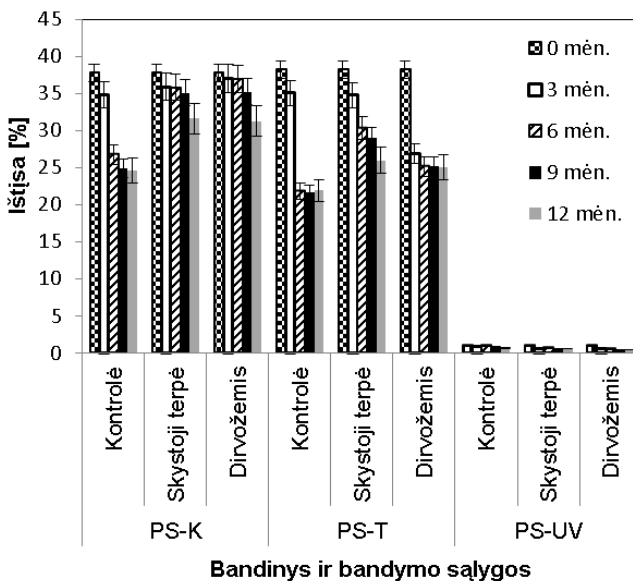
3.29 pav. Biocheminio apdorojimo sąlygų ir trukmės įtaka PP plėvelių Jungo modulio vertėms



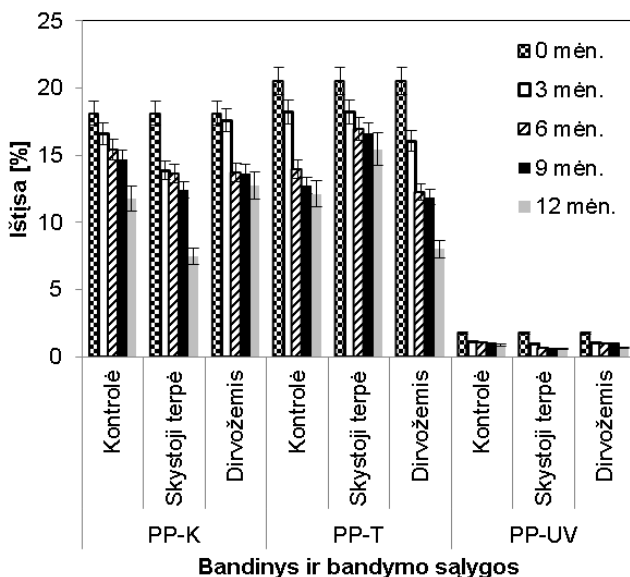
3.30 pav. Biocheminio apdorojimo sąlygų ir trukmės įtaka PS plėvelių Jungo modulio vertėms

3.31–3.33 paveiksluose pateikta plėvelių iššios verčių priklausomybė nuo ilgalaikio biocheminio skaidymo eksperimento trukmės. Iš šių grafikų matyti, kad prieš bandymą kontroliniai mėginiai turi didžiausią iššios vertę. Terminiškai apdoroti

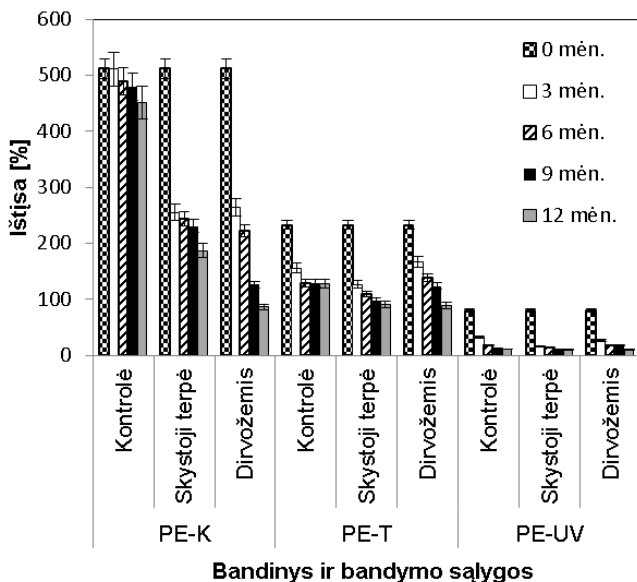
PP ir PS mėginiai bandymo pradžioje pasižymi didesnėmis ištiesos vertėmis nei atitinkami kontroliniai mėginiai, nes abiotinio apdoravimo metu susidariusios trumpesnės polimerų grandinės gali veikti kaip plastifikatoriai, todėl sumažėja tarpmolekulinės sąveikos jėgos tarp makromolekulių, taip pat ištiesa gali padidėti arba sumažėti (Singh, Bhunia, Rajor, Jana, & Choudhary, 2010). Ištiesos sumažėjimas taip pat gali įvykti dėl polimero sutinkintų makromolekulių (Nowak, Pajak, Drozd-Bratkowicz, & Rymarz, 2011), tačiau didesnis molekulių orientavimas lemia didesnę pailgėjimą (Zhang & Ajji, 2003). UV spinduliais apdorotoms plėvelėms tiek prieš biocheminio skaidymo eksperimentą, tiek po jo, buvo nustatytos mažiausios ištiesos vertės. Ištiesa sumažėjo ~70 % PP-UV bandiniams skystojoje terpėje su pasirinktų mikromicetų suspensija, ~51 % – PS-UV ir ~87 % – PE-UV po skaidymo su dirvožemio mikromicetais. PE, PS visiems bandiniams bei PP termiškai apdorotiems bandiniams mažiausia ištiesa nustatyta po biocheminio skaidymo dirvožemyje. PP kontroliniams ir UV spinduliais veiktiems mėginiams mažiausios ištiesos vertės nustatytos mėginiams, veiktiems su pasirinktais mikromicetais skystojoje terpėje. Iš pateiktų grafikų (3.31–3.33 pav.) matyti, kad ištiesos sumažėjimui įtakos turi ne tik plastiko tipas ir apdorojimas, bet ir biocheminio skaidymo sąlygos.



3.31 pav. Biocheminio apdoravimo sąlygų ir trukmės įtaka PS plėvelių ištiesos vertėms



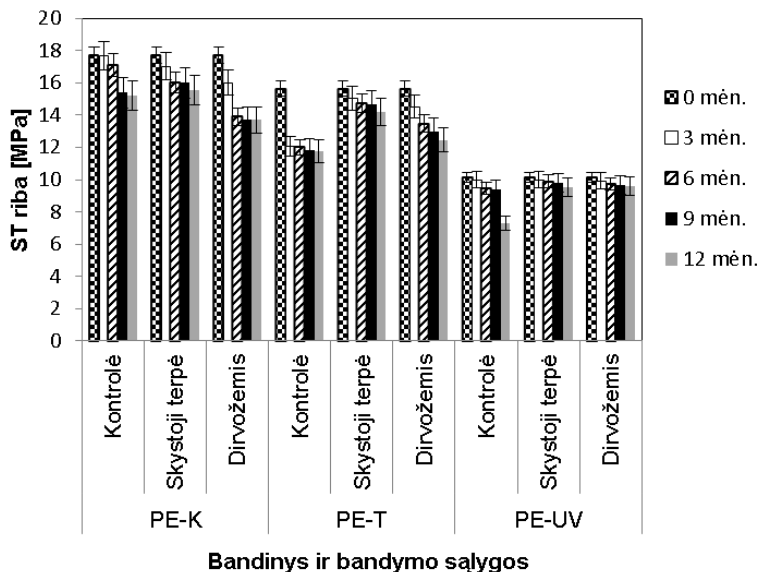
3.32 pav. Biocheminio apdorojimo sąlygų ir trukmės įtaka PP plėvelių ištįsos vertėms



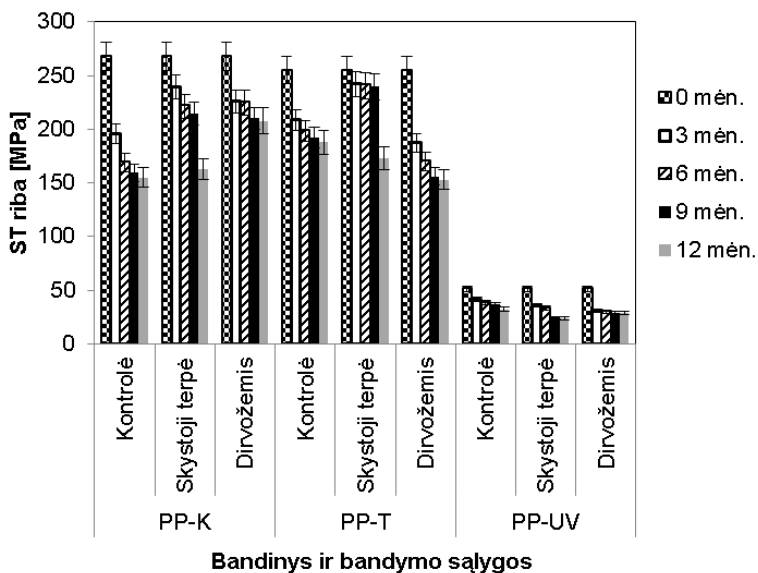
3.33 pav. Biocheminio apdorojimo sąlygų ir trukmės įtaka PE plėvelių ištįsos vertėms

Plastikų stipris sumažėja po biocheminio skaidymo, nes mažos molekulinės masės polimerų frakcijos yra skaidomos, bet ilgos makromolekulės lieka nepažeistos (Kale, Deshmukh, Dudhare, & Patil, 2015). Stiprio tempiant ribos (ST) pokyčiai kiekvienam plastikui biocheminio skaidymo metu yra pateikti 3.34–3.36

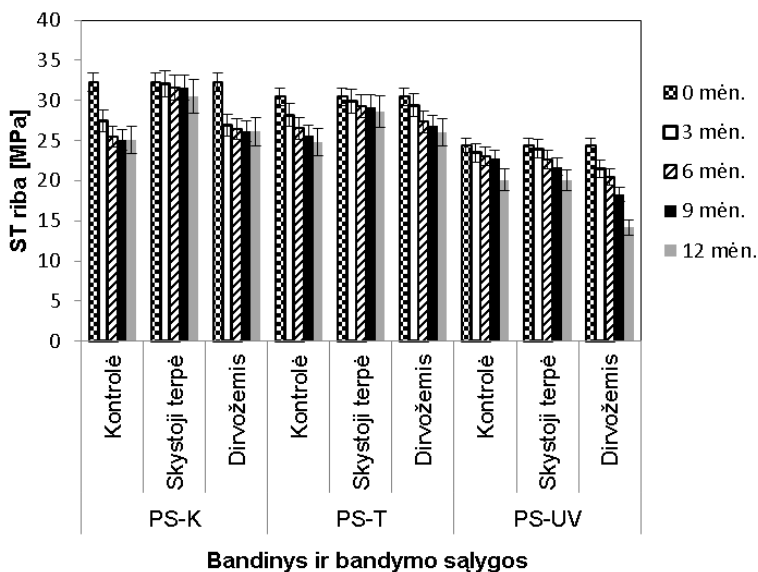
paveiksluose. Iš jų matyti, kad kontroliniai bandiniai ilgalaikio bandymo pradžioje pasižymi didžiausiomis stiprio tempiant ribos vertėmis. PE ir PS kontrolinių bandinių šios vertės neviršija 35 MPa, o PP atitinkami bandiniai pasižymi ~268 MPa dėl polipropileno makromolekulių orientacijos (Alcock, et al., 2007). Visiems abiotiškai apdorotiems plastikams stiprio tempiant vertės prieš biocheminį eksperimentą išsidėsto taip: kontroliniai bandiniai > termiškai apdoroti > UV spinduliais paveikti bandiniai. Stiprio tempiant ribos po apšvitinimo UV spinduliuote PP sumažėjo ~81 %, PE – ~43 % ir PS – ~24 %, lyginant su nešvitintomis žaliavomis. Biocheminis skilimas turi mažesnę įtaką TS pokyčiui. PP kontroliniams mėginims tempimo stiprumo riba daugiausiai sumažėjo po bandymų skystojoje terpėje, o PE atitinkamiems mėginims – veikiant dirvožemio mikromicetams. PP termiškai apdorotų mėginių tempimo stiprumo vertės po 12 mėnesių bandymo nustatytos artimos atitinkamomis sąlygomis skaidytiems kontroliniams PP mėginims, išskyrus PP-T plėvelių skaidymą dirvožemyje. Šiomis sąlygomis ST riba termiškai apdorotam PP sumažėjo daugiau nei 100 MPa. PE-T plėvelės visomis biocheminio skaidymo bandymo sąlygomis pasižymi mažesnėmis tempimo stiprumo vertėmis nei atitinkami kontroliniai bandiniai, o daugiausia šis parametras sumažėjo bandiniams, veikiamiems skystojoje terpėje foniniais mikromicetais. PS-K bei PS-T bandiniams geriausiai tempimo stiprumo ribą sumažino foninių mikromicetų poveikis skystojoje terpėje, o šio parametro vertė abiem atvejais nustatyta ~25 MPa. Po 12 mėn. trukmės eksperimentų UV spinduliais paveiktiems plastikams panašios vertės ir nedidelis ST ribos pokytis visais biocheminio skaidymo bandymo sąlygomis nustatytas PE-UV ir PP-UV bandiniams, o PS-UV bandiniai geriausiai buvo skaidomi dirvožemio mikromicetais.



3.34 pav. Biocheminio apdoravimo sąlygų ir trukmės įtaka PE plėvelių stiprio tempiant (ST) ribos vertėms



3.35 pav. Biocheminio apdorojimo sąlygų ir trukmės įtaka PP plėvelių stiprio tempiant (ST) ribos vertėms



3.36 pav. Biocheminio apdorojimo sąlygų ir trukmės įtaka PS plėvelių stiprio tempiant (ST) ribos vertėms

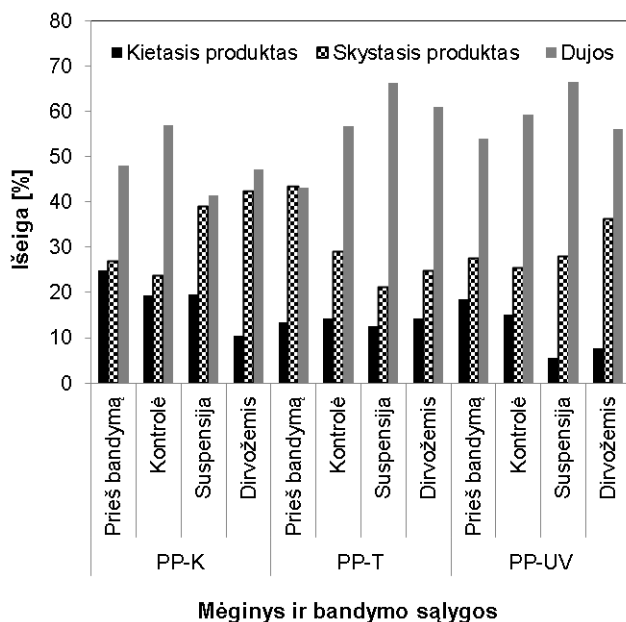
Mechaninių savybių (ištįsos, jungo modulio ir stiprio tempiant ribos verčių sumažėjimas) įrodo, kad ilgalaikio biocheminio skaidymo metu įvyko polimerų makromolekulių destrukcija.

Karbonilinio indekso (CI) pokytis. Karbonilinis indeksas padeda įvertinti, koku abiotinio apdorojimo būdu daugiausiai oksiduojasi polimerų makromolekulės bei įrodo ar vyksta polimero biocheminis skaidymas ir kokios jo sąlygos yra tinkamiausios. FT-IR spektroskopijos metodu nustatytas plastikų plėvelių karbonilgrupėms būdingų virpesių juostų (smailių) atsiradimas / išnykimas po abiotinio ir biotinio apdorojimo bei apskaičiuotas karbonilinis indeksas (žr. 3.22 lent.). Esterio karbonilgrupei būdingų virpesių smailės visų mėginių spektruose buvo registruojamos 1728–1739 cm^{-1} srityje po biocheminio skaidymo bandymo dėl mikromicetų poveikio. Visiems mėginiams CI padidėjo po abiotinio apdorojimo dėl oksidacijos, o po biocheminio bandymo sumažėjo arba išnyko dėl oksiduotų junginių utilizavimo ir jų asimiliacijos (Roy, et al., 2008). PS kontroliniams mėginiams prieš ir po bioskaidymo bandymo karbonilgrupė buvo neužfiksuota, nes jis neturėjo C=O grupę turinčių priedų bei nebuvo suskaidytas dėl mikromicetų poveikio. Didžiausia CI vertė nustatyta UV spinduliais veiktoms PP ir PS plėvelėms bei termiškai veiktoms PE plėvelėms. Po biocheminio skaidymo skystojoje terpėje (PS-T, PS-UV, PP-T plėvelėms) bei dirvožemyje (PS-T, PE-T plėvelėms) karbonilgrupės buvo visiškai asimiliuotos mikromicetų. Veikiant mikromicetais, PS-UV mėginiuose karbonilgrupė buvo, nes dėl UV spindulių poveikio PS-UV mėginiuose, po oksidacijos, taip pat galėjo vykti ir sutinklinimo reakcijos (Chatani, Kloxin, & Bowman, 2014). Dėl sutinklinimo ne visas oksiduotas makromolekules mikromicetai galėjo suskaidyti, todėl po biocheminio skaidymo daugelio plėvelių CI vertės tik sumažėjo.

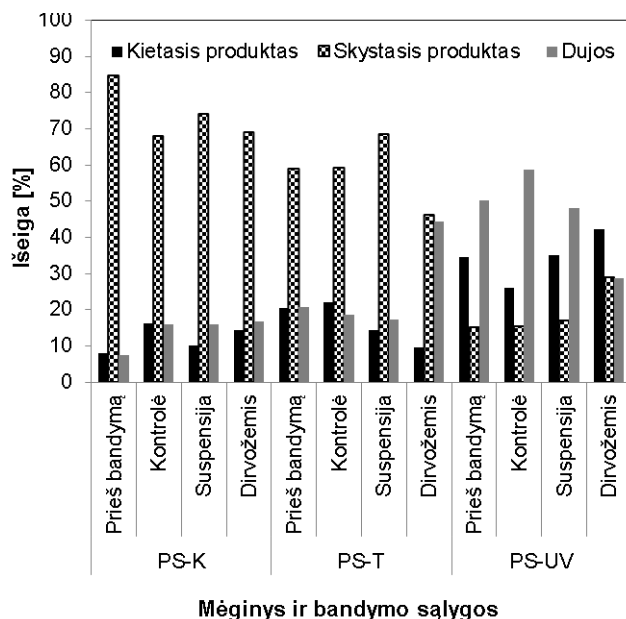
3.22 lentelė. Plastikų karbonilindekso vertės priklausomybė nuo antropogeninio poveikio

Mėginys	Prieš bandymą	CI vertė, esant skirtingoms bandymo sąlygoms		
		Kontrolė	Skystoji terpė	Dirvožemis
PP-K	0,15	0,03	0,15	0,14
PP-T	0,29	0,28	---	0,08
PP-UV	0,48	0,39	0,25	0,44
PE-K	0,22	0,19	0,10	0,04
PE-T	0,37	0,19	0,04	---
PE-UV	0,26	0,25	0,25	0,11
PS-K	---	---	---	---
PS-T	0,13	---	---	---
PS-UV	0,38	0,30	---	0,33

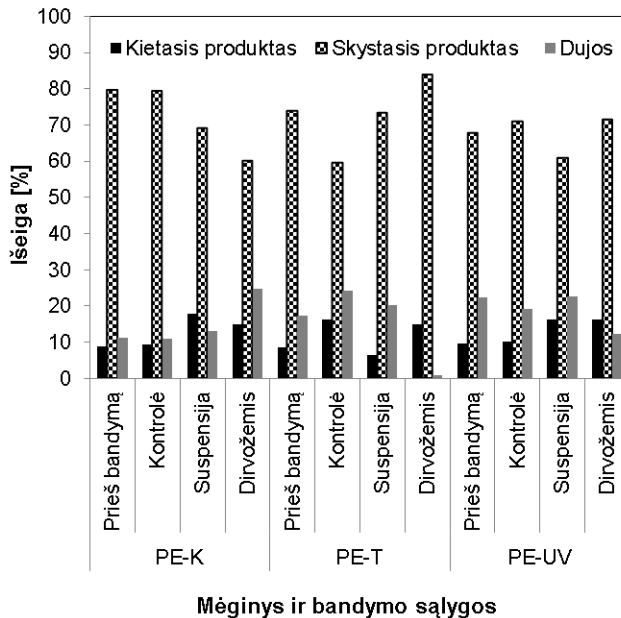
Termolizės produktų išeigos. Po biocheminio skaidymo bandymo atlikta plastikų plėvelių termolizė ir nustatytos produktų išeigos (žr. 3.37–3.39 pav.). Iš PS kontrolinių plėvelių gauta didžiausia žaliavos konversija į skystąjį produktą, lyginant su kitais plastikais, nes įvyko polimero depolimerizacijos reakcijos (Miandad, et al., 2017; Scheirs & Kaminsky, 2006). Taip pat gautos didelės skystojo produkto išeigos (>60 %) visų PE plėvelių ir PS-T plėvelės. PE termolizės metu gautas vaškas vietoje skystojo produkto dėl susidariusių didelės molekulinės masės ir ilgos grandinės linijinės struktūros angliavandenilių (Miandad, et al., 2017).



3.37 pav. PP plėvelių termolizės produktų išeigų priklausomybė nuo antropogeninio poveikio



3.38 pav. PS plėvelių termolizės produktų išeigų priklausomybė nuo antropogeninio poveikio



3.39 pav. PE plėvelių termolizės produktų išeigų priklausomybė nuo antropogeninio poveikio

Dėl dalinės oksidacijos bei sumažėjusios molekulinės masės abiotinio apdoravimo metu, PS-UV termolizės metu susidaro daugiau dujų nei skystojo produkto, taip pat lengviau susidaro koksas. PP termolizės metu, lyginant su kitomis žaliavomis, susidarė mažiausiai skystojo produkto bei daugiausia dujų. Tokie rezultatai gauti dėl medžiagų cheminės sandaros bei greitos termolizės (Miandad, et al., 2017). Kitų tirtų pradinių PS, PP, PE plėvelių kietųjų produktų išeigos siekia iki ~20 % dėl kokso susidarymo.

Nustatyta, kad abiotinis plastikų plėvelių apdorojimas turi įtakos termolizės produktų išeigoms. PE ir PS mėginiams galioja tokia skystojo produkto išeigų mažėjimo tvarka: K > T > UV. Šių medžiagų kietojo ir dujinio produktų išeigų priklausomybės nuo abiotinio apdoravimo nustatyta atvirkštinė tendencija: UV > T > K. PP mėginiams didžiausios skystojo bei kietojo produktų išeigos nustatytos kontroliniams mėginiams, o mažiausios – termiškai sendintiems mėginiams, o didžiausia bei mažiausia dujų išeiga nustatyta atitinkamai PP-UV ir PP-T mėginiams.

Iš 3.37–3.39 paveiksluose pateiktų rezultatų matyti, kad biocheminis skaidymas gali padidinti arba sumažinti produktų išeigą, nes skaidymo metu kinta medžiagų kristališkumo laipsnis, šakotumas ir tankis. Mažiau kristaliniai arba labiau šakoti polimerai yra ne tokie stabilūs terminiam skilimui, o iš plonesnių pradinių medžiagų gaunama daugiau skystojo termolizės produkto (Achilias, Roupakias, Megalokonomos, Lappas, & Antonakou, 2007). Dėl šių priežasčių bei dėl atsitiktinio skilimo mechanizmo, bioskaidymo įtaka termolizės produktų išeigai

priklauso nuo polimero prigimties, sandaros ir bioskaidymo sąlygų. Didžiausia skystojo produkto išeiga gauta PP-UV, PE-UV, PS-UV, PP-K bei PE-T plėvelėms po skaidymo dirvožemio mikromicetais, o PS-T atveju – po skaidymo skystojoje terpėje su užkrėtimu. PP-T, PE-K ir PS-K mėginiams skystojo produkto išeiga sumažėjo po bioskaidymo. Kietojo produkto išeigos daugiausiai padidėjo po bandymo skystojoje terpėje su foniniu užkratu visiems termiškai sendintiems mėginiams ir PS-K, o terpėje su užkrėtimu – PE-K mėginiui; PE-UV ir PS-UV mėginiams palankiausios buvo sąlygos dirvožemyje. Kietųjų produktų išeigos po bioskaidymo sumažėjo PP-K ir PP-UV mėginiams. Dujinių produktų išeigos visiems mėginiams padidėjo po bioskaidymo. Šiuo atveju palankiausios sąlygos buvo: PP-K, PE-T, PS-UV – skystojoje terpėje su foniniu užkratu; PP-T, PP-UV ir PE-UV – skystojoje terpėje su užkrėtimu; PE-K, PS-K ir PS-T – skaidymas dirvožemio mikromicetais.

Apibendrinant antropogeninio poveikio įtaką termolizės produktų išeigai galima teigti, kad norint gauti didžiausią kiekį skystojo termolizės produkto iš įvairių plastikų plėvelių, reikėtų: PE termiškai sendinti ir veikti dirvožemio mikromicetais, PP – tik sendinti termiškai, o PS plėveles antropogeniškai neveikti.

IŠVADOS

1. Nejudančio sluoksnio reaktoriuje katalizatorius pailgina proceso trukmę, bet sumažina skystojo produkto ištekėjimo temperatūrą. Didėjant balansinio katalizatoriaus NaceR™ koncentracijai kietųjų produktų išeiga didėja, o skystosios ir dujinės frakcijos išeiga priklauso ir nuo naudoto plastiko. Didėjant katalizatoriaus koncentracijai PE, PP/EPDM ir PP termolizės metu pagrindinio (skystojo) produkto išeiga didėja, o pagrindinę jos dalį sudaro šakotos struktūros C7–C9 angliavandeniliai. Be to, skystajame produkte yra kitų cheminių elementų (Mg, Zn, Fe, Mn ir kt.) junginių priemaišų.
2. Termolizės reakcijos yra kompleksinės. Katalizinio proceso metu skilimo reakcijos vyksta pagal karbkatijoninį bei radikalinį mechanizmą. Esant vienodai konversijos vertei, didėjant katalizatoriaus koncentracijai, reakcijos pradžioje kinetinių bei termodinaminių parametru vertės mažėja bei kinta, keičiantis konversijos laipsniui.
3. Termolizės skystųjų produktų fizikinės ir cheminės savybės priklauso nuo žaliavos prigimties. Skystųjų produktų savybes (klampą, tankį, pliūpsnio ir stingimo temperatūrą) galima pakeisti pašalinant mažesnės virimo temperatūros junginius. Nustatytos skystųjų produktų šilumingumo vertės yra panašios į naftos produktų. Kietųjų produktų šilumingumo vertės yra palyginti mažos (iki 13,39 MJ/kg) ir priklauso nuo susidariusio kokso ir suodžių kiekio.
4. Didžiausia benzino frakcijos išeiga (iki 72 %) gaunama nearomatinių plastikų katalizinės termolizės, naudojant 25 % konc. katalizatoriaus, metu, o dyzelino frakcijos (iki 50 %) – nekatalizinės termolizės metu.
5. Pasiūlyta plastikų termolizės technologinė schema, kurioje numatytas skystųjų termolizės produktų išskirstymas į nestabilizuotas dyzelino ir benzino frakcijas, katalizatoriaus regeneravimas panaudojant termolizės dujas.
6. Antropogeniškai skaidytų žaliavų termolizės produktų išeigos priklauso nuo naudotos žaliavos cheminės prigimties bei antropogeninio apdorojimo sąlygų. Abiotinis apdorojimas (terminis arba ultravioletiniais spinduliais) sumažino skystojo produkto išeigą. Biocheminis skaidymas mikromicetais dirvožemyje padidino tik termiškai sendinto polietileno skystųjų termolizės produktų (vaško) išeigą.

LITERATŪRA

Abbas-Abadi, M. S., Haghghi, M. N., Yeganeh, H., & McDonald, A. G. (2014). Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 272-277. doi:10.1016/j.jaap.2014.05.023

Achilias, D., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A., & Antonakou, E. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149, 536-542.

Adnan, Shah, J. R., & Jan, M. (2014). Thermo-catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalysts. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2494-2500. doi:10.1016/j.jtice.2014.05.011

Aguado, J., Serrano, D., San Miguel, G., Castro, M., & Madrid, S. (2007). Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2), 415-423. doi:10.1016/j.jaap.2006.11.008

Akpanudoh, N., Gobin, K., & Manos, G. (2005). Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts: Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 235(1-2), 67-73. doi:10.1016/j.molcata.2005.03.009

Alcock, B., Cabrera, N., Barkoula, N.-M., Reynolds, C., Govaert, L. E., & Peijs, T. (2007). The effect of temperature and strain rate on the mechanical properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 67(10), 2061-2070. doi:10.1016/j.compscitech.2006.11.012

Al-Furhood, J. A., Alsewailem, F. D., & Almutabaqani, L. A. (2014). Activation energy for the pyrolysis of polymer wastes. *European Chemical Bulletin*, 3(1), 93-97. doi:DOI: 10.17628/ECB.2014.3.93

Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2010). 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*, 36(1), 103-129. doi:10.1016/j.peccs.2009.09.001

Al-Salem, S., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.084

Alshehrei, F. (2017). Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 5(1), 8-19. doi:10.12691/jaem-5-1-2

Alvarez-Zeferino, J. C., Beltran-Villavicencio, M., & Vazquez-Morillas, A. (2015). Degradation of Plastics in Seawater in Laboratory. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 5, 55-62. doi:10.4236/ojpcchem.2015.54007

Aneja, K. R. (2003). *Experiments in Microbiology, Plant Pathology and Biotechnology* (4th leid.). Delhi, India: New Age International (P) Ltd.

Angyal, A., Miskolczi, N., Bartha, L., & Valkai, I. (2009). Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor. *Polymer Degradation and Stability*, 1678-1683. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.024

Aplinkos apsaugos agentūra. (2017 m. 12). Nuskaityta iš <http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=a5a674f2-2878-4361-96ca-6829abcab712>

Arkatkar, A., Arutchelvi, J., Bhaduri, S., Uppara, P. V., & Doble, M. (2009). Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (2009), 63, 106-111. doi:10.1016/j.ibiod.2008.06.005

Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Arkatkar, A., Doble, M., Bhaduri, S., & Uppara, P. V. (2008). Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian Journal of Biotechnology*, 7, 9-22. Paimta 2017 m. 12 28 d. iš <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/7326/4/IJBT%207%281%29%209-22.pdf>

ASTM E 1641-99. (n.d.). *Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry*.

Awasthi, S., Srivastava, P., Singh, P., Tiwary, D., & Mishra, P. K. (2017). Biodegradation of thermally treated high-density polyethylene (HDPE) by *Klebsiella pneumoniae* CH001. *3 Biotech*, 7, 332-338. doi:10.1007/s13205-017-0959-3

Balasubramanian, V., Natarajan, K., Rajeshkannan, V., & Perumal, P. (2014). Enhancement of in vitro high-density polyethylene (HDPE) degradation by physical, chemical, and biological treatments. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(21), 12549-12562. doi:10.1007/s11356-014-3191-2

Behera, B., & Ray, S. S. (2009). Structural changes of FCC catalyst from fresh to regeneration stages and associated coke in a FCC refining unit: A multinuclear solid state NMR approach. *Catalysis Today*, 141, 195-204. doi:10.1016/j.cattod.2008.03.017

Bhatia, M., Girdhar, A., Tiwari, A., & Nayarisseri, A. (2014). Implications of a novel *Pseudomonas* species on low density polyethylene biodegradation: an in vitro to in silico approach. *Springerplus*, 3, 497-508. doi:10.1186/2193-1801-3-497

Caruso, G. (2015). Plastic Degrading Microorganisms as a Tool for Bioremediation of Plastic Contamination in Aquatic Environments. *Pollution Effects & Control*, 3(3), e112. doi:10.4172/2375-4397.1000e112

Chatani, S., Kloxin, C. J., & Bowman, C. N. (2014). The power of light in polymer science: photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties. *Polymer Chemistry*, 5, 2187-2201. doi:10.1039/C3PY01334K

Chiellini, E., Corti, A., & D'Antone, S. (2007). Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers e biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1378-1383. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.007

Choy, C. A., & Drazen, J. C. (2013). Plastic for dinner? Observations of frequent debris ingestion by pelagic predatory fishes from the central North Pacific. *Marine Ecology Progress Series*, 485, 155-163. doi:10.3354/meps10342

Das, P., & Tiwari, P. (2018). The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel. *Waste Management*, 79, 615-624. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.021

De Stefanis, A., Cafarelli, P., Gallese, F., Bborsella, E., Nana, A., & Perez, G. (2013). Catalytic pyrolysis of polyethylene: A comparison between pallared and restructured clays. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*(104), 479-484. doi:10.1016/j.jaap.2013.05.023

Djinovi, P., Tomse, T., Grdadolnik, J., Bozic, S., Erjavec, B., Zabilskiy, M., & Pintar, A. (2015). Natural aluminosilicates for catalytic depolymerization of polyethylene to produce liquid fuel-grade hydrocarbons and low olefins. *Catalysis Today*(258), 648-659. doi:10.1016/j.cattod.2014.12.047

Domsch, K. H., Gams, W., & Anderson, T.-H. (1980). *Compendium of Soil Fungi*. London: Academic Press.

EN 590. (2018 m. 04 26 d.). *Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods*. Nuskaityta iš http://www.envirochem.hu/www.envirochem.hu/documents/EN_590_2009_hhV05.pdf

Europos komisija. (2005). Paimta 2018 m. 01 10 d. iš <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32005D0293>

Europos komisija. (2018 m. 01 10 d.). Nuskaityta iš Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles - Commission Statements: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32000L0053>

Europos komisija. (2018 m. 02 26 d.). *Directive 2008/98/EC on waste (EU waste management law)*. Nuskaityta iš <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/LSU/?uri=CELEX:32008L0098>

Eurostat. (2018 m. 01 10 d.). Nuskaityta iš <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database>

Filho, J. G., Graciliano, E. C., Silva, A. O., Sousa, M. J., & Araujo, A. S. (2005). Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. *Catal Today*, 107–108, 507–12. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.065

Gallo, R., & Severini, F. (2017). Reactivity of weathered polyolefinic samples studied by means of TGA. *Polymer Degradation and Stability*, 143, 231-238. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.020

Gao, Z., Kaneko, T., Amasaki, I., & Nakada, M. (2003). A kinetic study of thermal degradation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 269–274.

Gao, Z., Nakada, M., & Amasaki, I. (2001). A consideration of errors and accuracy in the isoconversional methods. *Thermochim Acta*, 369, 137–142. doi:10.1016/S0040-6031(00)00760-7

Genieva, S., Vlaev, L., & Atanassov, A. (2010). Study of the thermooxidative degradation kinetics of poly(tetrafluoroethene) using iso-conversional calculation procedure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99, 551-561. doi:10.1007/s10973-009-0191-4

Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *SCIENCE ADVANCES*, 3, e1700782 (1-5). doi:10.1126/sciadv.1700782

Gourmelon, G. (2018 m. 02 26 d.). *Global plastic production rises, recycling lags*. Nuskaityta iš worldwatch.org: <http://www.worldwatch.org/global-plastic-production-rises-recycling-lags-0>

Gravouil, K., Ferru-Clément, R., Colas, S., Helye, R., Kadri, L., Bourdeau, L., . . . Ferreira, T. (2017). Transcriptomics and Lipidomics of the Environmental Strain *Rhodococcus ruber* Point out Consumption Pathways and Potential Metabolic Bottlenecks for Polyethylene Degradation. *Environmental Science & Technology*, 51(9), 5172–5181.

Hatakeyama, T., & Quinn, F. X. (1999). *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science* (2nd leid.). Chichester: Wiley.

Hossain, A., & Davies, P. (2013). Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 165–189. doi:10.1016/j.rser.2012.12.031

Ibeh, C. C. (2010). *Thermoplastic Materials. Properties, Manufacturing Methods, and Applications*. Baton Rouge, United States: CRC Press (Taylor & Francis group).

Ismail Khan, M., Ahmad, I., Khan, H., Ishaq, M., Khan, R., Gul, K., & Ahmad, W. (2014). Catalytic Performance of Metal Impregnated Carbon (Darco) in Conversion of Polypropylene and High Density Polyethylene into Useful Products. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructure*, 23, 627-639. doi:10.1080/1536383X.2014.945167

Kale, S., Deshmukh, A. G., Dudhare, M. S., & Patil, V. B. (2015). Microbial degradation of plastic: A review. *Journal of Biochemical Technology*, 6(1), 952-961. Nuskaityta iš <http://jbiochemtech.com/index.php/jbt/article/viewFile/JBT624/pdf>

Khabbaz, F., Albertsson, A.-C., & Karlsson, S. (1999). Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 63, 127-138. doi:10.1016/S0141-3910(98)00082-2

Khawam, A., & Flanagan, D. (2006). Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *Journal of Physical Chemistry B*, *110*, 17315-17328. doi:10.1021/jp062746a

Kijoto protokolas. (2018 m. 02 13 d.). Nuskaityta iš http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/1678.php

Kim, H. T., & Oh, S. C. (2005). Kinetics of thermal degradation of waste polypropylene and high-density polyethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *11*(5), 648–656.

Kim, S., & Kim, Y.-C. (2005). Using isothermal kinetic results to estimate the kinetic triplet of the pyrolysis of high density polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *73*, 117-121.

Kim, Y., Kim, Y., & Kim, S. (2010). Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. *Environmental Sciences & Technology*, *44*(13), 5313–5317. doi:10.1021/es101163e

Kumar, D., Schumacher, K., du Fresne von Hohenesche, C., Grun, M., & Unger, K. (2001). MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *187-188*, 109-116. doi:10.1016/S0927-7757(01)00638-0

Kumara, S., Panda, A. K., & Singha, R. K. (2011). A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, *55*, 893– 910. doi:10.1016/j.resconrec.2011.05.005

Kunwar, B., Cheng, H., Chandrashekar, S. R., & Sharma, B. K. (2016). Plastics to fuel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *54*, 421-428. doi:10.1016/j.rser.2015.10.015

La Mantia, F., Morreale, M., Botta, L., Mistretta, M., Ceraulo, M., & Scaffaro, R. (2017). Degradation of polymer blends: A brief review. *Polymer Degradation and Stability*, *145*, 79-92. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.011

Le Guern Lytle, C. (2018 m. 03 05 d.). *WHEN THE MERMAIDS CRY: THE GREAT PLASTIC TIDE*. Nuskaityta iš <http://plastic-pollution.org/>

Lee, S., Yoon, J., Kim, J., & Park, D. (2001). Catalytic degradation of polystyrene over natural clinoptilolite zeolite. *Polymer Degradation and Stability*, *74*(2), 297-305. doi:10.1016/S0141-3910(01)00162-8

Lericia, L. C., Renzini, M. S., & Pierella, L. B. (2015). Chemical Catalyzed Recycling of Polymers: Catalytic Conversion of PE, PP and PS into Fuels and Chemicals over H-Y. *Procedia Materials Science*, *8*, 297 – 303. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.076

Li, J., & Stoliarov, S. (2013). Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers. *Combust Flame*, *160*, 1287–97. doi:10.1016/j.combustflame.2013.02.012

Liqing, L., & Donghua, C. (2004). Application of iso-temperature method of multiple rate to kinetic analysis. Dehydration for calcium oxalate monohydrate. *J Therm Anal Calorim*, *78*, 283–293. doi:10.1023/B:JTAN.0000042175.27569.ee

López, A., de Marco, I., Caballero, B., Adrados, A., & Laresgoiti, M. (2011). Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. *Waste Management*, *31*, 1852–1858. doi:10.1016/j.wasman.2011.04.004

Lopez, A., de Marco, I., Caballero, B., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on prolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, *173*(1), 62-71. doi:doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.037

Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2017). Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A

review. *Renueble and Sustainable Energy Reviews*, 73, 346-368. doi:10.1016/j.rser.2017.01.142

López, A., de Marcoa, I., Caballero, B., Laresgoiti, M., Adrados, A., & Aranzabal, A. (2011). Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 211–219. doi:10.1016/j.apcatb.2011.03.030

Lopez-Uriónabarreneche, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2012). Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 54-62. doi:10.1016/j.jaap.2012.03.004

LST EN ISO846:1999. (n.d.). *Plastics. Evaluation of the action of microorganisms*.

Lu, H., & You, H. (2012). Studies on the aromatization reaction of LPG and Gasoline: Reaction Behaviors and Mechanistic Pathways. *Petroleum Science and Technology*, 30, 924-933. doi:10.1080/10916466.2010.495962

Lugauskas, A., Levinskaite, L., & Peculyte, D. (2003). Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 233-242. doi:10.1016/S0964-8305(03)00110-0

Ma, C., Yu, J., Yan, Q., Song, Z., Wang, K., Wang, B., & Sun, L. (2017). Pyrolysis-catalytic upgrading of brominated high impact polystyrene over Fe and Ni modified catalyst: Influence of HZSM-5 and MSM-41 catalysts. *Polymer degradation and Stability*, 146, 1-12. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.005

Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal o Polymer Science*, 6(1), 1-11. doi:10.5923/j.ajps.20160601.01

Marinovic-Cincovic, M., Jankovic, B., Jovanovic, V., Samarzija-Jovanovic, S., & Markovic, G. (2013). The kinetic and thermodynamic analyses of non-isothermal degradation process of acrylonitrile–butadiene and ethylene–propylene–diene rubbers. *Composites Part B: Engineering*, 45, 321–32. doi:10.1016/j.compositesb.2012.08.006

Mastral, J. F., Berruero, C., Gea, M., & Ceamanos, J. (2006). Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite. *Polym Degrad Stabil*, 91, 3330-3338. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.06.009

Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 822-838. doi:10.1016/j.psep.2016.06.022

Miandad, R., Barakat, M. A., Aburiazaiza, A. S., Rehan, M., Ismail, I. M., & Nizami, A. (2017). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 239-252. doi:10.1016/j.ibiod.2016.09.017

Mianowski, A., & Siudyga, T. (2008). Influence of sample preparation on thermal decomposition of wasted polyolefins-oil mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(2), 543–52. doi:10.1007/s10973-007-8690-7

Miskolczi, N., Ates, F., & Borsodi, N. (2013). Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in a batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties. *Bioresource Technol*, 44, 370-379.

Miskolczi, N., Bartha, L., & Deak, G. (2006). Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 517-526. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.056

Muennee, S., Chiemchaisri, W., & Chiemchaisri, C. (2015). Microbial consortium involving biological methane oxidation in relation to the biodegradation of waste plastics in a solid waste disposal open dump site. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 172-181. doi:10.1016/j.ibiod.2015.03.015

Murata, K., Brebu, M., & Sakata, Y. (2009). Thermal degradation of polyethylene into fuel oil over silica–alumina by a continuous flow reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 354–359. doi:10.1016/j.jaap.2009.08.009

Mylläri, V., Ruoko, T.-P., & Syrjälä, S. (2015). A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(28), 42246. doi:10.1002/app.42246

Nam, J.-D., & Seferis, J. C. (1991). Composite Methodology for Multistage Degradation of Polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(5), 601. doi:10.1002/polb.1991.090290509

Nie, S., Zhou, C., Peng, C., Liu, L., Zhang, C., Dong, X., & Wang, D. (2015). Thermal oxidative degradation kinetics of novel intumescent flame-retardant polypropylene composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120, 1183–1191.

Nowak, B., Pajak, J., Drozd-Bratkowicz, M., & Rymarz, G. (2011). Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 757-767. doi:10.1016/j.ibiod.2011.04.007

Panda, A. K., Singh, R., & Mishra, D. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 233-248.

Park, H., Yim, J.-H., Jeon, J.-K., Kim, J., Yoo, K.-S., & Park, Y.-K. (2008). Pyrolysis of polypropylene over mesoporous MCM-48 material. *J Phys Chem Solids.*, 69, 1125–8. doi:10.1016/j.jpss.2007.10.083

Park, J. W., Kim, J.-H., & Seo, G. (2002). The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE. *Polymer Degradation and Stability*, 76(3), 495-501. doi:10.1016/S0141-3910(02)00059-9

Pathak, V. M., & Kumar, N. (2017). Implication of SiO₂ nanoparticles for in vitro biodegradation of low-density polyethylene with potential isolates of Bacillus, Pseudomonas, and their synergistic effect on Vigna mungo growth. *Energy, Ecology and Environment*, 2(6), 418-427. doi:10.1007/s40974-017-0068-5

Pathak, V., & Navneet. (2017). Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *Bioresources and Bioprocessing*, 4(15), 1-31. doi:10.1186/s40643-017-0145-9

Peixoto, J., Silva, L. P., & Krüger, R. H. (2017). Brazilian Cerrado soil reveals an untapped microbial potential for unpretreated polyethylene biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 634-644. Paimta 2017 m. 12 15 d.

Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Gil-González, E., Pérez-Maqueda, L. A., & Criado, J. M. (2013). Pyrolysis kinetics of ethylene–propylene (EPM) and ethylene–propylene–diene (EPDM). *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1571–1577. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.029

Perveen, A., & Zaidi, S. S. (2017). Hazardous impact of bio medical waste: A review. *Hazardous Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6(11), 373-379. doi:10.20959/wjpps201711-10372

Peterson, J., Vyazovkin, S., & Wight, C. (2001). Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 775–84. doi:10.1002/1521-3935(20010301)202:6<775::AID-MACP775>3.0.CO;2-G

Plastic Europe. (2017 m. 05 03 d.). <http://www.plasticseurope.org/Document/automotive---the-world-moves-with-plastics-brochure.aspx?FoIID=2>. Paimta 2017 m. 12 27 d. iš

<http://www.plasticseurope.org/Document/automotive---the-world-moves-with-plastics-brochure.aspx?FolID=2>

Plastic Europe. (2018 m. 01 10 d.). *World Plastic Production 1950-2015*. Nuskaitytā iš <https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf>

Plastics today. (2018 m. 01 15 d.). *Plastics recycling in the automotive industry*. Paimta 2017 m. 12 27 d. iš <https://www.plasticstoday.com/content/plastics-recycling-automotive-industry/57322573021811>

Pramila, R., & Vijaya Ramesh, K. (2015). Potential biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by *Acinetobacter baumannii*. *African Journal of Bacteriology Research*, 7(3), 24-28. doi:10.5897/JBR15.0152

Ptacek, P., Soukal, F., Opravil, T., Havlica, J., & Brandstet, J. (2013). Crystallization of spinel phase from metakaoline: the nonisothermal thermodilatometric CRH study. *Powder Technology*, 243, 40-5. doi:10.1016/j.powtec.2013.03.031

Razlyafathima, M., Praseetha, P., & Rimal Isaac, R. S. (2016). Microbial Degradation of Plastic Waste: A Review. *Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*, 4(2), 231-242. Nuskaitytā iš https://www.jpccbs.info/2016_4_2_12_Praseetha.pdf

Restrepo-Florez, J.-M., Bassi, A., & Thompson, M. R. (2014). Microbial degradation and deterioration of polyethylene - A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88, 83-90. doi:10.1016/j.ibiod.2013.12.014

Rochman, C., Lewison, R. L., Eriksen, M., Allen, H., Cook, A. M., & Teh, S. J. (2014). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be an indicator of plastic contamination in marine habitats. *Science of the Total Environment*, 476-477, 622-633. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.058

Roy, P., Titus, S., Surekha, P., Tulsi, E., Deshmukh, C., & Rajagopal, C. (2008). Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1917-1922. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.016

Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid catalytic cracking handbook* (2nd leid.). Houston, JAV: Gulf Publishing Company.

Santos, B. P., Almeida, D., Marquesa, M. F., & Henriques, C. A. (2018). Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts. *Fuel*, 215, 515-521. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.104

Sari, P., Sharika, T., & Thomas, S. (2016). Recycling of Polyolefin Materials. Esantis M. Al-Ali AlMa'adeem, & I. Krupa (Mont.), *Polyolefin compounds and Materials*. Springer series on Polymer and Composite Materials. (p. 315-339). Springer, Cham.

Scheirs, J., & Kaminsky, W. (Mont.). (2006). *Feedstock recycling and Pyrolysis of waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. Chichester.

Schirmer, J., Kim, J. S., & Klemm, E. (2001). Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(2), 205-217. doi:doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00197-2

Sen, S., & Raut, S. (2015). Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 462-473. doi:10.1016/j.jece.2015.01.003

Serrano, D., Aguado, J., M. Escola, J., & Rodríguez, J. (2005). Influence of nanocrystalline HZSM-5 external surface on the catalytic cracking of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1-2), 353-360. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.037

Shah, J., Jan, M. R., & Adnan. (2014). Catalytic activity of metal impregnated catalysts for degradation of waste polystyrene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3604-3611. doi:10.1016/j.jiec.2013.12.055

Shah, J., Jan, M. R., Mabood, F., & Jabeen, F. (2010). Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction. *Energy Conversion and Management*(51), 2791–2801. doi:10.1016/j.enconman.2010.06.016

Sharma, B., Moser, B., Vermillion, K., Doll, K.-K., & Rajagopalan, N. (2014). Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology*, 122, 79-90. doi:10.1016/j.fuproc.2014.01.019

Sharuddin, S. A., Abnisa, F., Daud, W. M., & Aroua, M. K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 115, 308-326. doi:10.1016/j.enconman.2016.02.037

Silva, I., Grossman, M., & Durrant, L. R. (2009). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (2-7 rings) under microaerobic and very-low-oxygen conditions by soil fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 224-229. doi:10.1016/j.ibiod.2008.09.008

Singh, B., & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 561-584. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008

Singh, G., Bhunia, H., Rajor, A., Jana, R. N., & Choudhary, V. (2010). Mechanical Properties and Morphology of Polylactide, Linear Low-Density Polyethylene, and Their Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 496-502. doi:10.1002/app.32305

Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I., Feo, L., & Fraternali, F. (2017). Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B*(115), 409-422. doi:10.1016/j.compositesb.2016.09.013

Sivan, A. (2011). New perspectives in plastic biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 422-426. doi:10.1016/j.copbio.2011.01.013

Sogancioglu, M., Ahmetli, G., & Yel, E. (2017). A Comparative Study on Waste Plastics Pyrolysis Liquid Products Quantity and Energy Recovery Potential. *Energy Procedia*, 118, 221-226. doi:10.1016/j.egypro.2017.07.020

Sojak, L., Kubinec, R., Jurdakova, H., Hajekova, E., & Bajus, M. (2006). GC-MS of polyethylene and polypropylene thermal cracking products. *Petroleum & Coal*, 48(1), 1-14.

Tudos, F., & David, P. (1995). Comments of the Eyring interpretation on the compensation effect. *Polymer Degradation and Stability*, 50, 159–161. doi:10.1016/0141-3910(95)00120-4

Turmanova, S., Genieva, S., Dimitrova, A., & Vlaev, L. (2008). Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. *EXPRESS Polymer Letters*, 2(2), 133–146. doi:10.3144/expresspolymlett.2008.18

Vekshaa, A., Giannisa, A., & Chang, V. W.-C. (2017). Conversion of non-condensable pyrolysis gases from plastics into carbon nanomaterials: Effects of feedstock and temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 16–24. doi:10.1016/j.jaap.2017.03.005

Vlaev, L., Georgieva, V., & Genieva, S. (2007). Products and kinetics of non-isothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(3), 805–12. doi:10.1007/s10973-005-7149-y

Vyazovkin, S. (2006). Model free kinetics. Staying free of multiplying entities without necessity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 45–51. doi:10.1007/s10973-005-7044-6

Wanasekara, N., Chalivendra, V., & Calvert, P. (2011). Sub-micron Scale Mechanical Properties of Polypropylene Fibers Exposed to Ultraviolet and Thermal Degradation. Esantis P. T. (Mont.), *MEMS and Nanotechnology. Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series*. 2, p. 275-281. New York, NY: Springer.

Wang, D., Zhu, J., You, Q., & Wilkie, C. A. (2002). A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, *14*(9), 3837-3843. doi:10.1021/cm011656+

Wang, H., Chen, D., Yuan, G., Ma, X., & Dai, X. (2013). Morphological characteristics of waste polyethylene/polypropylene plastics during pyrolysis and representative morphological signal characterizing pyrolysis stages. *Waste Management*, *33*, 327-339. doi: 10.1016/j.wasman.2012.10.013

Wang, Y., Huang, Q., Zhou, Z., Yang, J., Qi, F., & Pan, Y. (2015). Online Study on the Pyrolysis of Polypropylene over the HZSM-5 Zeolite with Photoionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, *29*, 1090-1098. doi: 10.1021/ef502529w

Wei, R., & Zimmermann, W. (2017). Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far we are? *Microbial Biotechnology*, *10*(6), 1308-1322. doi:10.1111/1751-7915.12710

Westerhout, R. W., Waanders, J., Kuipers, J. A., & van Swaaij, W. P. (1997). Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *36*(6), 1955-1964. doi:10.1021/ie960501m

Wong, S., Ngadi, N., Abdullah, T., & Inuwa, I. (2017). Conversion of low density polyethylene (LDPE) over ZSM-5 zeolite to liquid fuel. *Fuel*(192), 71-82. doi:10.1016/j.fuel.2016.12.008

Xin, B., Xia, Y., Zhang, Y., Aslam, H., Liu, C., & Chen, S. (2012). A feasible method for growing fungal pellets in a column reactor inoculated with mycelium fragments and their application for the dye bioaccumulation from aqueous solution. *Bioresource Technology*, *105*, 100-105.

Xu, Y., & Chen, B. (2013). Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, *146*, 485-493. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.086

Yang, J., Yang, Y., Wu, W.-M., Zhao, J., & Jiang, L. (2014). Evidence of Polyethylene Biodegradation by Bacterial Strains from the Guts of Plastic-Eating Waxworms. *Environmental Science & Technology*, *48*, 13776-13784. doi:10.1021/es504038a

Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., & Su, S. (2013). Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, *33*(2), 462-473. doi:10.1016/j.wasman.2012.07.025

Yongmei, Z., & Hongjun, Y. (2012). Product distribution and reaction kinetics in the aromatization of Yanhua FCC gasoline. *European Chemical Bulletin*, *1*(3-4), 108-113. doi:10.17628/ecb.2012.1.108-113

Zhang, X., & Ajji, A. (2003). Biaxial Orientation Behavior of Polystyrene: Orientation and Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *89*, 487-496. doi:10.1002/app.12268

Zhang, X., Lei, H., Yadavalli, G., Zhu, L., Wei, Y., & Liu, Y. (2015). Gasoline-range hydrocarbons produced from microwave -induced pyrolysis of low-density polyethylene over ZSM-5. *Fuel*, *144*, 33-42. doi:10.1016/j.fuel.2014.12.013

Zheng, Y., Yanful, E. K., & Bassi, A. S. (2005). A Review of Plastic Waste Biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*, *25*(4), 243-250. doi:10.1080/07388550500346359

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. VALANČIENĖ, E., MIKNIUS, L., PEDIŠIUS, N. The influence of zeolite catalyst on kinetics and thermodynamics of polypropylene waste thermal degradation (doi:10.1007/s10973-015-5150-7) // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. ISSN 1388-6150. 2016. Vol. 124. Iss. 1. p. 341-354.
2. VALANČIENĖ E., MIKNIUS L., MARTYNAITIS V., STRIŪGAS N. Influence of equilibrium fluid catalytic cracking catalyst amount on the thermolysis process of various polyolefin plastic wastes in a fixed-bed reactor for gasoline and diesel production (<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.7b01472>) // Energy Fuels. ISSN 0887-0624. Vol. 31 (10). 2017. p. 11194-11210.

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. VALANČIENĖ, E., MIKNIUS, L., PEDIŠIUS, N. (2015). The influence of zeolite catalyst on polypropylene waste thermal decomposition kinetics and thermodynamics.//Chemistry and Chemical Technology 2015 : Programme and Proceedings of the International Conference, Vilnius, Lithuania, January 23, 2015, 347-349. ISBN: 9786094594618.
2. VALANČIENĖ, E., MIKNIUS, L., PEDIŠIUS, N., MARTYNAITIS, V. (2016). The influence of zeolite catalyst on kinetics and thermodynamics of various plastic waste thermolysis.//Chemistry and Chemical Technology : International Conference of Lithuanian Society of Chemistry, Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016 : Book of Abstracts, 139. ISBN: 9786099551135.

PADĖKA

Dėkoju darbo vadovams prof. dr. V. Martynaičiui ir doc. dr. Linui Mikniui už vertingus patarimus, suteiktas žinias, kantrybę, pasitikėjimą, ir palaikymą bei visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir ruošiant disertaciją.

Gamtos tyrimų centro Biodestruktorių tyrimo laboratorijai už galimybę atlikti biocheminio skaidymo bandymus bei dr. D. Bridžiuvienei and dr. A. Paškevičiui už jų patarimus bei pagalbą.

Lietuvos energetikos instituto darbuotojui Mariui Praspaliauskui už pagalbą atliekant termogravimetrijos ir elementų koncentracijos tyrimus.

Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojoms - D. Simanavičiūtei už FT-IR spektrų užrašymą, J. Simokaitienei už diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos analizę, J. Bendoraitienei už galimybę atlikti mechaninių savybių nustatymą.

Dėkoju Organinės chemijos katedros kolektyvui bei kolegoms už vertingus patarimus bei palaikymą.

Šiltus padėkos žodžius tariau savo artimiesiems už jų paramą bei kantrybę.

SL344. 2018-12-07, 15,25 leidyb. apsk. l. Tiražas 12 egz. Užsakymas 319.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas