

Energiatehnoloogia instituut

**PLASTIDE PÜROLÜÜS KASUTADES TAHKET  
SOOJUSKANDJAT**

**PYROLYSIS OF PLASTICS USING SOLID HEAT CARRIER**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Laura Kiolein

Üliõpilaskood: 204133

Juhendaja: Oliver Järvik, PhD

Tallinn 2022

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....." ..... 2022

Autor: .....

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele.

"....." ..... 2022

Juhendaja: .....

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud.

"....." ..... 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ allkirjastatud digitaalselt /

# **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina, Laura Kiolein (sünnikuupäev: 12.02.1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Plastide pürolüüs kasutades tahket soojuskandjat“,

mille juhendaja on Oliver Järvik,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

<sup>1</sup>*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

/ allkirjastatud digitaalselt /

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Laura Kiolein, 204133

Õppekava, peeriala: MASM02/18, energiatehnoloogia ja soojusenergeetika

Juhendaja: vanemteadur, Oliver Järvik, 5247452

### Lõputöö teema:

„Plastide pürolüüs kasutades tahket soojuskandjat“

“Pyrolysis of Plastics Using Solid Heat Carrier”

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Plastide termogravimeetrilise analüüsi teostamine.
2. Plastide pürolüüs katsereaktoris kasutades tahket soojuskandjat.
3. Plastide pürolüüsil saadavate produktide analüüsimine.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö eesmärkide püstitamine	26.01.2022
2.	Plastijäätmete tekke statistika kogumine	28.02.2022
3.	Termogravimeetrilise analüüsi teostamine	12.04.2022
4.	Plastide pürolüüs katsereaktoris	28.04.2022
5.	Kirjanduse ülevaate koostamine	05.05.2022
6.	Kogutud andmete analüüsimine ja järelduste tegemine	19.05.2022
7.	Lõputöö vormistamine	26.05.2022

**Töö keel:** eesti

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** 27.05.2022. a

**Üliõpilane:** Laura Kiolein "....."..... 2022. a  
/ allkirjastatud digitaalselt /

**Juhendaja:** Oliver Järvik "....."..... 2022. a  
/ allkirjastatud digitaalselt /

**Programmijuht:** Eduard Latõšov "....."..... 2022. a  
/ allkirjastatud digitaalselt /

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	7
1 SISSEJUHATUS.....	9
2 PLASTIJÄÄTMETE PÜROLÜÜS MAAILMAS.....	11
3 PLASTID JA NENDE TERMININE LAGUNEMINE .....	15
3.1 Polüvinüülkloriid .....	16
3.2 Polüstüreen.....	18
3.3 Polüpropüleen .....	19
3.4 Polüetüleentereftalaat .....	20
3.5 Polüetüleen .....	20
4 PLASTIDE PÜROLÜÜS .....	22
4.1 Plastide pürolüüs kasutades tahket soojuskandjat.....	25
5 PLASTIDE LAGUNEMISE AKTIVATSIOONIENERGIA LEIDMINE KISSINGERI MEETODIL .....	26
6 EKSPERIMENTAALNE OSA .....	28
6.1 Kasutatud materjalid.....	28
6.2 Termogravimeetriline analüüs .....	28
6.2.1 Termogravimeetriline analüüs massispektromeetriaga.....	29
6.3 Plastide segu pürolüüs katsereaktoris kasutades tahket soojuskandjat .....	29
6.4 Pürolüüsiproductide analüüsimiseks kasutatud meetodid .....	30
7 TULEMUSED JA ARUTELU .....	33
7.1 Termogravimeetriline analüüs .....	33
7.1.1 Plastid.....	33
7.1.2 Plastide segu.....	35
7.1.3 Kineetiline analüüs.....	36
7.1.4 Termogravimeetriline analüüs massispektromeetriaga.....	38
7.2 Plastide segu pürolüüs katsereaktoris kasutades tahket soojuskandjat .....	39
7.3 Plastijääkide analüüs.....	41
7.4 Pürolüüsivedeliku analüüs.....	42
7.5 Pürolüüsigaasi analüüs .....	48
KOKKUVÕTE .....	51
SUMMARY.....	53
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	55
LISAD .....	59
Lisa 1 Petroter III tuhka koostis .....	60
Lisa 2 Petroter III tuhka TGA kõver .....	61

## EESSÕNA

Antud magistritöö teema sõnastati lähtuvalt Viru Keemia Grupi ja Kiviõli Keemiatööstuse ühisprojektist Waste2Oil, mille eesmärk on välja töötada tahket soojuskandjat kasutav tehnoloogia plastijäätmete pürolüüsimiseks ning panustada seeläbi raskesti taaskasutatavate plastijäätmete ringmajandusse. Teema uurimiseks vajalikud analüüsid ja laboratoorsed katsed teostati Tallinna Tehnikaülikoolis (TalTech).

Soovin tänada oma juhendajat Oliver Järvikut. Lisaks TalTech-i vanemteadur Birgit Maatenit, kes aitas termogravimeetrilise analüüsiga, doktorant-nooremteadur Parsa Mozaffarit, kes aitas teostada plastide pürolüüsi katsereaktoris, doktorant-nooremteadur Sepehr Mozaffarit, kes oli samuti abiks plastide pürolüüsil ning teostas pürolüüsiigaaside analüüsi, teadur Heidi Leesi, kes abistas pürolüüsil saadud vedelprodukti koostise analüüsil ning TalTech-i Energiatehnoloogia instituudi direktor Andres Siirdet, kes hoidis töö käigul silma peal.

Lõputöö peamine eesmärk on plastide pürolüüsi uurimine erinevatel pürolüüsiteperatuuridel tahke soojuskandja manulusel. Plastijäätmete pürolüüs aitab vähendada ladestatavate jäätmete hulka ning toota nendest erinevaid ühendeid, mis on kasutatavad keemiatööstuse toorainena. Plastide termilise lagunemise uurimiseks ning pürolüüsiteperatuuride määramiseks kasutati termogravimeetrilist analüüsi. Katsereaktoris saadi plastide pürolüüsiks vaja minev soojus tahkelt soojuskandjalt, mis oli eelnevalt kuumutatud soovitud temperatuurini. Katsereaktoris läbi viidud katsete tulemusel leiti, et tõstes pürolüüsiteperatuuri (400–500 °C), tõuseb pürolüüsi vedelprodukti saagis ning selle konsistents muutub tihedamaks.

Märksõnad: plastijäätmed, pürolüüs, tahke soojuskandja, termogravimeetriline analüüs, magistritöö

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

$A$  – eksponendieelne tegur

$\alpha$  – konversioon

$\beta$  – kuumutuskiirus

$C_2H_4$  – eteen

$C_2H_6$  – etaan

$C_3H_6$  – propeen

$C_3H_8$  – propaan

$CH_4$  – metaan

$Cl^-$  – kloriidioon

$CO$  – süsinikmonooksiid

$CO_2$  – süsinikdioksiid

DTG – diferentsiaalne termogravimeetria (ingl *differential thermogravimetry*)

$E_a$  – aktivatsioonienergia

GC-MS – gaasikromatograafia-massispektromeetria (ingl *gas chromatography-mass spectrometry*)

GC-TCD – soojusjuhtivusdetektoriga gaasikromatograafia (ingl *gas chromatography-thermal conductivity detector*)

HCl – vesinikkloriid

HDPE – kõrgtihe polüetüleen (ingl *high-density polyethylene*)

$k$  – kiiruskonstant

LDPE – madaltihe polüetüleen (ingl *low-density polyethylene*)

$m/z$  – massi-laengu suhe

MS – massispektromeeter (ingl *mass spectrometer*)

$n$  – empiiriline reaktsiooni järk

$n$  –meeride arv makromolekulis

$N_2$  – lämmastik

$O_2$  – hapnik

PE – polüetüleen (ingl *polyethylene*)

PET – polüetüleentereftalaat (ingl *polyethylene terephthalate*)

PP – polüpropüleen (ingl *polypropylene*)

PS – polüstüreen (ingl *polystyrene*)

PVC – polüvinüülkloriid (ingl *polyvinyl chloride*)

$R$  – universaalne gaasikonstant

$T$  – temperatuur

$t$  – aeg

TG-MS – termogravimeetria-massispektromeetria (ingl *thermogravimetry–mass spectrometry*)

TGA – termogravimeetriline analüüs (ingl *thermogravimetric analysis*)

TIC – anorgaaniline süsinik (ingl *total inorganic carbon*)

TOC – orgaaniline süsinik (ingl *total organic carbon*)

$T_p$  – DTG maksimumi temperatuur



# 1 SISSEJUHATUS

2020. aastal tekkis Euroopa Liidu 27-s liikmesriigis, Norras, Šveitsis ja Ühendkuningriikides kokku üle 29 Mt plastijäätmeid, millest 35% läks taaskasutusse, 42% kasutati energia tootmiseks ning 23% ladustati prügilatesse. Võrreldes 2006. aastaga, oli plastijäätmete taaskasutamine kasvanud 118%, energia tootmiseks kasutamine 77% ja prügilatesse ladestamine langenud 46%. [1] Plastijäätmete lagunemine looduslikus keskkonnas võtab sadu aastaid, mistõttu ladestatud plastijäätmete summaarne kogus aina kasvab. Sellega koos suureneb ka vajadus prügilate järele. Prügilad nõuavad ressursse, sealhulgas maa-alasid, mida oleks võimalik kasutada muul otstarbel. Vähendamaks plastijäätmete prügilatesse jõudmist, on uuritud erinevaid tehnoloogiaid, mille abil saaks plastijäätmeid kasulikult ära kasutada ning saada kätte osa nafta ressurssidest, mis on plasti tootmisele kulunud.

Üks võimalus plastijäätmete prügilatesse jõudmist vähendada on nende väärimine pürolüüsi teel. Selle eeliseks taaskasutamise ees on see, et pürolüüsi sisendina saab kasutada sorteerimata ja määrdunud plastijäätmeid [2], [3]. Lisaks halveneb plasti kvaliteet peale igat taaskasutustsüklit, mistõttu pole taaskasutamine pikaajaline lahendus [4]. Kuna plastid on valmistatud peamiselt naftast, on plastijäätmete pürolüüsil saadav vedelprodukt (õlide ja vahade segu, pürolüüsivedelik) kõrge kütteväärtusega ning sellest saab eraldada samu ühendeid, mida naftast. Vedelprodukti saab kasutada nii kütusena kui ka keemiatööstuse toorainena. Näiteks saab pürolüüsil saadavaid ühendeid kasutada uue plasti tootmiseks. [2] Seega aitab plastijäätmete pürolüüs tõhustada jäätmekäitlussüsteemi ning vähendab vajadust nafta järele.

Pürolüüs on protsess, kus toimub orgaanilise materjali termiline lagunemine kõrgetel temperatuuridel hapniku juuresolekuta. Plastide pürolüüsil lagunevad polümeeride makromolekulid väiksemateks molekulideks, peamiselt alifaatseteks ja aromaatsseteks süsivesinikeks. Pürolüüsiproduktid saab jaotada vedelaks, gaasiliseks ja tahkeks fraktsiooniks. [2]–[4] Pürolüüsi kõrvalproduktid, milleks on gaasiline ja tahke fraktsioon, on suhteliselt kõrge kütteväärtusega, mistõttu on neid kütusena kasutades võimalik kompenseerida osa pürolüüsiprotsessi soojusvajadusest ning seeläbi protsessi mõju keskkonnale vähendada [2].

Lõputöö peamine eesmärk on viia läbi plastpakendijäätmete koostist imiteeriva plastide segu pürolüüs kasutades tahket soojuskandjat ning uurida pürolüüsitemperatuuri mõju produktidele. Plastide segu koostise valikul lähtuti Plastics Europe-i ja Keskkonnaministeeriumi tellimustel läbi viidud uuringute andmetest [1], [5]. Esimese

uuringu kohaselt oli Euroopa Liidu 27-s liikmesriigis, Norras, Šveitsis ja Ühendkuningriikides 2020. aastal nõudlus plastide järele 49,1 Mt, millest 19,9 Mt kasutati pakendite valmistamiseks. Pakendite tootmiseks vaja minevatest plastidest moodustas madaltihe polüetüleen 30%, polüpropüleen 23%, polüetüleentereftalaat 21%, kõrgtihe polüetüleen 18%, polüstüreen 4%, polüvinüülkloriid 2% ning muud tüüpi plastid 2%. Teise uuringu kohaselt moodustas Eestis 2020. aastal liigiti kogutud segapakendijäätmetest 33% plastpakend, millest 38% moodustas kile (madaltihe polüetüleen ja polüpropüleen), 14% polüetüleentereftalaat, 10% kõrgtihe polüetüleen, 26% polüpropüleen, 6% polüstüreen ja 5% muud tüüpi plastid (sealhulgas polüvinüülkloriid).

Plastide lagunemistemperatuuride kindlaks tegemiseks kasutati termogravimeetrilist analüüsi. Lähtudes saadud andmetest ja kineetilisest analüüsist, määrati pürolüüsiks sobilike temperatuuride vahemik (400–500 °C). Plastide segu pürolüüs viidi läbi poolperioodilises katsereaktoris. Soojus kanti plastide segule üle tahke soojuskandjaga, milleks oli Viru Keemia Grupi põlevkiviõli tootmiseseadme Petroter III tuhk. Saadud pürolüüsivedeliku koostise uurimiseks kasutati gaasikromatograafia-massispektromeetriaat ning pürolüüsigaasi koostist uuriti kasutades soojusjuhtivusdetektoriga gaasikromatograafiat. Pürolüüsil eralduva vesinikkloriidi koguse hindamiseks barboteeriti gaas läbi destilleeritud vee ning määrati ionkromatograafia kloriidioonide kontsentratsioon vees. Samuti määrati kloori sisaldus pürolüüsivedelikus. Pürolüüsi järgselt reaktoris jäänud plastijääkide iseloomustamiseks teostati elementaaranalüüs ning mõõdeti anorgaanilise süsiniku kontsentratsioon.

## 2 PLASTIJÄÄTMETE PÜROLÜÜS MAAILMAS

Plastijäätmetest pürolüüsivedeliku tootmiseks on välja töötatud hulgaliselt tehnoloogiaid. Agilyx asutati 2004. aastal Ameerika Ühendriikides. Agilyx on plastijäätmete pürolüüsimiseks välja töötanud nii perioodilist kui ka pidevat protsessi kasutavad tehnoloogiaid. [6] Perioodilise protsessi puhul kasutatakse lähtematerjali eeltöötlemist tõeses vaakumis materjali temperatuuri, et eraldada lähtematerjalist niiskus ja vesinikkloriid (HCl) enne materjali pürolüüsiprotsessi/-reaktorisse juhtimist, mis võimaldab kasutada plastide segu, mis sisaldab kuni 70% polüvinüülkloriidi (ingl *polyvinyl chloride*, PVC) [6], [7]. Perioodiline protsess talub hästi erinevaid saasteained nagu klaas, metall, paber ja puit. Plastide segu sisaldab nii plastkile kui ka jäiksid plaste, mis purustatakse puistetiheduseni  $320\text{--}336\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pürolüüs toimub  $593\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures, viibeaeg on 5 h, süsteemi tootlikkus on 9 t plastijäätmeid päevas ning toodab iga kulutatud energiaühiku kohta viie energiaühiku väärtuses kütuseid. Produktideks on 80% madala väävlisisaldusega toornafta, 12% maagaas ja 8% poolkoks. Ühest tonnist plastijäätmetest saadakse kuus barrelit toornaftat, millest saab rafineerimisel 15–20% madalama väävlisisaldusega diislikütuse kui fossiilsest toormest. [7]

Agilyx pideva protsessi tootlikkus on keskmiselt 10 t plastijäätmeid päevas. Lähteained saabuvad tarnijatelt eeltöödelduna. Plastkile segatakse eelnevalt purustatud jäiga plastikuga (osakese suurim mõõt 1,27 cm). Valmistatud plastide segu viiakse puistepunkrisse, kust see liigub lintkonveierile, millel liikudes eemaldatakse segust suurem osa magneetuvatest metallidest, kasutades magnetit. Materjali söödetakse reaktorisse 30–40-sekundiliste intervallidega. Reaktoris pöörlevad kuumutatud kruvid edasi-tagasi mõnevõrra erinevatel kiirustel ning juhivad plasti läbi erinevate kuumutustsoonide. Kruvide suhteline liikumine tekitab isepuhastuva efekti. Pürolüüsil tekkivad gaasid juhatakse kondensaatorisse. Kondenseerunud õli ja vee emulsioon lahutatakse. Kergemad süsivesinikud väljuvad kondensaatorist gaasidena ning kondenseeruvad alles järgmises jahutis. Saadakse kerge õli, mis saadetakse otse ladustamisele. Raskete õlide puhul tuleb enne ladustamist kohandada pH-d, eemaldada tahked osakesed ja vähendada orgaaniliste soolade sisaldust. [6]

Cynar Plc asutati 2004. aastal Iirimaal (ettevõtte on nüüdseks likvideeritud). Nende pürolüüsiprotsessi lähtematerjaliks oli peamiselt kõrgtihe polüetüleen (ingl *high-density polyethylene*, HDPE), madaltihe polüetüleeni (ingl *low-density polyethylene*, LDPE), polüpropüleen (ingl *polypropylene*, PP) ja polüstüreen (ingl *polystyrene*, PS). [8] Hästi ei sobinud PVC, polüetüleentereftalaat (ingl *polyethylene terephthalate*, PET), vahtpolüstüreen ja polüuretaan [7], [8]. Protsess talus kuni 5% paberit ja mustust, kuid

metall oli ebasoovitatav. Mittesobivate materjalide sisaldus võis olla maksimaalselt 10%. Lähtematerjalina kasutatud plastijäätmed olid jäätmekäitlusettevõtete poolt eelnevalt sorteeritud. [6] Kohapeal plastide segu pesti, kuivatati niiskussisalduseni 5–8% ning purustati tükikesteks, mille suurim mõõt oli 15 mm [6]–[8]. Pürolüüsireaktori tootlikkus oli 20 t päevas [6]. Ühest tonnist plastijäätmetest saadi umbes 1000 l kasutatavat kütust: 700 l EN 590 diislikütust, 200 l kerget õli, 100 l petrooleumi. Lisaks 60 l pürolüüsigaasi ja 50 kg sütt. Purustatud plastijäätmed suunati puistepunkrisse, kust see liikus ekstruuderisse ning seejärel pürolüüsireaktorisse, kus toimus pürolüüs temperatuuril 370–420 °C. Pürolüüsil eraldunud gaasid läbisid separaatori, kus pikemate ahelatega süsivesinikud suunati tagasi reaktorisse. Kondenseeruvad gaasid kondenseeriti, jaotades need kergeks õliks, petrooleumiks ja EN 590 diislikütuseks. Mittekondenseeruvad gaasid puhastati ja kasutati pürolüüsireaktori kuumutamisel kütusena (käivitamisel kasutati maagaasi või vedelgaasi). Pürolüüsireaktor töötas 24-tunniste tsüklitena. [8]

Klean Industries Inc asutati 2005. aastal Kanadas [9]. Nende pürolüüsijaamad kasutavad madalatemperatuurilist katalüütilist pürolüüsi [7], [9]. Lähtematerjaliks on sorteeritud plastijäätmeid, mis sisaldavad peamiselt HDPE-d, LDPE-d, PP-d, ja PS-i [9]. Süsteem talub kuni 20%-list PVC ja PET-i sisaldust. Samuti tüüpilisi saasteaineid nagu peenkruus, paber, metall, toidujäätmed ja õlid, kuna süsteemi on integreeritud materjalikäitlussüsteem, mis eemaldab kuni 95% saasteainetest. [7], [9] Jaama tootlikkus on kuni 150 t jäätmeid päevas [6]. Plastijäätmed purustatakse (alandab puistetihedust ja hapnikusisaldust), pressitakse pelletiteks, juhitakse eelkuumendisse ning seejärel pürolüüsireaktorisse [9]. Plasti suurem puistetihedus aitab vähendada tahkete jääkide ja raskete süsivesinike saagist [6]. Pürolüüsigaasid kondenseeritakse ning peamiseks produktiks on EN 590 standardile vastav diislikütus, mille leekpunkt on umbes 63 °C. Ühest tonnist plastijäätmetest saab 950 l diislikütust. Kõrvalproduktidena saadakse poolkoksi (umbes 5%), mis pressitakse pelletiteks ning kasutatakse kütusena, ja pürolüüsigaasi, mis muundatakse elektriks ning kasutatakse ka pürolüüsisüsteemi töös hoidmiseks (pürolüüsiks vajalik soojus saadakse elektriliselt). [9]

Plastic2Oil asutati 2006. aastal Ameerika Ühendriikides [10]. Pürolüüsiseadmel on modulaarne ehitus (6 m kõrge, vajab 418 m<sup>2</sup> põrandapinda), see on automaatne ja isepuhastuv. Võimaldab kasutada pesemata ja sorteerimata plastijäätmeid, ka komposiite. Optimaalne lähtematerjal sisaldab HDPE-d, LDPE-d ja PP-d. Ühe seadme kohta saab maksimaalselt kasutada 1,8 t lähtematerjali tunnis. Ühest kilogrammist plastijäätmetest saab umbes 1 l kütust. Kõrvalproduktina tekivad gaas (10–12%), mis koosneb peamiselt vesinikust (H<sub>2</sub>), metaanist, etaanist, propaanist ja butaanist, ja

naftakoks (2–4%), millel on kõrge kütteväärtus (sobib kütuseks terasetööstuse ahjudele). Tegemist on pideva katalüütilise protsessiga, kus pürolüüs viiakse läbi atmosfäärirõhul. Lähtematerjal lisatakse puistepunkrisse, kust see liigub konveieril eelsulatusreaktorisse, kus seda kuumutatakse. Plast sulatatakse enne pürolüüsireaktorisse suunamist, et suurendada läbilaskemahtu. Kui plast on sulanud, eraldatakse sulaplastist tahked osakesed ning see suunatakse pürolüüsireaktorisse. Tekkinud gaasid kondenseeritakse ning saadakse diislikütus ja raske kütteõli, mis on protsessi lõpuks kasutamiseks valmis ega vaja täiendavat töötlemist (kütuselisandid lisatakse protsessi jooksul automaatselt). Näiteks diislikütusele lisatakse määrdeainet ja oksüdeerumisvastast vahendit. Sama pürolüüsiseadmega saab toota erinevaid kütuseid: diislikütust, nafta destillaati, toorbensiini, naftakoksi, pürolüüsigaase. Pürolüüsil saadud kütused on väga puhtad (tahked osakesed eemaldatakse) ja madala väävlisisaldusega. Seade on projekteeritud nii, et see kasutaks võimalikult vähe mujalt tulevat energiat. Ventilaatorite, pumpade ja väikeste mootorite töös hoidmiseks vajab seade 53 kWh elektrit. Plastijäätmete muundamiseks ei kasutata elektrit, vaid gaaside põletamisel saadavat soojust. Reaktori käivitamisel kasutatakse maagaasi, et reaktor üles soojendada. Hiljem kasutatakse tekkivaid pürolüüsigaase.

Ecomation asutati 2007. aastal Soomes. Nende plastide pürolüüsi tehnoloogia on pidev ja automatiseeritud. Ühe tonni plastijäätmete töötlemiseks kulub 250 kWh elektrienergiat. Kui plastijäätmed kohapeal purustada, kulub lisaks 40 kWh. Pürolüüsijaam suudab aastas töödelda 10 000 t plastijäätmeid, millest saadakse 7000 t kerget naftat, 2500 t pürolüüsigaasi ja 500 t sütt. Nii gaasi kui ka sütt saab kasutada kütusena, kerget naftat saab kasutada kütusena või müüa keemiatööstusele/rafineerimistehasele. Rafineerides saadakse sellest 25% bensiini, 50% diislikütust ja 25% rasket naftat. [11]

Biofabrik asutati 2010. aastal Saksamaal. Selle plastijäätmete pürolüüsitehnoloogia WASTX Plastic on mobiilne, automatiseeritud ning selle toodangut saab müüa keemiatööstusele või toota sellest elektrit. Iga moodul suudab päevas töödelda kuni 1 t plastijäätmeid. Ühest kilogrammist plastijäätmetest saab 1 l õlide ja vahade segu. Mooduleid ühendades saab saavutada suurema tootluse. [12] 1 kg plasti töötlemiseks kulub umbes 1 kWh elektrit, kuid pürolüüsiseadme energiavajadus on päevas 3300 kWh. Lähtematerjaliks on peamiselt PP, HDPE, LDPE ja polüetüleenvinüülatsetaat. Kõigepealt purustatakse ja kuivatatakse lähtematerjal (kui see on vajalik). Materjal suunatakse puistepunkrisse, kust see liigub edasi torujasse erinevate kuumutustsoonidega pürolüüsireaktorisse, mille diameeter on 13,3 cm ja pikkus 117 cm. Reaktoris on plast pidevas liikumises ja kuumutatakse kuni temperatuurini

500 °C. Peale reaktorit eraldatakse tahked jäägid (30 kg päevas) ja gaasid liiguvad kondensaatorisse, kus eraldatakse kondenseeruvad gaasid (1000 l päevas). Saadud vedelikke ja gaase saab kasutada kohapeal elektri tootmiseks või viia rafineerimistehasesse. [13]

### 3 PLASTID JA NENDE TERMILINE LAGUNEMINE

Polümeerid on makromolekulidest (ahelatest) koosnevad kõrgmolekulaarsed ained. Polümeeride ahelad koosnevad paljudest korduvatest ühikutest ehk meeridest, mis on omavahel kovalentselt seotud. [14] Polümeeride lähteühenditeks on monomeerid. Polümeeri ahela pikkus on vähemalt suurusjärgu võrra selle paksusest pikem. Kui ahel koosneb üksikutest meeridest, nimetatakse seda oligomeeriks. Mida suurem on meeride arv, seda suurem on oligomeeri molekulmass. Koos molekulmassi kasvamisega toimub faasiire gaasilisest vedelasse ja vedelast tahkesse agregaatolekusse. Kui ahelad on piisavalt pikad, et üksteisega põimuda, hakkab molekulide grupp ilmutama füüsikalisi omadusi, mida seostatakse polümeeridega. Polümeermaterjalis võib leiduda nii polümeere, oligomeere kui ka monomeere. [15]

Plastid on polümeermaterjalid ning jagunevad termoplastideks ja termosetideks. Termoplastid koosnevad lineaarsetest või kergelt harunenud ahelatest, mille vahel ei esine püsivaid keemilisi sidemeid. Ahelad püsivad üksteisega koos tänu füüsikalisele põimumisele. Seetõttu saavad need piisava temperatuuri või rõhu mõjul üksteise suhtes liikuda, käitudes viskoosse vedelikuna. Termoplaste saab korduvalt sulatada ja vormida ning lahustites lahustada keemilisi sidemeid lõhkumata. Termosetide ahelad on aga omavahel ristsildadega ühendatud. Kuna ahelate paiknemine naaberahelate suhtes on fikseeritud, ei hakka termosetid kuumutamise mõjul voolama. [15] Kõik käesolevas töös kasutatud plastid on termoplastid.

Polümeeride puhul eristatakse makrotasandil ja mikrotasandil toimuvaid liikumisi. Makrotasandil toimub tervete molekulide liikumine, mikrotasandil ahelate üksikute osade ja külgrühmade liikumine. Madalatel temperatuuridel on polümeer tahkes olekus ning liikumist ei toimu makro- ega mikrotasandil. [14] Temperatuuri tõustes polümeeri siseenergia kasvab. See väljendub vabalt liikuvate külgrühmade suurenenud pöörlemissageduses, sidemete vibratsioonienergia suurenemises ja intermolekulaarsete sidemete nõrgenemises. [14], [15] Temperatuuri, mille juures toimub polümeeri kristalsete piirkondade sulamine, nimetatakse sulamistemperatuuriks [14].

Polümeeride termiline lagunemine toimub kõrgetel temperatuuridel teisi ühendeid, ka hapnikku ( $O_2$ ), kaasamata [15]. Lagunemine algab alati kõige nõrgemate sidemete katkemisega. Seega määrab polümeeri stabiilsuse selle nõrgim side [4]. Termiline lagunemine toimub peamiselt kolmel viisil: külgrühmade eemaldumine, juhuslik lagunemine ja depolümeerumine [14], [15]. Külgrühmade eemaldumine toimub, kuna külgrühmade ja peaaahela vahelised sidemed on nõrgemad kui peaaahela aatomeid

ühendavad sidemed. Külgrühmade eemaldumine toimub nt PVC puhul, kus kloori aatomi eemaldumisel tekib HCl. Külgrühmade eemaldumisele järgneb enamasti juhuslik lagunemine, mille käigus tekivad ka aromaatsed ühendid. [15]

Juhuslikku lagunemist põhjustavad polümeeri peaaheas paiknevad radikaalid, mis on tekkinud vesinikuaatomite või külgrühmade eemaldumisel. Juhuslikul lagunemisel väheneb polümeeri molekulmass kiiresti. Kui laguproduktid on aurustumiseks piisavalt väikese molekulmassiga, hakkab polümeeri mass vähenema. [15] Depolümeerumine algab lõpprühma eemaldumisega, mille tulemusel moodustub madala aktiivsusega vaba radikaal [4]. Seejärel eralduvad monomeerid ükshaaval ahela otsast ning polümeeri molekulmass väheneb aeglaselt. Depolümeerumise laguproduktideks on monomeerid, see on vastassuunaline protsess ahelpolümerisatsioonile. [4], [14] Depolümeerumine toimub, kuni saavutatakse tasakaal polümeeri ja monomeeri molekulide vahel (Le Chatelier's printsiip). Soojuse lisamine nihutab tasakaalu produktide poolt tagasi lähteainete ehk monomeeride poole. [4]

Nõrgemate sidemete lagunemine on suhteliselt madala aktivatsioonienergiaga ning toimub madalamatel temperatuuridel. Kõrgematel temperatuuridel hakkavad aga domineerima teised protsessid, nt juhuslik lagunemine, millel on kõrgem aktivatsioonienergia. Kaks protsessi kattuvad omavahel nii, et üldine lagunemiskiirus on madalamatel temperatuuridel määratud nõrgemate sidemete katkemisega ja kõrgematel temperatuuridel juhusliku lagunemisega. Selle tulemusena kasvab mitte-isotermilisel kuumutamisel lagunemise üldine aktivatsioonienergia protsessi jooksul. Määrates katselist aktivatsioonienergiat, saadakse väiksemate kuumutuskiiruste puhul madalam aktivatsioonienergia kui suuremate kuumutuskiiruste puhul, kuna väiksemate kuumutuskiiruste puhul toimub suurem osa lagunemisest madalamatel temperatuuridel. [16]

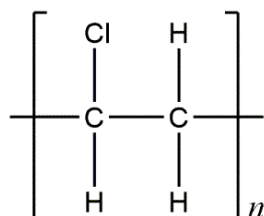
Järgmistes alapeatükkides kirjeldatakse antud töös kasutatud termoplaste, et mõista paremini nende käitumist termilisel lagunemisel.

### **3.1 Polüvinüülkloriid**

PVC on peamiselt amorfne polümeer, mille peaaheas iga teise süsinikuaatomiga on seotud klooriaatom (joonis 3.1). Selle monomeer on vinüülkloriid ja keemiline valem on



$(C_2H_3Cl)_n$ , kus alaindeks  $n$  näitab meride arvu makromolekulis. PVC peahelal on enamasti iga tuhande süsinikuaatomi kohta kaks kuni neli pikka külgharu. Ahelate osadest, kus kõrvalrühmad paiknevad vaheldumisi mõlemal pool peahelat ja milles esineb vähe külgharusid, moodustuvad kristalsed piirkonnad (5–10%). [15] PVC sulamistemperatuur on vahemikus 160–210 °C [17].



Joonis 3.1 PVC meer

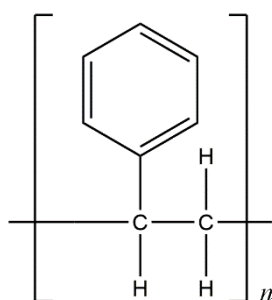
PVC lagunemine on autokatalüütiline ning toimub väga kiiresti [15]. Esimese etapi (kuni 350 °C) ajal toimub dehüdrokloreerimine, millega eemaldatakse pea 90% klooriaatomitest ja mille tulemusel moodustuvad konjugeeritud kaksiksidemed [4]. Kaksiksidemete teke põhjustab värvusemuutust. PVC värvus võib muutuda helekollasest punakaspruunini. Mida intensiivsem on värvus, seda suurema ulatusega lagunemine on toimunud [4], [15]. Peamised labiilsed kohad dehüdrokloreerimiseks on allüülsed ja tertsiarsed klooriaatomid [4]. Lagunemine algab vaba kloori radikaali eraldumisega polümeeri ahelast temperatuuril üle 100 °C [4], [15]. Vaba radikaal kannab lagunemise protsessi edasi, eemaldades prootoneid ja tekitades seeläbi küllastamatust. Küllastamata piirkonnas väheneb järgmise kloori aatomi stabiilsus, mistõttu on see võimeline eralduma ja moodustama uue vaba kloori radikaali. [15] PVC lagunemise peamiseks lenduvaks produktiks on HCl, süsivesinike kogus on suhteliselt madal. Teise etapi (kuni 550 °C) ajal eelmises etapis moodustunud kaksiksidemed katkevad ning jätkub lagunemine kergemateks süsivesinikeks, mis võivad olla nii lineaarsed kui ka tsüklilised. [4]

Intramolekulaarselt moodustuvad nt benseen, naftaleen, antratseen (peamiselt temperatuuridel 200–360 °C). Intermolekulaarselt moodustuvad toluen, metüül-naftaleen ja poolkoks (peamiselt temperatuuridel 360–520 °C). PVC lagunemisel tekib vähesel määral ka klooritud süsivesinikke, mis raskendavad pürolüüsil saadava vedeliku kasutamist. Kütusena kasutatava vedeliku saamiseks tuleb need ühendid eemaldada. Peamised nendest on metüülkloriid, vinüülkloriid, etüülkloriid ja klorobenseen. [4] Kui suurendada PVC pürolüüsil kandegaasi kulu, vähenevad reaktsioonid HCl ja teiste laguproduktide vahel, mistõttu klooritud süsivesinike kogus väheneb [18].

Teoreetiliselt (ideaalse struktuuri puhul) peaks PVC olema stabiilne kuni 300 °C-ni, kuid praktikas algab lagunemine juba palju madalamatel temperatuuridel [15]. Seetõttu peetakse tõenäoliseks, et lagunemine algab polümeeris esinevatest defektidest nagu hargnemispunktid, juba olemasolev küllastumus ning kohad, kus asuvad polümeerisatsiooni initsiaatorid [4], [15]. Kuna stabiliseerimata PVC on väga madala termilise stabiilsusega ning lagunemisel eralduv HCl võib kahjustada nii seadmeid kui ka inimesi, on kommertsiaalne PVC alati stabiliseeritud [2], [4], [15]. Termilisel lagunemisel vähendavad stabilisaatorid HCl ja vabade kloori radikaalide teket ning tõstavad tahke jäägi kogust. Lisaks tõstavad need aktivatsioonienergiat ja lagunemistemperatuuri. [4]

### 3.2 Polüstüreen

PS on polümeer, mille peaahelega iga teise süsinikuaatomiga on seotud fenüülrühm (joonis 3.2). Selle monomeer on stüreen ja keemiline valem on  $(C_8H_8)_n$ . Kommertsiaalse PS-i fenüülrühma juhuslik paigutus mõlemale poole peaahele takistab kristallisatsiooni, mistõttu on see amorfne ja läbipaistev. PS on mittepolaarne, mistõttu on see keemiliselt stabiilne, hea termiline ja elektriline isolaator [15]. PS-i sulamistemperatuur jääb temperatuurivahemikku 170-280 °C [17].



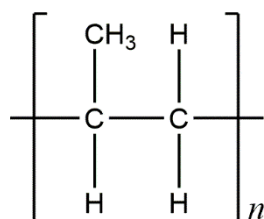
Joonis 3.2 PS-i meeri

PS-i termilise lagunemise domineerivaks mehhanismiks peetakse juhuslikku lagunemist. Lagunemise algatamisel on oluline roll polümeeri struktuuris esinevatel korrapärasustel. Korrapärasemate materjalide puhul algab lagunemine aga lõpprühmadest, kuna külgrühmade korrapärane paiknemine muudab PS-i jäigemaks ja selle kristalsuse suuremaks. Kristalsus piirab vesiniku ülekannet ja seega ka juhuslikku

lagunemist. Lisaks pole PS-i molekulid sulaolekus väga liikuvad, mistõttu ei liigu radikaalid tekkimiskohast kaugemale. [4] PS depolümeerub temperatuuril 250–300 °C stüreeniks [14]. Monomeeri kogus võib moodustada üle poole produktidest, ülejäänu koosneb peamiselt dimeeridest ja trimeeridest [4]. Täielik lendumine on PS-i puhul tavapärane [4], [6].

### 3.3 Polüpropüleen

PP on kristalliline polümeer, mille peaahelega iga teise süsinikuaatomiga on seotud metüülrühm (joonis 3.3). Selle meeri on propüleen ja keemiline valem on  $(C_3H_6)_n$ . [15] Suurema osa kommertsiaalse PP puhul paiknevad metüülrühmad ühel pool peaahelega, mistõttu on sellel suur kristalsus (60–70%) ja see on läbipaistmatu [14], [15]. PP sulamistemperatuur on vahemikus 200–280 °C [17].

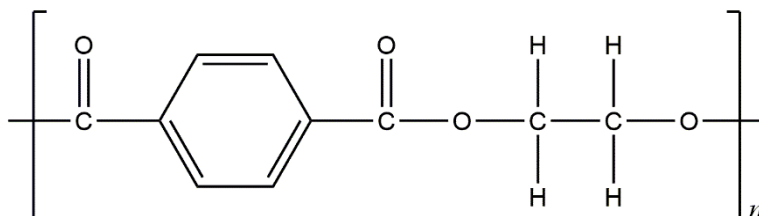


Joonis 3.3 PP meeri

Kuumutamisel suureneb metüülrühmade, mis on vabalt liikuvad rühmad, pöörlemissagedus. Kõrgetel temperatuuridel on metüülrühmad vastuvõtlikud homolüüsile ning toimub radikaalne külgrühmade eemaldumine. [15] Selle tulemusel tekivad peaahelele radikaalid, mis põhjustavad ahela juhuslikku lagunemist [4], [15]. Lisaks on PP tertsiaarse süsinikuaatomi tõttu kõrgendatud temperatuuridel oksüdatsioonitundlikum kui polüetüleen (ingl *polyethylene*, PE) [4], [19]. PP laguneb peamiselt erinevateks alifaatseteks ühenditeks: alkaanideks, alkeenideks ja dienenideks [4].

### 3.4 Polüetüleentereftalaat

PET on kristalliline heteroahelaga polümeer (joonis 3.4). Selle monomeer on etüleentereftalaat ja keemiline valem on  $(C_{10}H_8O_4)_n$ . [15] PET-i kristalsus võib olla 25–45% ja sulamistemperatuur jääb temperatuurivahemikku 260–280 °C [17].

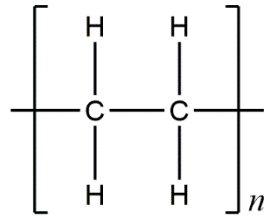


Joonis 3.4 PET-i meer

PET-i ahel katkeb heterosidemete polaarsuse tõttu enamasti süsiniku ja hapniku vaheliste sidemete juurest [14]. Termiline lagunemine toimub juhusliku lagunemise teel, iseloomulikeks produktideks on bensoehape ja estrid [4]. Kui PET-i sulamis leidub vett, võib see kõrge temperatuuri juures hüdrolüüsi teel depolümeeriseeruda (tekivad karboksüülhape ja alkohol) [4], [15]. Hüdrolüüs toimub umbes kolm suurusjärku kiiremini kui termooksüdatiivne lagunemine ja neli suurusjärku kiiremini kui termiline lagunemine [15].

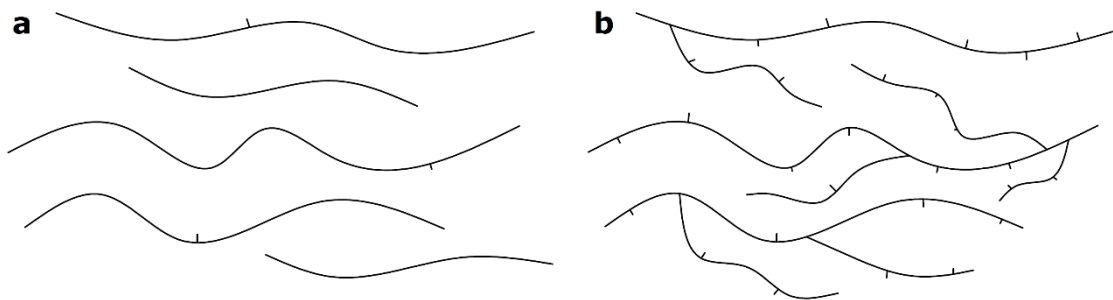
### 3.5 Polüetüleen

PE on kristalliline polümeer, mille peaahel koosneb kovalentselt seotud süsinikuaatomitest, mille külge on omakorda seotud kaks vesinikuaatomit (joonis 3.5). Selle monomeer on etüleen ja keemiline valem on  $(C_2H_4)_n$ . PE on väga väikese dipoolmomendiga (mittepolaarne), mistõttu on see keemiliselt inertne [15]. Enamlevinud PE tüübid on HDPE ja LDPE.



Joonis 3.5 PE meer

HDPE koosneb lineaarsetest ahelatest, millel võivad esineda üksikud lühikesed külgharud (1000 süsinikuaatomi kohta 3–15 külgharu) (joonis 3.6 a) [14], [15]. HDPE on kõige jäigem PE tüüp, selle kristalsus on 60-90% ja tihedus jääb vahemikku 0,95–0,97 g/cm<sup>3</sup> [14]. HDPE sulamistemperatuur on vahemikus 210–270 °C [17]. LDPE ahelatel on aga palju pikki ja lühikesi külgharusid (1000 süsinikuaatomi kohta 20–50 külgharu) (joonis 3.6 b). Lühikesteks külgharudeks on peamiselt etüül- ja butüülrühmad. Külgharud piiravad kristallumist, mistõttu on LDPE kristalsus madalam kui HDPE-l. [14], [15] LDPE kristalsus jääb vahemikku 40–55%, tihedus vahemikku 0,91–0,92 g/cm<sup>3</sup> ning sulamistemperatuur vahemikku 180–240 °C [15], [17].



Joonis 3.6 HDPE struktuur (a) ja LDPE struktuur (b)

PE termiline lagunemine toimub peamiselt juhusliku lagunemise teel. Lagunemine algab peaahele katkemisega, mille tulemusel tekib mõlema ahelalõigu otsa radikaal. Radikaalid osalevad intramolekulaarselt vesinikuaatomite eemaldamises, mille tulemusel tekivad erineva süsinikuarvuga süsivesinikud. [4]

## 4 PLASTIDE PÜROLÜÜS

Pürolüüsivedeliku võimaliku saagise määravad peamiselt materjali lenduvate ainete ja tuha sisaldus. Vedeliku saagis on seda kõrgem, mida suurem on lenduvate ainete ja mida madalam tuha sisaldus. Enamasti on plastidel lenduvate ainete sisaldus suur ja tuha sisaldus madal, mistõttu on nende potentsiaal pürolüüsivedeliku tootmisel kasutamiseks suur. [2], [3] Kõige madalam on lenduvate ainete sisaldus PET-i (91%) ja PVC (92%) puhul. Teiste plastide puhul moodustavad lenduvad ained 98–99%. Tuha kõrgem osakaal, ligikaudu 2%, on PVC, PET-i ja PP puhul. Teistel ligikaudu 1%. Sellele vastavalt on kõige madalama pürolüüsivedeliku saagisega PVC ja PET. [2], [3], [20] PS, LDPE, HDPE ja PP pürolüüsivedeliku kütteväärtus on kõrge – ligikaudu 40 MJ·kg<sup>-1</sup>. Nendest kõige madalam kütteväärtus on PS-il, kuna sisaldab aromaatsiid ühendeid, mis on madalama kütteväärtusega kui alifaatsiid süsivesinikud. PVC ja PET-i puhul on saadava pürolüüsivedeliku kütteväärtus aga alla 30 MJ·kg<sup>-1</sup>. PVC puhul alandavad pürolüüsivedeliku kütteväärtust kloori sisaldavad ühendid ning PET-i puhul peamiselt bensoehape. [2], [3]

PVC pürolüüsil eraldub ohtlikke ühendeid nagu HCl, mis on PVC pürolüüsi peamiseks produktiks (üle 50%), ja klorobenseen. Pürolüüsigaasi suurt saagist põhjustab suure elektronegatiivsusega klooriaatomi olemasolu polümeeri struktuuris. Kõrgem temperatuur soodustab dehüdrokloreerimist, mistõttu gaasi saagis veelgi suureneb ja vedeliku saagis alaneb. [2] Pürolüüsivedeliku saagis on väga madal – alla 15% [2], [21]. PVC pürolüüsivedelik koosneb peamiselt naftaleenist ja selle derivaatidest. Vedelprodukti madala saagise ja kloori sisaldavate ühendite tõttu pole PVC pürolüüsivedeliku tootmiseks soovitatav. [2]

PET-i pürolüüsil katkevad peamiselt C–O sidemed ja C=O sidemetega külgnevad C–C sidemed. Tereftaalhape tekib ainult C–O sidemete katkemisel. Bensoehape, süsinikmonoksiidi (CO) ja süsinikdioksiidi (CO<sub>2</sub>) tekkimiseks peab katkema mõlemat tüüpi sidemeid. Benseeni tekkimiseks on vaja ainult C–C sidemete katkemine. [6] PET-i pürolüüsil on peamiseks produktiks gaas, mis sisaldab suures koguses CO-d ja CO<sub>2</sub>-e, mis tekivad PET-i struktuuris sisalduva hapnikuaatomi tõttu [2], [3], [22]. Lisaks osalevad hapniku aatomid oksüdeerimisreaktsioonides, mille järel tekivad pürolüüsivedelikku ühendid, mis on tiheda konsistentsiga [8]. Pürolüüsivedelikku tekib alla 40% ning sellest umbes poole moodustab bensoehape, mis pole soovitatav, kuna on söövitav ja võib desublimeerumise tõttu seadmes ummistusi tekitada [2]. PET-ist saadav vedelik sisaldab hapnikku sisaldavaid ühendeid, mis halvendavad

pürolüüsivedeliku kvaliteeti [3]. Seetõttu on PET-i sobilikum kasutada olukorras, kus soovitavaks produktiks on gaas, mitte pürolüüsivedelik.

PS-i pürolüüsil on võimalik saavutada vedeliku saagis üle 90%, mis on töös käsitletud plastide puhul suurim [2]. PS-i pürolüüsivedelik sisaldab palju aromaatsid ühendeid, peamisteks komponentideks on benseen, toluen, etüülbenseen, ksüleen, stüreen ja  $\alpha$ -metüülstüreen [2], [3], [23]. PS-ist on võimalik kätte saada märkimisväärne kogus monomeeri [4], [6], [24]. Kõrgetel pürolüüsitemperatuuridel (600–700°C) aga stüreeni osakaal väheneb ning teiste nimetatud komponentide osakaal suureneb. Nendel temperatuuridel hakkab domineerima intramolekulaarne vesiniku ülekanne ning tekivad reageerimisvõimelisemad stüreeni radikaalid. [2], [23]

Polüolefiinide pürolüüsivedelik koosneb peamiselt alkaanidest ja alkeenidest [6]. LDPE, HDPE ja PP pürolüüsil tekib märkimisväärselt rohkem pika süsinikuaahelaga süsivesinikke kui PS-i puhul [25], [26]. HDPE sisaldab peamiselt sekundaarseid süsinikuaatomeid, mistõttu on selle C–C sidemetel võrdne võimalus katkeda. LDPE sisaldab võrreldes HDPE-ga rohkete külgharude tõttu rohkem tertsiaarseid süsinikuaatomeid, mis on reageerimisvõimelisemad ja nende sidemed katkevad enamasti esimesena. PP puhul on aga iga teine peahela süsinikuaatom tertsiaarne, mistõttu tekivad selle lagunemisel lühema ahelaga süsivesinikud kui LDPE või HDPE puhul. [3] LDPE-st on pürolüüsil võimalik saada üle 90% pürolüüsivedelikku, mis on polüolefiinide puhul kõige kõrgem. LDPE pürolüüsivedeliku peamisteks komponentideks on alifaatseid ühendid. Tõstes pürolüüsitemperatuuri, alifaatsete ühendite osakaal pürolüüsivedelikus väheneb ja aromaatsete ühendite (benseen, toluen) osakaal kasvab. [2]. HDPE pürolüüsil on vedeliku saagis üle 80%, millest ligi poole moodustavad pika ahelaga süsivesinikud. Kõrgematel temperatuuridel (500–550 °C) raskete süsivesinike osakaal tõuseb [2], [3].

PP pürolüüsil on võimalik saavutada pürolüüsivedeliku saagis üle 80% (madalaim polüolefiinidest) ning selle peamisteks komponentideks on alkaanid [2], [3]. PP-il on rohkem tertsiaarseid süsinikuaatomeid, mistõttu on see reageerimisvõimelisem ja sellest tekib rohkem gaase kui teiste polüolefiinide pürolüüsil [6]. PP külgrühm aitab kaasa harunenud alkaanide ja alkeenide tekkele [27]. PP pürolüüsivedeliku pikkade ahelatega süsivesinike sisaldus on võrreldes LDPE ja HDPE-ga madalam [22], [26], [28]. Pürolüüsitemperatuuri tõstmine vähendab alifaatsete ja tõstab aromaatsete ühendite hulka. On täheldatud, et benseeni ja tolueni sisaldus kasvab temperatuuriga, ksüleeni sisaldus aga jääb enam-vähem samaks. [2]

Pürolüüsiteperatuuri tõstes vedeliku saagis kasvab, kuni saavutab optimaalsel temperatuuril maksimumi, mille järel hakkab see vähenema [3], [6], [26]. Liiga kõrgetel temperatuuridel toimub vedeliku lagunemine gaasilisteks produktideks (üle 550 °C) [2]. Kõrgematel pürolüüsiteperatuuridel on eelistatud intermolekulaarne vesiniku ülekanne, mis põhjustab alkaanide teket. Madalamatel temperatuuridel on eelistatud aga intramolekulaarne vesiniku ülekanne, mis põhjustab alkeenide teket [27], [29], [30].

Kõige suurem gaaside osakaal pürolüüsi produktides on PVC ja PET-i pürolüüsil [2], [21]. Polüolefiinide ja PS-i gaasi saagis on üldiselt madal (5–20%) [2]. Plastide pürolüüsil on peamised gaasilised produktid H<sub>2</sub>, metaan, etaan, eteen, propaan, propeen, butaan ja buteen. PVC puhul tekib lisaks HCl ning PET-i puhul CO ja CO<sub>2</sub>. [2], [3] Plastide pürolüüsigaasil on üldiselt võrdlemisi kõrge kütteväärtus (PE ja PP puhul vahemikus 42–50 MJ·kg<sup>-1</sup>) [2].

Peamised pürolüüsiprodukte mõjutavad parameetrid on temperatuur ja kuumutuskiirus. Väiksema mõjuga on reaktori tüüp, viibeaeg, kandegaas ja rõhk. Viibeaja mõju on suurem madalamatel temperatuuridel (alla 430 °C). Kui eesmärk on vedelprodukti saagise maksimeerimine, peaks kasutama mõõdukat temperatuuri (300–500 °C), suurt kuumutuskiirust ja lühikest viibeaega. Kõrge poolkoksi saagise jaoks tuleks rakendada madalat temperatuuri, väikest kuumutuskiirust ning pikka viibeaega. Kõrge gaasi saagise saamiseks, tuleks kasutada kõrget temperatuuri, väikest kuumutuskiirust ja pikka viibeaega. [2]–[4] Optimaalne temperatuurivahemik vedelprodukti saagise suurendamiseks termilisel pürolüüsil on 500–550 °C [2], [3].

Mõõdukatel temperatuuridel saadakse pürolüüsivedelik, milles on pikemate ahelatega süsivesinikud, kõrgematel temperatuuridel aga lühemate ahelatega süsivesinikud, kuna C–C sidemed lõhutakse kiiresti. Lisaks tekib kõrgetel temperatuuridel sekundaarsete reaktsioonide tõttu rohkem aromaatsaid ühendeid. [3], [6] Viibeaja mõju produktidele on arvestatav madalamatel temperatuuridel (alla 450 °C) [2]. Pikem viibeaeg tõstab primaarsete produktide konversiooni, mistõttu tekib rohkem kergeid süsivesinikke ja mitte-kondenseeruvaid gaase [2], [3]. Pikkade ahelatega süsivesinikud on vaheproduktid, mistõttu saab neid lühema viibeaja puhul rohkem. Süsivesinike lagunemise ulatus väheneb, kuna sekundaarsete reaktsioonide toimumise tõenäosus on väiksem [3], [20], [22]. Lisaks saab pikema viibeajaga rohkem alkeene ja aromaatsaid ühendeid, vähem alkaane [3].



## 4.1 Plastide pürolüüs kasutades tahket soojuskandjat

Tahke soojuskanda kasutamise eesmärk pürolüüsil on sojusülekande parendamine. Pürolüüsiks vajalik soojus saadakse eelnevalt kuumutatud mineraalselt materjalilt. Plastiosake sulab tahke soojuskandja osakestega kokkupuutel ning seejärel hakkab toimuma makromolekulide lagunemine. [30] Zhang jt uurisid tahke soojuskandja mõju plastijäätmete pürolüüsile 500 °C juures. Nad leidsid, et tahke soojuskandja kasutamine suurendab plastiosakeste kuumutuskirust ning vähendab temperatuurigradiendi. Selline tendents kasvab koos tahke soojuskandja koguse tõstmisega. Tahke soojuskandja koguse suurendamisega väheneb pikkade ahelatega süsivesinike ja suureneb lühikeste ahelatega süsivesinike saagis, kuna sojusülekanne on intensiivsem ning seetõttu on ka molekulide lagunemine intensiivsem. [31]

Samuti pikeneb viibeaeg, mistõttu suureneb ka sekundaarsete reaktsioonide hulk ja koos sellega gaasiliste ühendite saagis. Tahke soojuskandja raskendab tekkinud gaaside lahkumist. Mida rohkem on tahket soojuskandjat, seda kauem võtab tekkinud gaasidel aega kihi pinnale difundeerumine. Seega tahke soojuskanda koguse tõstmisel lühikeste ahelatega süsivesinike (ka gaasi) saagis kasvab, pikkade ahelatega süsivesinike saagis alaneb. Teatud tahke soojuskandja kogusest on aga viibimisaeg sedavõrd pikk, et ka lühikeste ahelatega süsivesinikke sisaldava pürolüüsivedeliku saagis langeb ning gaasi saagis kasvab hüppeliselt. [31]

Zhang jt leidsid, et tahke soojuskandja koguse suurendamisega aromaatsete ühendite osakaal pürolüüsivedelikus väheneb, alkaanide ja alkeenide osakaal aga tõuseb. Plastide pürolüüsil tekkivad radikaalid saavad stabiliseeruda kas prootonit loovutades või liites. Kui radikaal loovutab prootoni, tekivad aromaatsed või väga küllastamata süsivesinikud. Kui liidab prootoni, tekivad alkeenid või alkaanid. Parem sojusülekanne soosib prootoni liitmist. Lisaks saavad radikaalid omavahel ühineda, moodustades tsüklilisi süsivesinikke. [30]

## 5 PLASTIDE LAGUNEMISE AKTIVATSIOONIENERGIA LEIDMINE KISSINGERI MEETODIL

Termogravimeetrist analüüsi (ingl *thermogravimetric analysis*, TGA) kasutatakse, et iseloomustada plastide (ja teiste materjalide) termilist lagunemist. TGA abil ei saa kindlaks teha termilise lagunemise mehhanisme, kuid saab arvutada üldiseid kineetilisi parameetreid nagu aktivatsioonienergia. Matemaatiliste mudelite koostamiseks on välja töötatud mitmeid meetodeid. Täpsemad on mudelid, mis põhinevad mitmetel erineva kuumutuskiirusega kõveratel. Siiski tuleb TGA põhjal koostatud mudelite kasutamisel arvestada, et nende koostamisel on tehtud mitmeid lihtsustusi. [4] Antud töös kasutatakse aktivatsioonienergia määramiseks Kissingeri meetodit [32]. See meetod eeldab, et kindla konversiooni juures on reaktsiooni kiirus funktsioon temperatuurist (sõltub ainult temperatuurist) [16]. Kissingeri meetod eeldab  $n$ -järku reaktsiooni (5.1) ning kasutab Arrheniuse võrrandit (5.2) [32], [33]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (5.1)$$

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \quad (5.2)$$

kus  $\alpha$  – konversioon,

$t$  – aeg, s,

$k$  – kiiruskonstant,  $s^{-1}$ ,

$n$  – empiiriline reaktsiooni järk,

$A$  – eksponendieelne tegur,  $s^{-1}$ ,

$E_a$  – aktivatsioonienergia,  $J \cdot mol^{-1}$ ,

$R$  – universaalne gaasikonstant ( $8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ),

$T$  – temperatuur, K.

Kissinger ühendas võrrandid (5.1) ja (5.2), saades võrrandi (5.3) [32]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5.3)$$

Kui reaktsiooni toimumise ajal temperatuur tõuseb, saavutab reaktsiooni kiirus  $\frac{d\alpha}{dt}$  maksimumi, mille järel langeb, kuni reaktsioon on lõppenud. Reaktsiooni kiirus  $\frac{d\alpha}{dt}$  on maksimaalne, kui  $\frac{d(\frac{d\alpha}{dt})}{dt} = 0$ . [32] Tuletis võrrandist (5.3) konstantse kuumutuskiiruse puhul [32], [33]:

$$\frac{d(\frac{d\alpha}{dt})}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{E_a}{R \cdot T^2} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \frac{dT}{dt} - n \cdot (1 - \alpha)^{n-1} \cdot A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = 0 \quad (5.4)$$

Kissinger eeldas, et  $n \cdot (1 - \alpha)^{n-1}$  väärtus on tühine ja kuumutuskiirus  $\frac{dT}{dt} = \beta$  on konstantne, ning sai [32], [33]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_p} \quad (5.5)$$

kus  $\beta$  – kuumutuskiirus, K·min<sup>-1</sup>,

$T_p$  – DTG maksimumi temperatuur, K,

Kasutades erinevate kuumutuskiiruste juures mõõdetud diferentsiaalse termogravimeetria (ingl differential thermogravimetry, DTG) kõveraid, saab graafiku, mille x-teljel on  $\frac{1}{T_p}$  ja y-teljel  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ .  $\ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) = b$  ja  $-\frac{E_a}{R} = a$  on konstantsed väärtused, mis leitakse saadud graafiku lineaarsel regressioonil. Regressioonikordaja (tõusu  $a$ ) kaudu saab arvutada aktivatsioonienergia. [33]

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = b + a \cdot \frac{1}{T_p} \quad (5.6)$$

$$a = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -a \cdot R \quad (5.7)$$

## 6 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 6.1 Kasutatud materjalid

Petroter III tuhk saadi Viru Keemia Grupilt ning PET-i helbed (sekundaarsed pudelihelbed) saadi EstPak Plastikust. Antud töös kasutati SABIC® (Saksamaa) VESTOLEN A 6060 HDPE graanuleid, QAPCO (Katar) Lotrène® FD0270 LDPE graanuleid ja Trinseo Europe GmbH (Šveits) STYRON™ 637 PS-i graanuleid. PVC graanulid saadi Energiatehnoloogia instituudist ning PP graanulid Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudist. Tabelis 6.1 on toodud töös kasutatud plastide segu koostis.

Tabel 6.1 Kasutatud plastide segu koostis

Plast	LDPE	PP	PET	HDPE	PS	PVC
Massiprotsent, %	32	29	18	14	5	2

### 6.2 Termogravimeetriline analüüs

TGA on termilise analüüsi meetod, millega mõõdetakse proovi massi muutumist funktsioonina temperatuurist või ajast [16]. TGA-d kasutati plastide lagunemistemperatuuride ja jäägi koguse määramiseks. Oluline on silmas pidada, et lagunemine võib toimuda juba enne seda, kui hakkab toimuma massi vähenemine, kuna massi vähenemine eeldab laguproduktide aurustumist. TGA läbi viimiseks kasutati termoanalüsaatorit NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® ning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-st valmistatud tiigleid. Mõõtmised teostati inertses lämmastikukeskkonnas. Kaitsegaasi kulu oli 40 ml·min<sup>-1</sup> ja kandegaasi kulu 20 ml·min<sup>-1</sup>. Proovid kuumutati toatemperatuurilt 40 °C-ni (4 °C·min<sup>-1</sup>) ning hoiti selle temperatuuri juures 20 min. Seejärel kuumutati proov (5–30 °C·min<sup>-1</sup>) vajaliku temperatuurini. Proovist sõltumatute nähtuste kompenseerimiseks tehti alati enne proovi mõõtmist samadel tingimustel tühimõõtmine. Peamine tulemusi mõjutav nähtus on mõõtmiskeskonna tiheduse vähenemine temperatuuri tõustes [16]. Plastide puhul kasutati ligikaudu 5 mg proovi, plastide segu puhul 10 mg (3,2 mg LDPE, 2,9 mg PP, 1,8 mg PET, 1,4 mg HDPE, 0,5 mg PS, 0,2 mg PVC). Uurides tahke soojuskandja mõju plastide lagunemisele, koosnes proov kahest

osast tahkest soojuskandjast ja ühest osast plastmaterjalist. Aktivatsioonienergia leidmiseks kasutati Kissingeri meetodit ning arvutused teostati tarkvaraga THINKS [34], mis kasutab standardit STM E698-05.

DTG on esimest järku tuletis TGA kõverast (massi muutumisest), mis näitab massi muutumise kiirust. Sellega on võimalik eristada kattuvaid massikao sündmusi, tuvastada massikao protsesside kujusid ja maksimume ning aidata tuvastada väikeseid massikao etappe. DTG kõver annab informatsiooni lendumise ja polümeeri lagunemise kiiruste kohta. DTG kõvera maksimum näitab massikao suurimat kiirust. [16] Maksimaalse lagunemiskiiruse järgi valiti temperatuurid, mille juures viia läbi plastide segu pürolüüs katsereaktoris.

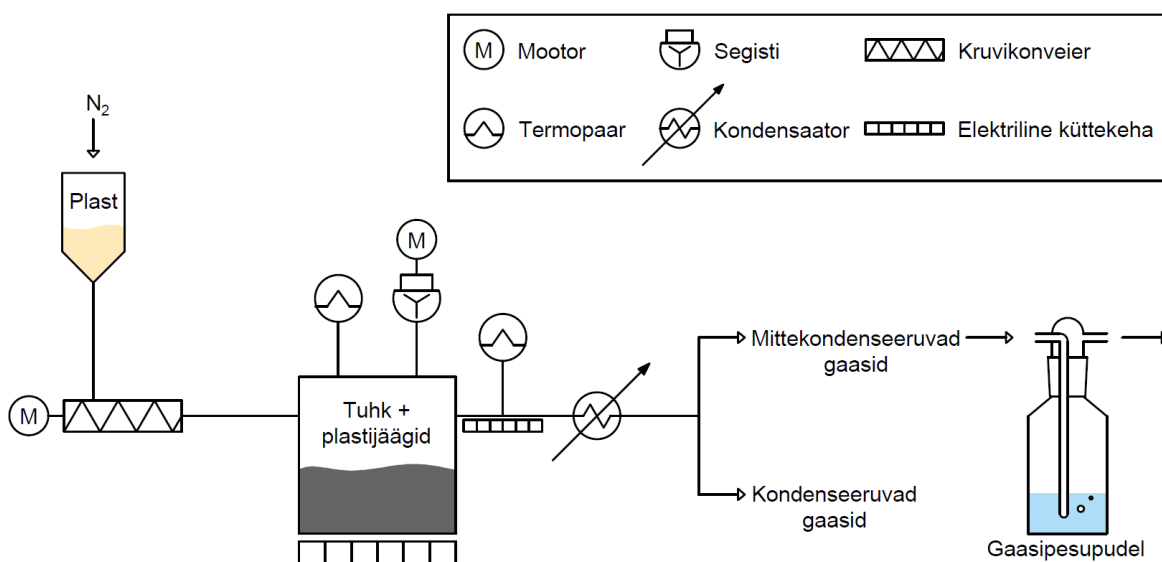
### **6.2.1 Termogravimeetriline analüüs massispektromeetriaga**

Termilise lagunemise mehhanismi paremaks mõistmiseks on kasutusele võetud termogravimeetria-massispektromeetria (ingl *thermogravimetry-mass spectrometry*, TG-MS), mis registreerib eraldunud gaaside koostise reaajas, mistõttu on võimalik massikadu siduda kindlate gaasiliste produktide eraldumisega. See tehnika annab kvalitatiivset informatsiooni polümeeri lagunemisel eralduvate gaaside kohta. Termogravimeetriline analüsaator on massispektromeetriga (ingl *mass spectrometer*, MS) ühendatud kuumutatud kvartsist kapillaariga, mille üks ots on paigutatud proovi lähedale. MS-is oleva vaakumi tõttu imetakse osa tekkivast pürolüüsigaasist kapillaari, kust see liigub MS-i. MS mõõdab ionidele iseloomulikku massi-laengu suhet ( $m/z$ ). [4] TG-MS-i kasutati, et teha kindlaks HCl-i eraldumine PVC pürolüüsil ning tahke soojuskandja mõju sellele. Kasutati MS-i NETZSCH QMS 403 D Aëolos®.

## **6.3 Plastide segu pürolüüs katsereaktoris kasutades tahket soojuskandjat**

Pürolüüsiks vajalik soojus antakse plastide segule tahke soojuskandjaga, millena kasutatakse Petroter III tuhka, mille elementaaranalüüsi tulemused (tabel L1.1) ja TGA kõver (joonis L2.1) on toodud lisades. Selline meetod aitab saavutada suure kuumutuskiiruse ning ühtlasema lagunemise. Plastide pürolüüsiks pandi kokku

poolperioodiline katsereaktor (joonis 6.1), mille peamiseks komponendiks on pürolüüsireaktor, kus toimus tuha (250 g) eelkuumutamine soovitud temperatuurini ja plastide pürolüüs, ning plastmaterjali mahuti, millest söödetakse kruvimootori abil plasti reaktorisse. Temperatuuri ja plastiosakeste jaotumise ühtlustamiseks ning plasti aglomereerumise ennetamiseks tahkes soojuskandjas segatakse reaktoris tuha ja plastide segu segistiga. Pürolüüs viiakse läbi inertses keskkonnas, lämmastiku ( $N_2$ ) kulu 200 ml·min<sup>-1</sup> temperatuuridel 400 °C, 450 °C, 475 °C ja 500 °C. Gaaside väljumisava reaktorist on samuti kuumutatud (pürolüüsiteperatuurist 50 °C madalam), et vähendada ummistuste teket. K-tüüpi termopaarid asuvad reaktoris segisti kõrval (ots ulatub tuha sisse) ning gaaside väljumisava ümber. Kruvimootori pöörlemiskiirus on 5 rpm ning segisti pöörlemiskiirus 10 rpm. Väljuvad gaasid jahutatakse kasutades jahutusvedelikku, mis on temperatuuril -5 °C. Kondenseeruvad gaasid (pürolüüsivedelik) jäävad kogumisanumasse, mitte-kondenseeruvad gaasid (pürolüüsigaasid) liiguvad edasi pesupudelisse, kus puhastatakse gaase HCl-ist.



Joonis 6.1 Katsereaktori skeem

## 6.4 Pürolüüsiproductide analüüsimiseks kasutatud meetodid

Reaktorisse jäänud tuha ja plastijäätmete ning pürolüüsivedeliku elementaarkoostis (C, H, N, S) määrati kasutades analüsaatorit vario MACRO cube vastavalt standarditele EVS-

ISO 29541:2015, EVS-EN ISO 16948:2015 ja EVS-EN 15407:2011. Elementaaranalüüsil põletatakse 10 mg proovi põletuskolonnis hapnikurikkas keskkonnas kõrgel temperatuuril. Täieliku põletamise tagamiseks lisatakse tahkele proovile volframoksiidkatalüsaatorit. Tekkinud N<sub>2</sub> suunatakse otse detektorisse, teised gaasid (CO<sub>2</sub>, veeaur ja vääveldioksiid) suunatakse läbi redokskoloni vastavatesse kolonnidesse. Detekteerimiseks kasutatakse juhtivusdetektorit.

Reaktorisse jäänud tuha ja plastijätmete anorgaanilise süsiniku (ingl *total inorganic carbon*, TIC) sisaldus määrati instrumentaalselt meetodi EI-7-18 järgi kasutades Elementar vario MACRO cube-i koos soliTIC-i mooduliga. Karbonaatne süsinik lagundatakse vesinikkloriidhappes ning eralduva anorgaanilise CO<sub>2</sub> kogus määratakse juhtivusdetektori abil. Teades summaarse süsiniku ja TIC-i sisaldust, saab arvutada orgaanilise süsiniku (ingl *total organic carbon*, TOC) sisalduse. Kütteväärtus (massiühiku põlemisel vabanev soojushulk) määratakse vastavalt standardile EVS-ISO 1928:2016. 0,8–1,0 g proovi põletatakse hapnikukeskkonnas konstantsel ruumalal 25 °C juures kasutades kalorimeetrilist süsteemi IKA C2000 või IKA C5000, mis on eelnevalt kalibreeritud bensoehappega.

Kloori sisalduse määramiseks pürolüüsivedelikus põletatakse kalorimeetrilises pommis, mille põhja on pipeteeritud 1 ml destilleeritud vett, ligikaudu 1 g pürolüüsivedelikku. Peale põletamist jahutatakse pomm 25 °C-ni. Pomm avatakse ja kõik sisemised metallosad pestakse destilleeritud veega. Pesuvesi, esialgne vesi ja põlemisel tekkinud vesi kallatakse mõõtekolbi ning vee maht viiakse kindla mahuni. Seejärel määratakse vees kloori sisaldus kasutades ionkromatograafi.

Pürolüüsivedeliku koostise uurimiseks kasutati gaasikromatograafia-massispektromeetriat (ingl gas chromatography–mass spectrometry, GC-MS). Omavahel olid ühendatud Agilent 7890B gaasikromatograaf ja Agilent 5975C Inert MSD MS. Ühendite lahutamiseks kasutati mittepolaarset DB Petro 100-meetrist kapillaarkoloni. Proovide analüüsimiseks valmistati neist 5%-line lahendus heksaanist ja toluenist (50:50; v/v) koosnevas lahuses. Proovi sisestusseadme temperatuur oli 300 °C ja süstimiskogus 1 µl. Kandegaasina kasutati ülipuhast (99,9999%) heeliumit kulul 0,9 ml·min<sup>-1</sup>. Temperatuuriprogramm algas 40 °C juures, kus seda hoiti 5 min. Seejärel tõsteti temperatuuri 300 °C-ni kuumutuskiirusel 5 °C·min<sup>-1</sup>. Proovi komponendid tuvastati saadud massispektreid võrreldes NIST-i andmebaasiga.

HCl-i sisalduse määramiseks pürolüüsigaasis kasutati standardit EVS-EN 1911:2010. Gaas barboteeritakse läbi destilleeritud vee, kus HCl lahustub ning annab

hüdroniumiooni ja kloriidiooni ( $\text{Cl}^-$ ).  $\text{Cl}^-$  kontsentratsioon vees määratakse ionkromatograafia.

Pürolüüsigaasi koostise uurimiseks kasutati soojusjuhtivusdetektoriga gaasikromatograafiat (ingl *gas chromatography thermal conductivity detector*, GC-TCD). Proovide analüüsimiseks kasutati seadet Shimadzu GC-2014.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  ja CO koguste määramiseks kasutatakse 3-meetrist täidiskoloni ning  $\text{CO}_2$ , metaani ja suurema süsinikuarvuga süsivesinike kogus tehakse kindlaks 10-meetrise täidiskolonniga. Kolonnide temperatuuriprogramm algab 35 °C juures, kus seda hoitakse 3 min. Sellele järgneb kuumutamine 85 °C-ni kuumutuskiirusel 5 °C·min<sup>-1</sup>, kus seda hoitakse 3 min. Viimaks kuumutatakse kolonn 125 °C-ni kuumutuskiirusel 10 °C·min<sup>-1</sup>, kus seda hoitakse samuti 3 min.

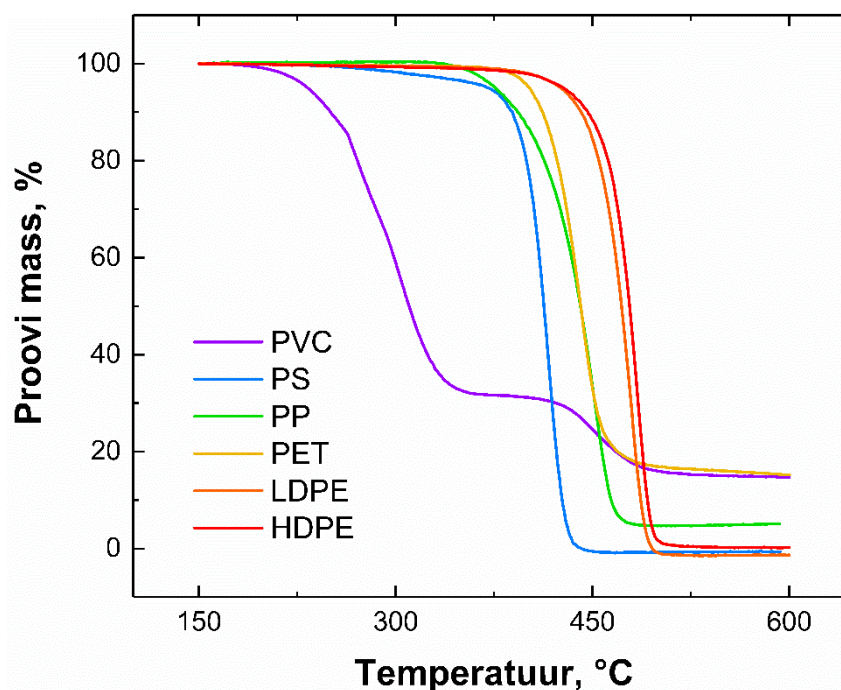


## 7 TULEMUSED JA ARUTELU

### 7.1 Termogravimeetriline analüüs

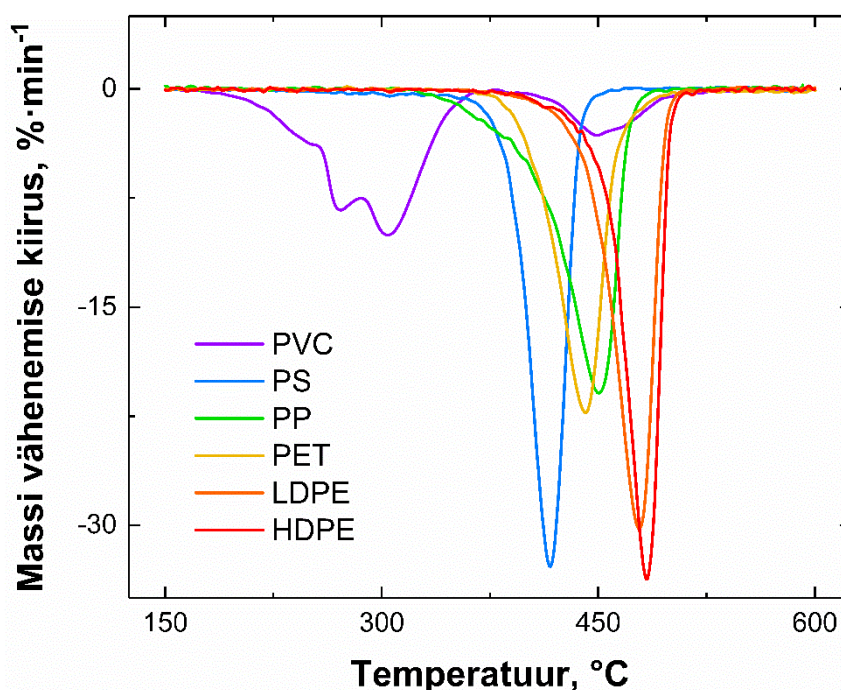
#### 7.1.1 Plastid

Enamasti ei alga polümeeride puhul inertses keskkonnas märgatav massi vähenemine enne 300 °C saavutamist. Madalamatel temperatuuridel lagunemine viitab enamasti lisanditele või saasteainetele. [16] Erandiks on näiteks PVC, mille massi vähenemine (massi vähenemise kiirus on suurem kui  $0,4 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$ ) algab temperatuuril 193 °C ning suurima massi vähenemise kiiruse  $10 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$  saavutab temperatuuril 304 °C. PVC DTG kõveral on veel kaks hästi defineeritud maksimumi:  $8 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$  temperatuuril 272 °C ja  $3 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$  temperatuuril 449 °C (joonis 7.2). PVC TGA kõver on lihtsustatult kaheastmeline (joonis 7.1). Vahemikus 193–360 °C toimub dehüdrokloreerimine ning proov kaotab selle jooksul 68% massist. Sellega kaasneb kaksiksidemete moodustumine ning väikese koguse süsivesinike, peamiselt aromaatsete ühendite, eraldumine. Teine aste toimub vahemikus 406–505 °C ning selle jooksul toimub alles jäänud olefiiniahela lagunemine ja moodustub poolkoks (tahke jääk). [4], [35] Teise astme jooksul on massikadu 16% ning 600 °C juures on saavutatud jääkmass 14,7%.



Joonis 7.1 Erinevate plastide TGA kõverad lämmastikukeskkonnas kuumutuskiirusel  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Kõikide teiste plastide TGA kõverad on üheastmelised (joonis 7.1). PS-i lagunemine toimub temperatuurivahemikus 335–450 °C, selle DTG kõvera maksimum on 33 %·min<sup>-1</sup> temperatuuril 417 °C ning jääkmass puudub. PS lagunemine algab suhteliselt madalatel temperatuuridel, kuna benseeni ja peaahele vaheline side muudab molekuli reageerimisvõimelisemaks [6], [36]. Polüolefiinidest hakkab kõige esimesena lagunema PP, mille lagunemine toimub vahemikus 335–484 °C, selle DTG kõvera maksimum on 21 %·min<sup>-1</sup> temperatuuril 450 °C ning jääkmass on 4,7%. PP on reageerimisvõimelisem kui LDPE ja HDPE, kuna oma külgrühmade tõttu on sellel iga teine süsinikuaatom tertsiaarne [2], [6], [28]. PET-i lagunemine toimub temperatuurivahemikus 374–498 °C, suurima massi vähenemise kiiruse 22 %·min<sup>-1</sup> saavutab temperatuuril 441 °C ning selle jääkmass on 15,2%.

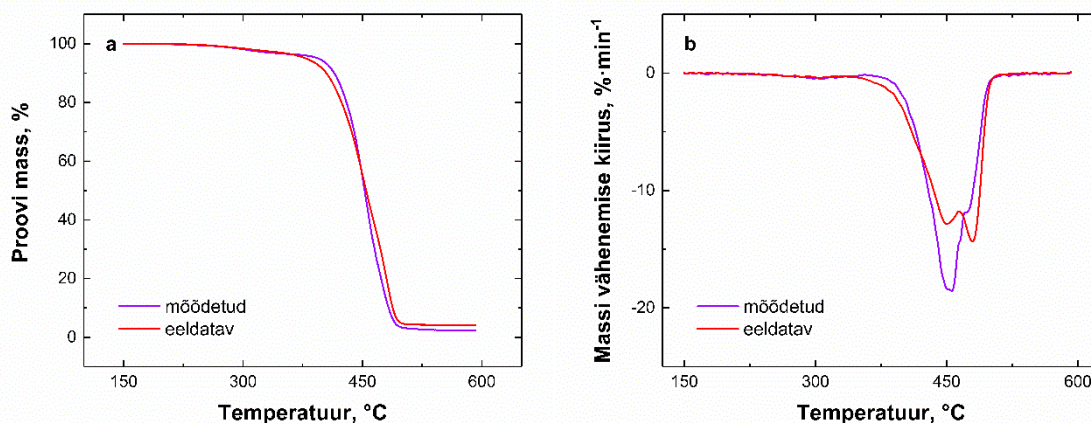


Joonis 7.2 Erinevate plastide DTG kõverad lämmastikukeskkonnas kuumutuskiirusel 10 °C·min<sup>-1</sup>

Kõige kõrgematel temperatuuridel algab LDPE ja HDPE lagunemine. LDPE lagunemine toimub vahemikus 389–503 °C, selle DTG kõvera maksimum 30 %·min<sup>-1</sup> on temperatuuril 479 °C ning jääkmass puudub. HDPE lagunemine toimub vahemikus 396–508 °C, DTG kõvera maksimum 34 %·min<sup>-1</sup> saavutatakse temperatuuril 484 °C ning jääkmass on 0,1%. HDPE lagunemine algab mõnevõrra kõrgematel temperatuuridel, kuna sellel on külgharude vähesuse tõttu vähem tertsiaarseid süsinikuaatomeid, kust lagunemine saaks alata [2], [28]. Kõige kiirema lagunemiskiiruse saavutavad HDPE, PS ja LDPE. Samuti on nende puhul lagunemiseks kuluv temperatuurivahemik kõige kitsam, vastavalt 112 °C, 115 °C ja 114 °C, ning tahked jäägid praktiliselt puuduvad.

## 7.1.2 Plastide segu

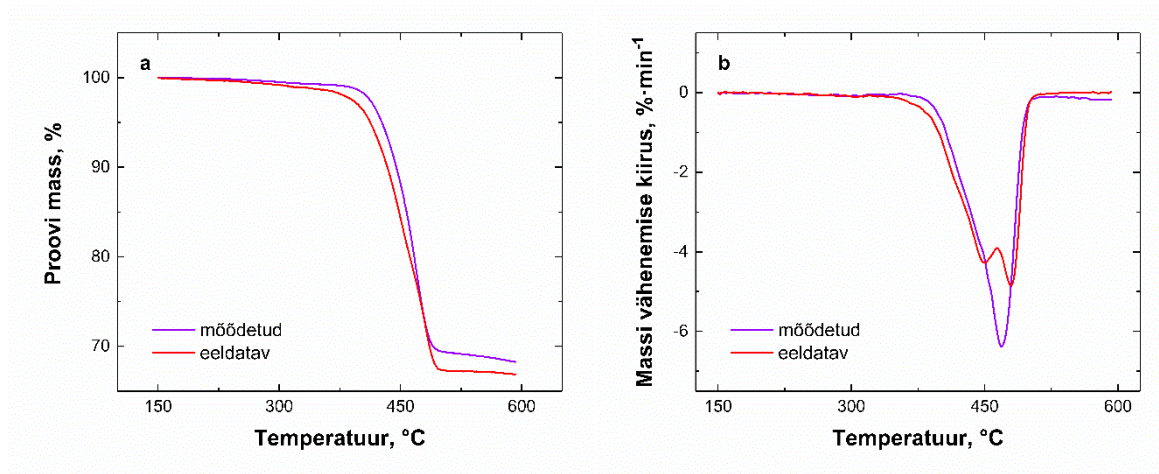
Plastide segu sisaldab 32% LDPE-d, 29% PP-d, 18% PET-i, 14% HDPE-d, 5% PS-i ja 2% PVC-d. Võttes arvesse plastide osakaalu segus ja plastide TGA ja DTG kõveraid, arvutati segule eeldatavad TGA ja DTG kõverad. Eeldatavad kõverad näitavad, millised näeksid plastide segu kõverad välja, kui plastide vahel koosmõju puuduks. Erinevus mõõdetud ja eeldatava kõvera vahel näitab plastide koosmõju, mis võib olla nii negatiivne kui ka positiivne. Joonistelt 7.3 a–b on näha, et segu lagunemine algab kõrgemal temperatuuril, kui oli eeldatud, kuid lagunemiskiirus on suurem ja jääk 2% võrra madalam. Seega on lagunemise alguses plastide koosmõju negatiivne, kuid lõpu poole positiivne. Lisaks on näha, et mõõdetud DTG kõveral on kahe maksimumi asemel üks õlaga maksimum.



Joonis 7.3 Plastide segu TGA (a) ja DTG (b) mõõdetud ja eeldatavad kõverad lämmastikukeskkonnas kuumutuskiirusel 10 °C·min<sup>-1</sup>

Plastide segu sarnast käitumist on täheldanud Chhabra jt. Nad analüüsisid binaarseid segusid, mis koosnesid LDPE-st, PP-st, PET-ist, HDPE-st või PS-ist, ning ka kõikide nimetatud plastide segu. Nad leidsid, et erinevate plastide koospürolüüsil esineb koosmõju, kuid selle mõju lõpptulemusele on tühine. Positiivne koosmõju oli näiteks HDPE ja PP segul. See tekib tänu sellele, et PP lagunemisel tekkivad radikaalid algatavad lagunemise HDPE ahelas madalamatel temperatuuridel, kui see iseseisvalt oleks lagunema hakanud. HDPE ja PET segu koospürolüüsil on alguses küll positiivne koosmõju, aga protsessi lõpu poole takistab PET-i lagunemisel tekkinud tahke jääk HDPE lõpuni lagunemist. Seda võib seostada ka vesinikuaatomite eemaldamisega radikaalide poolt, mis põhjustab seda, et jääk ei saa edasi reageerida. Lisaks leidsid Chhabra jt, et plastide segu pürolüüsil on aktivatsioonienergia kasutatud plastide aktivatsioonienergiate vahepealne. [36]

Plastide segu pürolüüsil koos Petroter III tuhaga on samuti mõõdetud DTG kõveral kahe eeldatava maksimumi asemel üks ning maksimaalne massi vähenemise kiirus on suurem (joonis 7.4 b). TGA kõveratelt on aga näha, et lagunemine algab kõrgematel temperatuuridel ja ka jääkide kogus on 1% võrra suurem (joonis 7.4 a). See näitab, et Petroter III tuhka mõju pürolüüsireaktsioonile on negatiivne, kuid selle mõju on tühine.

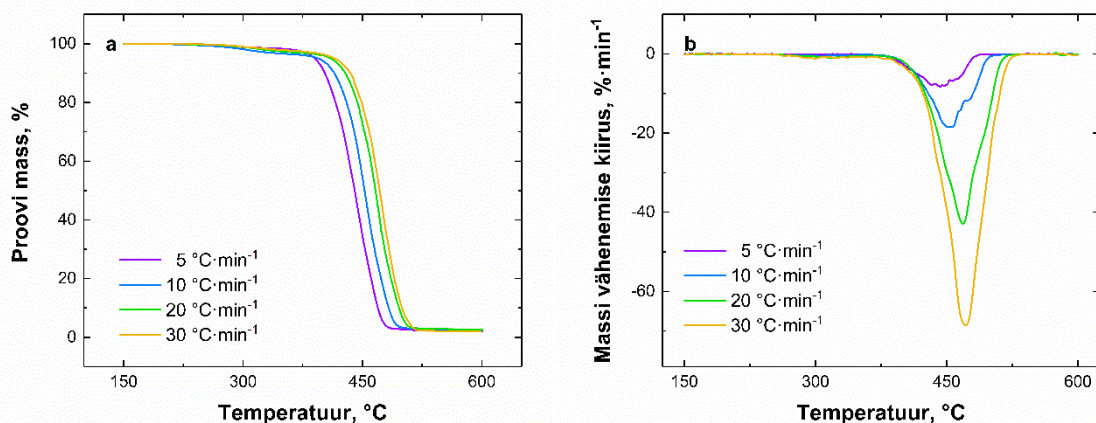


Joonis 7.4 Plastide ja Petroter III tuha segu TGA (a) ja DTG (b) mõõdetud ja eeldatavad kõverad lämmastikukeskkonnas kuumutuskiirusel  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

### 7.1.3 Kineetiline analüüs

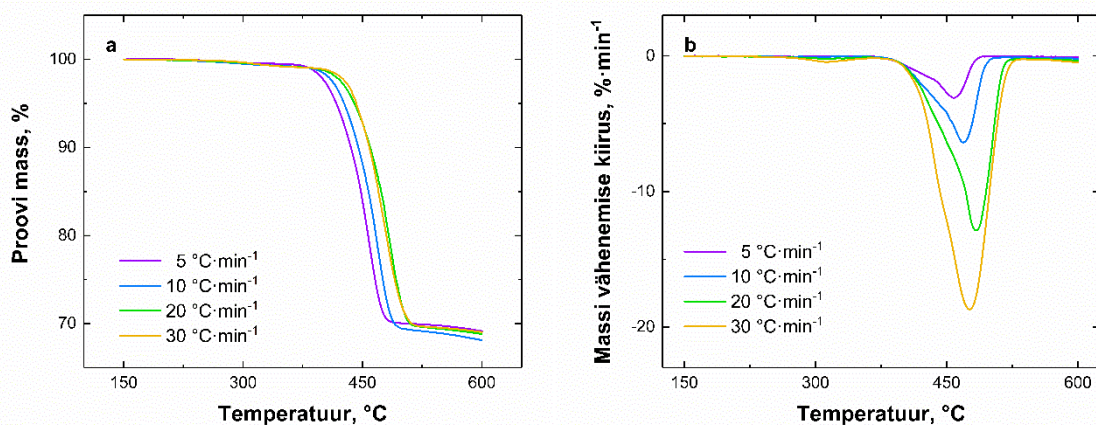
Plastide segu ning plastide ja Petroter III tuha segu TGA mõõtmised viidi läbi neljal erineval kuumutuskiirusel:  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  ja  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Suuremad kuumutuskiirused põhjustavad materjali kiiremat lagunemist, mistõttu on kuumutuskiirusel  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  massi vähenemise kiirus kõige suurem ja kuumutuskiirusel  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  kõige väiksem (joonis 7.5 b ja 7.6 b). DTG kõveratelt on näha, et suurematel kuumutuskiirustel on massi vähenemise kiirus maksimaalne kõrgematel temperatuuridel. Joonistelt 7.5 a ja 7.6 a on näha, et TGA kõverad nihkuvad kuumutuskiiruse suurenedes kõrgemate temperatuuride poole, mis viitab sellele, et lagunemine toimub suuremate kuumutuskiiruste juures kõrgematel temperatuuridel. Seda põhjustab lühem viibeaeg, mis ei lase temperatuuril ühtlustuda – materjali osakese sisemus on vähem kuumenenud [36].





Joonis 7.5 Plastide segu TGA (a) ja DTG (b) kõverad lämmastikukeskkonnas erinevatel kuumutuskiirustel

Võrreldes jooniseid 7.5 b ja 7.6 b, on näha, et plastide segu, millele on lisatud Petroter III tuhka, maksimaalsed massi vähenemise kiirused nihkuvad kõrgemate temperatuuride poole. See võib tähendada, et Petroter III tuhk põhjustab materjalis veelgi ebaühtlasema kuumenemise või takistab tekkinud gaaside eraldumist. Lisaks on jooniselt 7.6 a näha, et kuumutuskiirustel 20 °C·min<sup>-1</sup> ja 30 °C·min<sup>-1</sup> TGA kõverad peaaegu kattuvad omavahel, mis võib tähendada, et protsessi hakkab limiteerima soojustakistus.



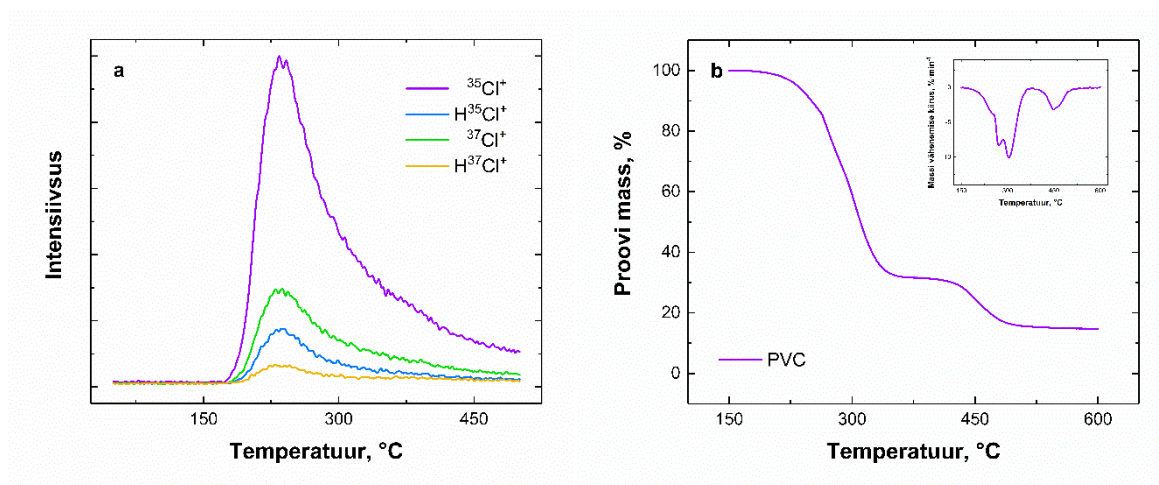
Joonis 7.6 Plastide ja Petroter III segu TGA (a) ja DTG (b) kõverad lämmastikukeskkonnas erinevatel kuumutuskiirustel

Kasutades THINKS programmi, saadi Kissingeri meetodil plastide segu keskmiseks aktivatsioonienergiaks  $202,79 \pm 76,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mis on kooskõlas kirjanduses toodud plastide aktivatsioonienegiatega. Kirjanduse põhjal on PVC lagunemise esimesel etapil aktivatsioonienergia  $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , teisel etapil  $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PS-il  $198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PP-I  $227 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , LDPE-I  $232 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PET-il  $246 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ja HDPE-I  $314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [36], [37].

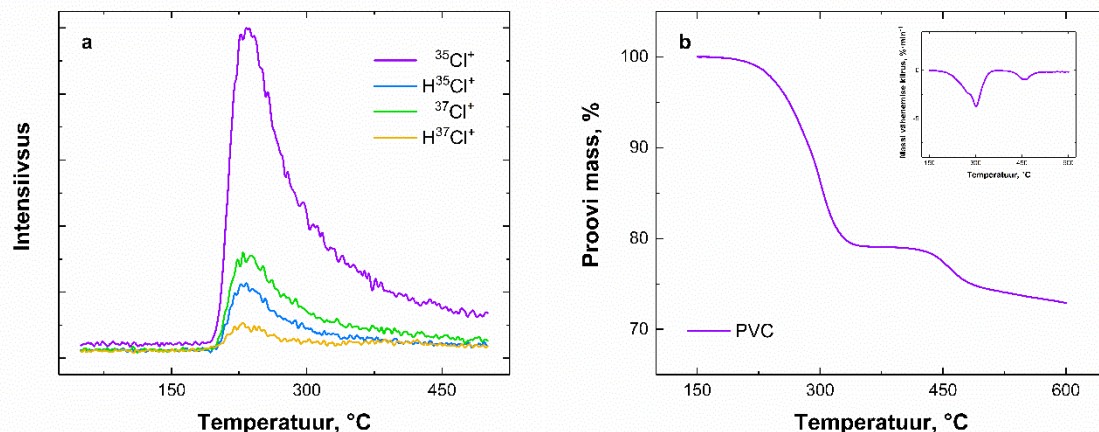
Arvestades plastide segu koostist, kuid mitte nende koosmõju, oleks kirjanduse põhjal kasutatud plastide segu aktivatsioonienergia umbes  $240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Plastide ja Petroter III tuha segu aktivatsioonienergiaks saadi aga  $272,18 \pm 92,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mis on kõrgem kui ilma soojuskandjata plastide segu puhul. Kõrgemat aktivatsioonienergiat põhjustab ilmselt proovi suurem inertis.

### 7.1.4 Termogravimeetiline analüüs massispektromeetriaga

PVC mõõtmisel kasutati TGA-MS-i, et võrrelda HCl eraldumist soojuskandjata ja soojuskandjaga. HCl-i iseloomustavavad piigid  $m/z$  suhtega 35, 36, 37 ja 38.  $m/z$  suhe 35 on iseloomulik ioonile  $^{35}\text{Cl}^+$ , 36 ioonile  $\text{H}^{35}\text{Cl}^+$ , 37 ioonile  $^{37}\text{Cl}^+$  ja 38 ioonile  $\text{H}^{37}\text{Cl}^+$  [38]. Joonistelt 7.7 a ja 7.8 a on näha, et HCl-i iseloomustavate piikide intensiivsused on suurimad samas temperatuurivahemikus, kus on TGA ja DTG kõveratel näha PVC dehüdrokloreerimine (joonised 7.7 b ja 7.8 b). HCl-i iseloomustavate  $m/z$  suhete intensiivsus ei kao koheselt peale dehüdrokloreerimise etappi, kuna HCl-i võib vähesel määral eralduda ka hiljem ning esimese etapi jooksul eraldunud HCl seguneb pürolüüsikambris teiste gaasidega ning jääb seetõttu sinna pikemaks ajaks. Märkimisväärne erinevus jooniste 7.7 a ja 7.8 a vahel puudub, mis tähendab, et Petroter III tuhk ei vähenda HCl eraldumist. Küll aga tõuseb PVC pürolüüsil koos tuhaga HCl-i iseloomustavate piikide intensiivsus järsemalt (joonis 7.8 a). Seda võib põhjustada see, et tuhk takistab gaaside kohest eraldumist.



Joonis 7.7 HCl-ile iseloomulike massispektri piikide intensiivsuse muutus PVC pürolüüsil (a) ning sellele vastav TGA kõver (b), mille sisemine joonis näitab DTG kõverat



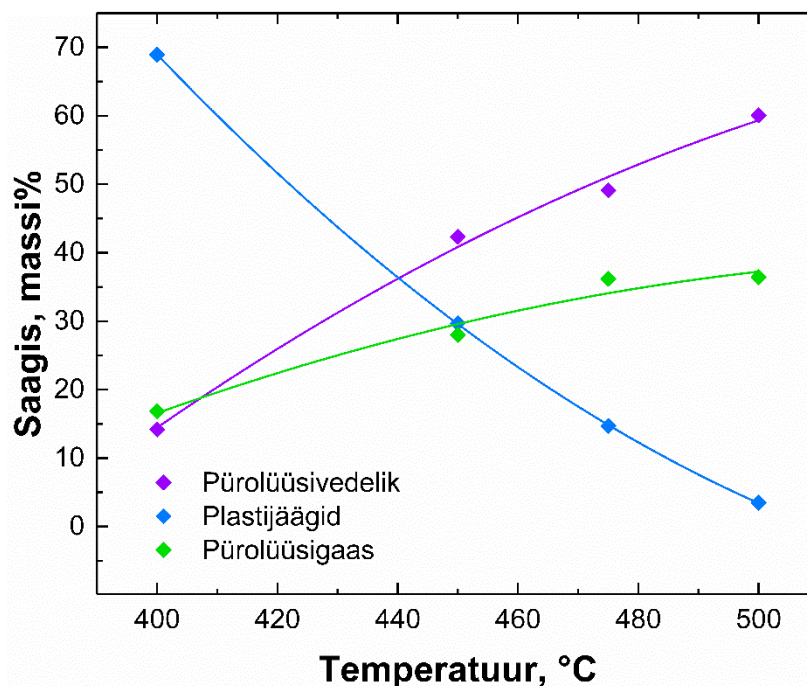
Joonis 7.8 HCl-ile iseloomulike massispektri piikide intensiivsuse muutus PVC pürolüüsil koos tahke soojuskandjaga (a) ning sellele vastav TGA kõver (b), mille sisemine joonis näitab DTG kõverat

## 7.2 Plastide segu pürolüüs katsereaktoris kasutades tahket soojuskandjat

Katsereaktoris plastide segu pürolüüsi läbi viimiseks valiti temperatuurid TGA tulemuste põhjal. DTG kõverate maksimumid jäid 400 °C ja 500 °C vahele (joonis 7.6 b), mistõttu teostati pürolüüs temperatuuridel 400 °C, 450 °C ja 500 °C ning saagiste trendi kontrollimiseks lisaks temperatuuril 475 °C. Plastide segu pürolüüsil saadud pürolüüsivedeliku, plastijääkide (pürolüüsumata ja/või koksistunud plasti) ja pürolüüsigaasi saagised on toodud tabelis 7.1. Kõrgeim pürolüüsivedeliku saagis 60% ± 6% saavutati 500 °C juures. Samuti oli pürolüüsigaasi saagis 500 °C juures kõrgeim – 36% ± 8%, kuid plastijääkide kogus oli madalaim – 3% ± 3%. Kõige madalamad pürolüüsivedeliku ja -gaasi saagised ning suurem plastijääkide kogus saadi 400 °C juures, vastavalt 14% ± 5%, 17% ± 4% ning 69% ± 9%. Jooniselt 7.9 on selgelt näha, et temperatuurivahemikus 400–500 °C pürolüüsivedeliku saagis kasvab 46% võrra, pürolüüsigaaside saagis 20% võrra ning plastijääkide kogus väheneb 65% võrra. Temperatuuri tõstmisel mõne kraadi võrra võib pürolüüsivedeliku saagis veel kasvada, kuid kuna lagunemine oli 500 °C juures peaaegu täielik, on tõenäoline, et kõrgematel temperatuuridel hakkab intensiivsema sidemete katkemise tõttu vedeliku saagis langema ning gaasi saagis selle arvelt kasvama.

Tabel 7.1 Plastide segu pürolüüsiproductide saagised.  $\pm$  tähistab standardhälvet

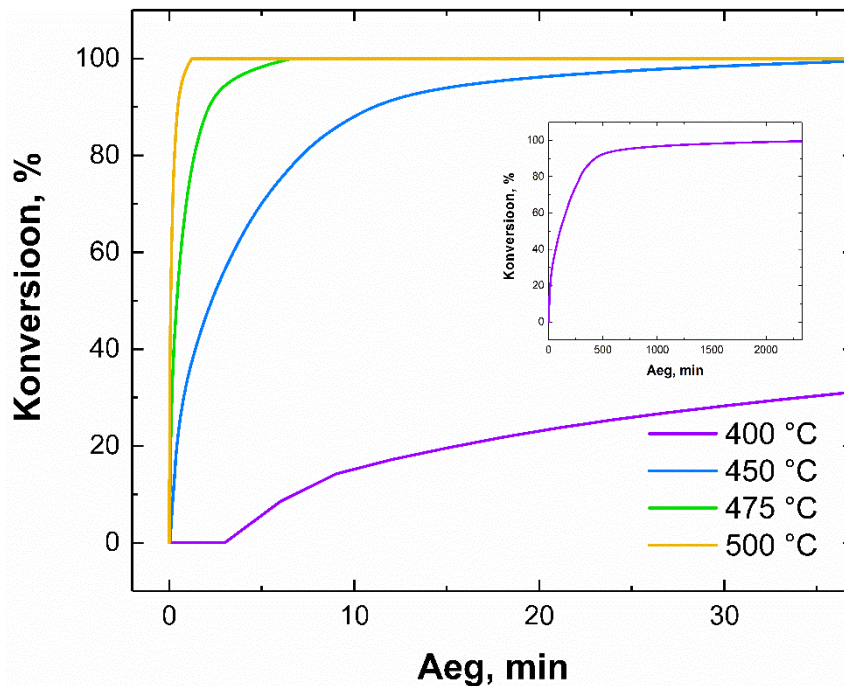
Temperatuur, °C	Pürolüüsivedelik, %	Plastijäägid, %	Pürolüüsigaas, %
400	14 $\pm$ 5	69 $\pm$ 9	17 $\pm$ 4
450	42 $\pm$ 0	30 $\pm$ 1	28 $\pm$ 1
475	49 $\pm$ 5	15 $\pm$ 6	36 $\pm$ 11
500	60 $\pm$ 6	3 $\pm$ 3	36 $\pm$ 8



Joonis 7.9 Plastide segu pürolüüsiproductide saagised

Kasutades THINKS tarkvara, saadi kineetilise analüüsi tulemuste põhjal seos pürolüüsitemperatuuri, kestuse ja konversiooni vahel. Sellele tuginedes peaks täieliku konversiooni saavutamiseks 400 °C juures olema plastiosakese viibeaeg reaktoris 39 h, 450 °C juures 37 min, 475 °C juures 6 min ning 500 °C juures 1 min (joonis 7.10). Antud töös katsereaktoris läbi viidud pürolüüsil oli plastiosakese viibeaeg keskmiselt 18 min. Teoreetiliselt oleksid pidanud plastijääkide kogused 400 °C, 450 °C, 475 °C ja 500 °C juures olema vastavalt 80%, 6%, 2% ja 2%. Võrreldes teoreetilisi ja katselisi andmeid, on näha, et need ei kattu omavahel. See on põhjustatud sellest, et TGA tulemused pole katsereaktorile üks ühele ülekantavad (erinev plastiosakeste suurus, soojuskaod, kandegaasi kulu, plasti ja tuha koguste suhe jne) ning saadud seos konversiooni ja kestuse vahel eeldab pidevat protsessi. Paremini kattuvad tulemused 400 °C ja 500 °C juures. Seda võib selgitada sellega, et 400 °C juures on lagunemine ajas väga aeglane ning 500 °C juures ülikiire, mistõttu pole need reaalsele katsetingimustele niivõrd tundlikud.





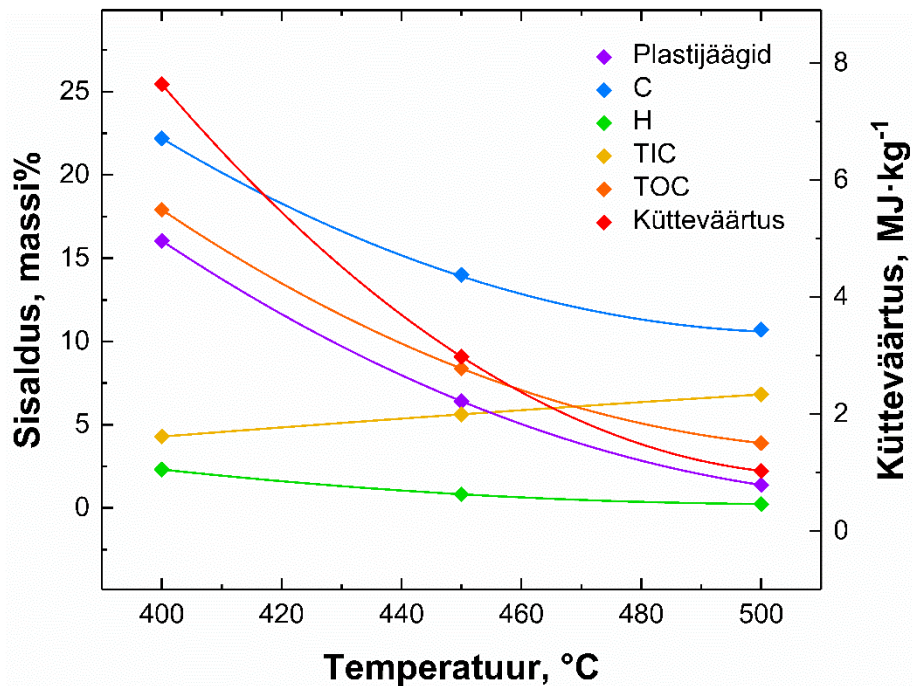
Joonis 7.10 Konversiooni sõltuvus ajast erinevatel temperatuuridel. Sisemisel graafikul on näidatud konversioon 400 °C juures kuni 100%-ni

### 7.3 Plastijääkide analüüs

Pürolüüsi lõppedes koguti reaktorist tuhk koos plastijääkidega ning määrati selle elementaarkoostis, TIC-i sisaldus ja kütteväärtus. Tabelist 7.2 ja jooniselt 7.11 on näha, et koos temperatuuri tõusu ja plastijääkide sisalduse vähenemisega langevad süsiniku, vesiniku ja TOC-i sisaldus ning kütteväärtus ja tõuseb TIC-i sisaldus. Elementaaranalüüsil määrati ka lämmastiku sisaldus, mis oli antud temperatuurivahemikus tühine ( $0,01\% \pm 0,0\%$ ), ja väevli sisaldus, mis jäi vahemikku  $1,4\% \pm 0,2\%$  kuni  $1,8\% \pm 0,0\%$ . TIC-i ja väevli sisalduse näilist suurenemist tuha ja plastijääkide segus põhjustab asjaolu, et tuha, mis on väevli ja TIC-i allikaks (tabel L1.1), osakaal jääkides on kõrgematel temperatuuridel suurem.

Tabel 7.2 Reaktorisse jäänud tuha ja plastijääkide koostist iseloomustavad andmed

Temperatuur, °C	Plastijäägid, %	C, %	H, %	TIC, %	TOC, m%	Kütteväärtus, MJ/kg
400	16,1 ± 1,5	22,2 ± 3,7	2,3 ± 0,7	4,3 ± 0,5	17,9 ± 4,2	7,6 ± 2,1
450	6,4 ± 1,8	14,0 ± 0,7	0,8 ± 0,1	5,6 ± 0,5	8,4 ± 0,7	3,0 ± 0,7
500	1,4 ± 1,3	10,7 ± 0,2	0,2 ± 0,1	6,8 ± 0,3	3,9 ± 0,4	1,0 ± 0,3



Joonis 7.11 Reaktorisse jäänud tuha ja plastijääkide koostist iseloomustavad andmed

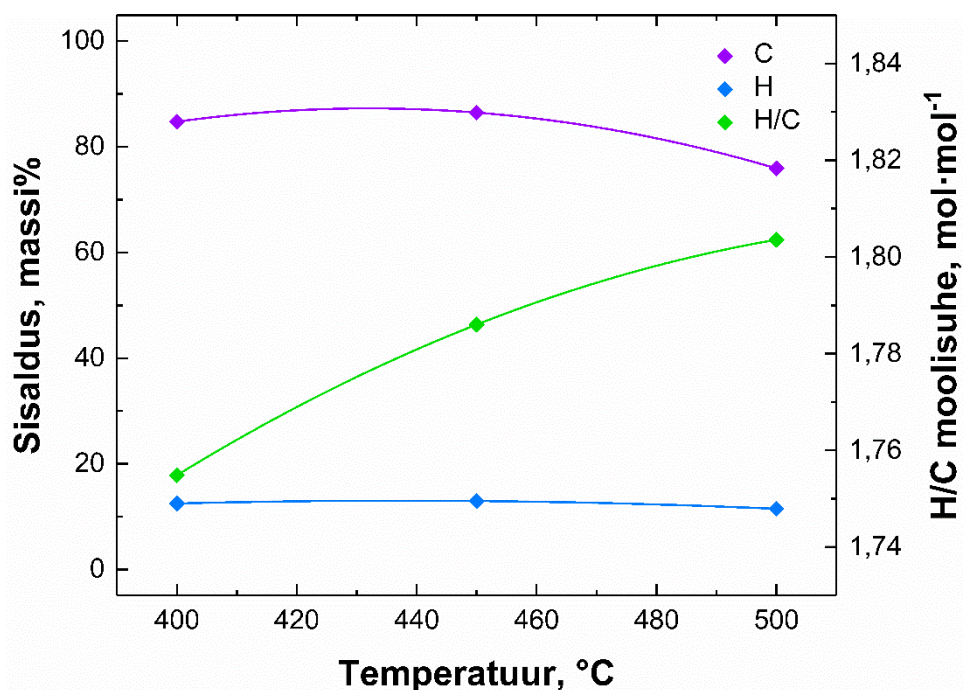
## 7.4 Pürolüüsivedeliku analüüs

Pürolüüsivedeliku proovide visuaalvaatlusel oli näha, et need on heterogeensed. 400 °C juures oli pürolüüsivedelik kõige vedelam ning 500 °C juures kõige tihedama konsistentsiga. 400 °C ja 450 °C juures saadud pürolüüsivedelike puhul tekkis seistes kolm kergesti eristatavat kihti. Pealne kiht oli oranžikas õlilaadne vedelik, keskmine kiht oli tihedama konsistentsiga ja kollakas ning alumine kiht värvusetu. 500 °C juures oli pürolüüsivedelik aga üleni tihke konsistentsiga ja värvuselt rohekas. Selle puhul ei tekkinud seistes erinevaid kihte.

Pürolüüsivedeliku elementaaranalüüsil määrati süsiniku, vesiniku, lämmastiku ja väevli sisaldust. Lämmastiku ega väevli sisaldust proovidest ei tuvastatud, mis kinnitab et väävel jääb pürolüüsil tuha sisse. Nii süsiniku kui ka vesiniku sisaldus on suurim 450 °C juures, mis näitab, et saadud vedelik sisaldab vähem teisi keemilisi elemente nagu hapnik ja kloor (tabel 7.3). H/C moolsuhe kasvab mõnevõrra temperatuuri tõustes, viidates pürolüüsivedeliku alifaatsemale koostisele, kuid erinevus on järelduste tegemiseks liiga väike (joonis 7.12).

Tabel 7.3 Pürolüüsi vedeliku elementaaranalüüs

Temperatuur, °C	C, %	H, %	Muu, %	H/C, mol·mol <sup>-1</sup>
400	84,7 ± 0,7	12,5 ± 0,3	2,8 ± 1,0	1,75 ± 0,03
450	86,5 ± 0,6	13,0 ± 0,0	0,6 ± 0,6	1,79 ± 0,01
500	75,9 ± 3,0	11,5 ± 0,1	12,6 ± 3,2	1,80 ± 0,05



Joonis 7.12 Pürolüüsi vedeliku elementaaranalüüs

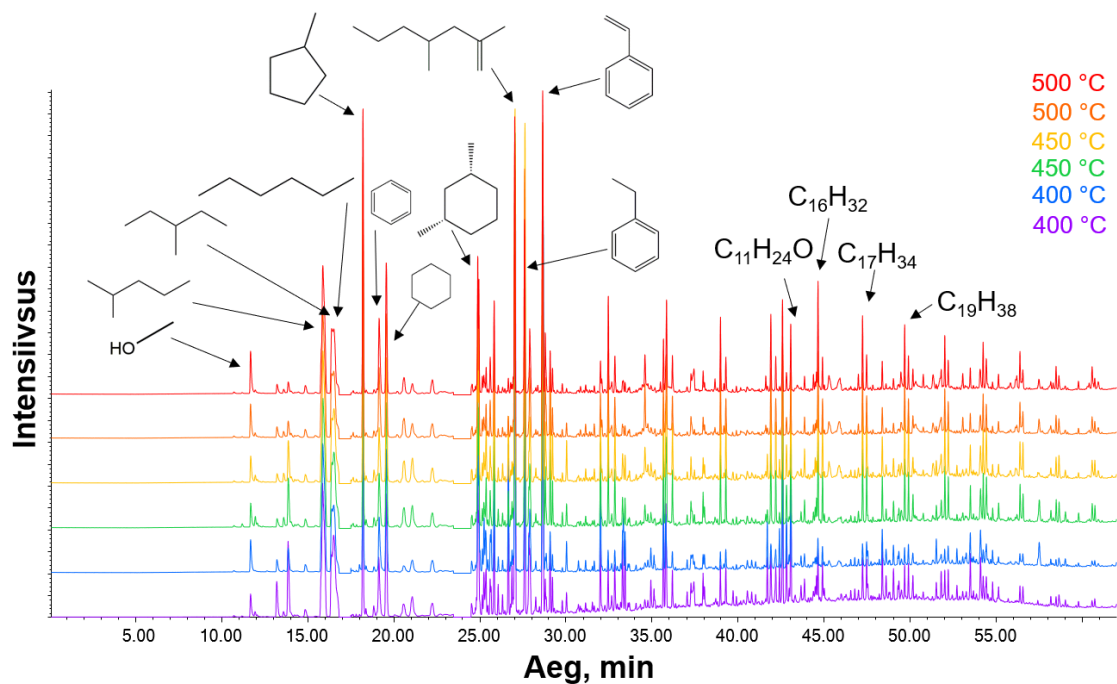
Lisaks määrati pürolüüsi vedelikus kloori sisaldus ning kütteväärtus. Kõrgeim kloori sisaldus ( $11,0 \pm 5,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ning madalaim kütteväärtus ( $29,0 \pm 3,4 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) on pürolüüsi vedelproduktidel, mis saadi pürolüüsi temperatuuril 400 °C (tabel 7.4). Selle põhjuseks võib olla madalama lagunemistemperatuuriga komponentide, milleks on PVC ja PS (joonis 7.2), suurem panus pürolüüsi vedeliku koostisesse. Kirjanduse põhjal on teada, et PVC pürolüüsi vedeliku kütteväärtus on alla  $30 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  ning PS-i pürolüüsi vedelik sisaldab palju aromaatsid ühendeid, mis on väiksema kütteväärtusega kui (polüolefiinide pürolüüsil tekkivad) alifaatsid ühendid. Polüolefiinide pürolüüsi vedelike kütteväärtus on kirjanduse andmetel ligikaudu  $40 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . [2], [3] Kuna 450 °C ja 500 °C juures saadud pürolüüsi vedelike kütteväärtused on vastavalt  $44,1 \pm 0,5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  ja  $41,5 \pm 2,2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  ning plastide segu, millest 75% moodustasid polüolefiinid, lagunemine oli täielikum, võib järeldada, et kõrgematel temperatuuridel kasvab polüolefiinidest tekkivate alifaatsete ühendite hulk pürolüüsi vedelikus.

Tabel 7.4 Pürolüüsivedeliku kloorisisaldus ja kütteväärtus

Temperatuur, °C	Cl/pürolüüsivedelik, mg·g <sup>-1</sup>	Kütteväärtus, MJ·kg <sup>-1</sup>
400	11,0 ± 5,0	29,0 ± 3,4
450	1,7 ± 0,6	44,1 ± 0,5
500	3,3 ± 0,6	41,5 ± 2,2

Tõenäoliselt koosneb pürolüüsivedelik peamiselt süsinikust, vesinikust, hapnikust ja kloorist, mistõttu saame katsete tulemuste põhjal välja arvutada hapnikusalduse. Ligikaudne hapniku massiprotsent 400 °C, 450 °C ja 500 °C puhul on vastavalt 1,7%, 0,4% ja 12,3%. Saame järeldada, et 450 °C juures saadud pürolüüsivedeliku kõrge kütteväärtust on saavutatud tänu madalale kloori- ja hapnikusaldusele.

GC-MS-i puhul tuleb meele pidada, et pürolüüsivedeliku proovid ei olnud heterogeensed ning selles sisalduvad ühendid osaliselt ei lahustunud kasutatud solvendis (heksaan/tolueen), mistõttu ei näita analüüsitulemused kõiki pürolüüsivedelikus sisalduvaid aineid. Seetõttu on ka ühendite tegelik osakaal pürolüüsivedelikus mõnevõrra madalam kui GC-MS-i tulemused viitavad. Lisaks pole kromatogrammilt (joonis 7.13) näha heksaani piiki ega tolueeni piiki, mis on kirjanduse andmetel üks levinumatest pürolüüsivedeliku komponentidest, kuna solvendi komponentide retentsiooniajad on kromatogrammilt eemaldatud. Erinevatel temperatuuridel läbi viidud pürolüüsidel saadud vedelike GC-MS kromatogrammid on üksteisega väga sarnased (joonis 7.13). Siiski on näha, et kõrgematel temperatuuridel on väiksema retentsiooniajaga ühendite, mis on üldiselt madalama molekulmassiga, piikide intensiivsus mõnevõrra väiksem kui madalamatel temperatuuridel ning vastupidi – pikema retentsiooniajaga ühendite, mis on enamasti kõrgema molekulmassiga, piikide intensiivsus suurem.



Joonis 7.13 Pürolüüsivedelike GC-MS kromatogrammide erinevatel temperatuuridel

Tabelites 7.5, 7.6 ja 7.7 on välja toodud kromatogrammide suuremate piikide vasted vastavalt 400 °C, 450 °C ja 500 °C juures. Ka tabelite põhjal on näha, et erinevatel temperatuuridel saadud pürolüüsivedelike koostis on omavahel sarnane. Kuna osa kõrgema lagunemistemperatuuriga või solvendis lahustumatud ühendeid pole antud meetodil võimalik tuvastada, on tõenäoline, et tegelik erinevus erinevatel temperatuuridel saadud pürolüüsivedelike koostistel on suurem. Võrreldes tabelites toodud komponentide pindaladega, on suurim aromaatsete ühendite osakaal 400 °C juures saadud pürolüüsivedeliku puhul. See viitab samuti sellele, et 400 °C juures saadud pürolüüsivedeliku kütteväärtust alandavad peale kloori ka aromaatsed ühendid. Samuti on näha, et 500 °C juures saadud pürolüüsivedeliku puhul on tabelis kõige enam hapnikku sisaldavaid ühendeid, mis selgitavad madalamat kütteväärtust võrreldes 450 °C juures saadud pürolüüsivedelikuga.

Tabel 7.5 400 °C juures saadud pürolüüsivedeliku GC-MS suurimate pindaladega piigid

Piigi pindala, %	Nimetus	Keemiline valem	Aineklass
8,00	stüreen	$C_8H_8$	aromaatne ühend
7,86	2,4-dimetüül-1-hepteen	$C_9H_{18}$	alkeen
5,53	2-metüülpentaan	$C_6H_{14}$	alkaan
5,14	etüülbenseen	$C_8H_{10}$	aromaatne ühend

Tabel 7.5 järg

4,57	metüültsüklopentaan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	tsükliiline alkaan
4,12	2,2-dimetüülheptaan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	alkaan
3,06	tsükloheksaan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	tsükliiline alkaan
2,66	1,2-dimetüültsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	tsükliiline alkaan
2,43	pentakos-1-een	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	alkeen
1,99	2-isopropüül-5-metüül-1-heptanool	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	alkohol
1,86	4,4,5-trimetüül-2-hekseen	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	alkeen
1,75	benseen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	aromaatne ühend
1,54	cis-1,4-dimetüültsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	tsükliiline alkaan
1,49	3-metüülpentaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	alkaan
1,49	p-ksüleen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	aromaatne ühend
1,37	cis-1,4-dimetüültsüklooktaan	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	tsükliiline alkaan
1,35	α-metüülstüreen	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	aromaatne ühend
1,27	pentaan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	alkaan
1,25	2,3-dimetüülbutaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	alkaan
1,24	trans-1,4-dimetüültsüklooktaan	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	tsükliiline alkaan

Tabel 7.6 450 °C juures saadud pürolüüsivedeliku GC-MS suurimate pindaladega piigid

Piigi pindala, %	Nimetus	Keemiline valem	Aineklass
6,46	2,4-dimetüül-1-hepteen	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	alkeen
6,40	2-metüülpentaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	alkaan
5,80	stüreen	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	aromaatne ühend
5,40	m-ksüleen või etüülbenseen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	aromaatne ühend
4,32	metüültsüklopentaan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	tsükliiline alkaan
4,07	2,2-dimetüülheptaan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	alkaan
2,91	tsükloheksaan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	tsükliiline alkaan
2,04	cis-1,3-dimetüültsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	tsükliiline alkaan
1,84	pentakos-1-een	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	alkeen
1,74	(Z)-3-undekeen	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	alkeen

Tabel 7.6 järg

Piigi pindala, %	Nimetus	Keemiline valem	Aineklass
1,65	trans-1,4-dimetüülsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	tsükliiline alkaan
1,63	3-metüülpentaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	alkaan
1,52	benseen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	aromaatne ühend
1,47	cis-1,4-dimetüülsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	tsükliiline alkaan
1,42	p-ksüleen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	aromaatne ühend
1,38	2-isopropüül-5-metüül-1-heptanool	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	alkohol
1,14	2,2-dimetüül-3-okteen	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	alkeen
1,13	pentaan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	alkaan
1,09	8-heptadekeen	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	alkeen
1,08	1-dekeen	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	alkeen

Tabel 7.7 500 °C juures saadud pürolüüsivedeliku GC-MS suurimate pindaladega piigid

Piigi pindala, %	Nimetus	Keemiline valem	Aineklass
7,80	2-metüülpentaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	alkaan
6,25	stüreen	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	aromaatne ühend
5,29	metüülsüklopentaan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	tsükliiline alkaan
5,11	2,4-dimetüül-1-hepteen	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	alkeen
4,00	m-ksüleen või etüülbenseen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	aromaatne ühend
3,75	n-heksaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	alkaan
3,68	tsükloheksaan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	tsükliiline alkaan
2,44	3-metüülpentaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	alkaan
2,41	benseen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	aromaatne ühend
2,39	cis-1,3-dimetüülsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	tsükliiline alkaan
1,87	trans-1,4-dimetüülsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	tsükliiline alkaan
1,84	(Z)-3-undekeen	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	alkeen
1,81	cis-1,4-dimetüülsükloheksaan	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	tsükliiline alkaan
1,80	p-ksüleen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	aromaatne ühend
1,64	1-heksadekeen	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	alkeen

Tabel 7.7 järg

Piigi pindala, %	Nimetus	Keemiline valem	Aineklass
1,44	1-dekeen	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	alkeen
1,41	pentakos-1-een	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	alkeen
1,27	1-noneen	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	alkeen
1,15	8-heptadekeen	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	alkeen
1,10	atsetofenoon	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	tsüklliline ketoon

## 7.5 Pürolüüsigaasi analüüs

Plastide pürolüüsil tekkinud ja kondensaatoris mitte kondenseerunud gaasid barboteeriti läbi destilleeritud vee (joonis 6.1), et koguda kokku PVC lagunemisel lendunud kloor. Hiljem määrati ionkromatograafia Cl<sup>-</sup> kontsentratsioon vees. Tabelis 7.8 on näha, et Cl<sup>-</sup> sisaldus pürolüüsigaasis PVC koguse kohta suureneb koos temperatuuri tõusmisega. See tähendab, et kõrgematel temperatuuridel jõuab pürolüüsigaasidesse rohkem HCl-i. Suurim HCl sisaldus pürolüüsigaasis tuvastati 500 °C juures. TGA tulemuste põhjal toimub dehüdrokloreerimine temperatuuridel alla 400 °C, millest võib järeldada, et eralduva kloori kogus ei tohiks erinevatel temperatuuridel palju varieeruda. Kui pürolüüsigaasidesse jõuab väiksem kogus HCl-i, jääb järelikult suurem kogus kloori kas plastijääkidesse või pürolüüsivedelikku. Kõige madalam Cl<sup>-</sup> kogus pürolüüsigaasides PVC koguse kohta on pürolüüsitemperatuuril 400 °C, kuid tasakaaluks on selle temperatuuri juures pürolüüsivedeliku kloori sisaldus suurim.

Tabel 7.8 PVC lagunemisel lendunud kloor

Temperatuur, °C	Cl <sup>-</sup> /PVC, mg·g <sup>-1</sup>
400	0,03 ± 0,00
450	0,34 ± 0,40
500	4,01 ± 2,06

Pürolüüsigaasi GC-TCD analüüsi tulemused on toodud tabelis 7.9. GC-TCD analüüsil tuvastati pürolüüsigaasis O<sub>2</sub> sisaldus, mis tõenäoliselt tuleneb kasutatud N<sub>2</sub>-st, mis on toodetud lämmastikugeneraatori abil õhust ning pole kõrge puhtusastmega. Koos

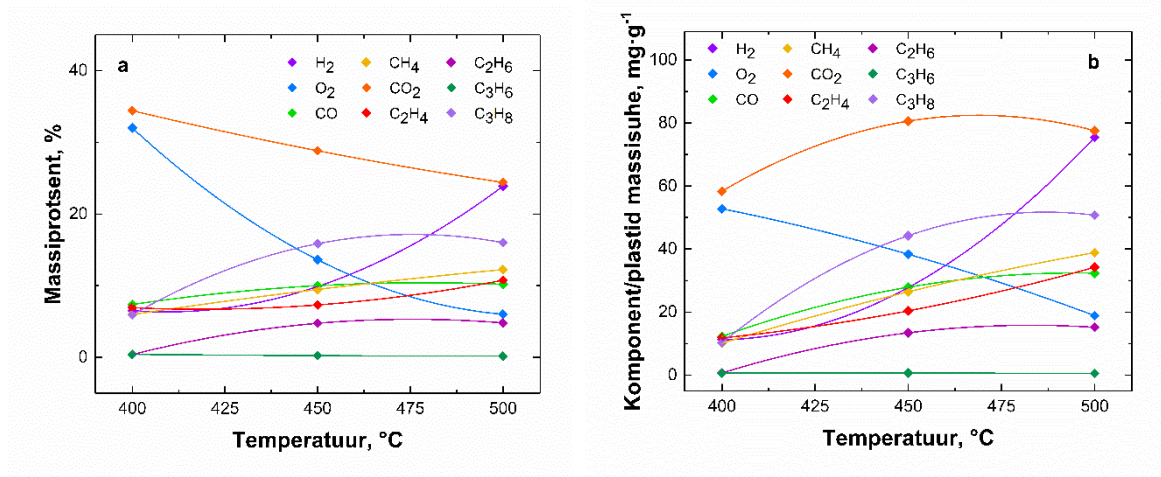


temperatuuriga langeb O<sub>2</sub> osakaal pürolüüsiigaasis 26% võrra, CO<sub>2</sub> osakaal 10% võrra, kuid CO osakaal kasvab 3% võrra. Kui arvutada gaasides (O<sub>2</sub>, CO ja CO<sub>2</sub>) sisalduva hapniku kogus, eraldub 400 °C juures 61%, 450 °C juures 40% ja 500 °C juures 30% hapnikku. See võib viidata sellele, et kõrgema temperatuuri juures seotakse suurem kogus hapnikku pürolüüsivedeliku komponentidega. See selgitaks 500 °C juures saadava pürolüüsivedeliku kõrget hapnikusisaldust.

Tabel 7.9 GC-TCD gaasianalüüsi tulemused

Temperatuur, °C	400	450	500
H <sub>2</sub> , %	6,5 ± 1,3	9,9 ± 2,1	23,9 ± 5,9
O <sub>2</sub> , %	32,0 ± 5,6	13,6 ± 4,2	6,0 ± 3,0
CO, %	7,4 ± 0,6	10,0 ± 1,7	10,2 ± 1,1
CH <sub>4</sub> , %	6,0 ± 0,4	9,5 ± 1,5	12,2 ± 1,1
CO <sub>2</sub> , %	34,4 ± 2,1	28,8 ± 2,0	24,4 ± 2,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %	6,9 ± 0,8	7,3 ± 1,3	10,8 ± 0,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , %	0,4 ± 0,1	4,8 ± 2,3	4,8 ± 0,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , %	5,9 ± 1,7	15,9 ± 2,3	16,0 ± 1,5

Vesiniku (H<sub>2</sub>) mooliprotsent on kõrgematel temperatuuridel suurem, kasvades 6,5% ± 1,3%-lt 400 °C juures 23,9% ± 5,9%-ni 500 °C juures. Joonistelt 7.14 a ja b on näha, et süsivesinike sisaldus pürolüüsiigaasis üldiselt suureneb koos temperatuuri kasvuga. Ainukeseks erandiks on propeen (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), mille sisaldus langeb 0,3% võrra. Metaani (CH<sub>4</sub>), eteeni (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), etaani (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) ja propaani (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) sisaldused kasvavad vastavalt 6%, 4%, 4% ja 10% võrra. See kinnitab seda, et kõrgema temperatuuri juures on molekulides sidemete lõhkumine intensiivsem, suuremad süsinikuaahelad lagunevad väiksemateks ning tekib rohkem gaasilisi süsivesinikke.



Joonis 7.14 Pürolüüsigaasi GC-TCD analüüsi tulemused mooliprotsentides (a) ning massisuhtena plasti kogusesse

Jooniselt 7.14 b on näha, et plasti koguse kohta eraldub kõige rohkem CO<sub>2</sub>-e 450 °C juures ning samuti on summaarse hapniku kogus gaasides (O<sub>2</sub>, CO ja CO<sub>2</sub>) plasti koguse kohta kõrgeim. Kuna 450 °C juures oli ka pürolüüsivedelikus hapniku sisaldus madalaim, võib arvata, et 450 °C juures ei toimu hapniku ja plasti vahel intensiivset interaktsiooni. Võrreldes pürolüüsivedeliku ja -gaasi suhet erinevatel temperatuuridel (tabel 7.1), on näha, et ainult 400 °C juures eralduva gaasi kogus on suurem kui vedeliku kogus, teiste temperatuuride puhul on pürolüüsivedeliku kogus suurem kui gaasi kogus. Kuna GC-TCD tulemused näitavad, et eraldunud gaasides on väga madal süsivesinike sisaldus, võib arvata, et suhteliselt madala temperatuuri tõttu hakkab moodustuma poolkoks.

## KOKKUVÕTE

Antud magistritöö peamine eesmärk oli viia läbi plastpakendijäätmete koostist imiteeriva plastide segu pürolüüs kasutades tahket soojuskandjat ning anda seeläbi panus raskesti taaskasutatavate plastijäätmete ringmajanduse arengusse. Plastijäätmete pürolüüs aitab vähendada ladestatavate jäätmete hulka ning toota nendest keemiatööstuse toorainena kasutatavaid ühendeid. Töös kasutatud plastide segu sisaldas 32% madaltihedat polüetüleeni, 29% polüpropüleeni, 18% polüetüleentereftalaati, 14% kõrgtihedat polüetüleeni, 5% polüstüreeni ja 2% polüvinüülkloriidi ning tahke soojuskandjana kasutati Viru Keemia Grupi põlevkiviõli tootmisseadme Petroter III tuhka.

Sobivate pürolüüsiteperatuuride valikuks, plastide segu komponentide koosmõju ja plastide segu ja tahke soojuskandja koosmõju uurimiseks pürolüüsil kasutati termogravimeetrist analüüsi. Leiti, et plastidel on koospürolüüsil vastastikmõju, kuid selle mõju lõpptulemusele on tühine. Tuha lisamisel oli aga näha, et termogravimeetriselised kõverad nihkuvad kõrgemate temperatuuride poole ning tõstavad mõnevõrra plastijääkide kogust. Kissingeri meetodil arvutati plastide segu pürolüüsi ning plastide ja tuha segu koospürolüüsi keskmised aktivatsioonienergiad, mis olid vastavalt  $202,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ja  $272,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Lisaks tehti termogravimeetria-massispektromeetria abil kindlaks, et tahke soojuskandja ei mõjuta oluliselt polüvinüülkloriidi pürolüüsil tekkiva vesinikkloriidi eraldumist.

Termogravimeetiline analüüs näitas, et plastide segu puhul on suurim massi vähenemise kiirus temperatuurivahemikus  $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , mistõttu valiti pürolüüsiteperatuurideks  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ja  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Katsereaktoris saadi plastide pürolüüsiks vajaminev soojus tahkelt soojuskandjalt, mis oli eelnevalt kuumutatud soovitud temperatuurini. Katsete tulemusena leiti, et tõstes pürolüüsiteperatuuri temperatuurilt  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatuurile  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , pürolüüsivedeliku saagis tõuseb 14% pealt 60%-ni, pürolüüsigaasi saagis tõuseb 17% pealt 36%-ni ning plastijääkide kogus langeb 69% pealt 3%-ni. Kuna  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  juures on plastijääkide kogus juba suhteliselt väike, võib saadud tulemuste põhjal järeldada, et pürolüüsiteperatuuri tõstmisega üle  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pole samade tingimuste juures pürolüüsivedeliku saagise märkimisväärne suurenemine tõenäoline. Küll aga on võimalik temperatuuri tõstmisega nihutada pürolüüsivedeliku koostist lühema süsinikuahelaga ühendite poole.

Pürolüüsi vedelprodukte analüüsiti gaasikromatograafia-massispektromeetriaga, mis näitas, et erinevatel temperatuuridel saadud pürolüüsivedelike koostised on omavahel

suhteliselt sarnased. Siiski oli kromatogrammidele näha, et kõrgematel temperatuuridel olid lühema süsinikuaahelaga ühendite sisaldust näitavad piigid väiksemad ning pikema süsinikuaahelaga ühendite sisaldust näitavad piigid suuremad. Saadud tulemustesse tuleb aga suhtuda teatava ettevaatlikkusega, kuna antud analüüsimeetod ei võimaldanud tuvasta kõiki pürolüüsivedelikus sisalduvaid ühendeid. Pürolüüsivedeliku koostisest täielikuma ülevaate saamiseks tuleb tulevikus rakendada täiendavaid analüüsimeetodeid. Lisaks uuriti kloori sisaldust pürolüüsivedelikus ning suurim sisaldus tuvastati 400 °C juures saadud pürolüüsivedelikus.

Soojusjuhtivusdetektoriga gaasikromatograafia tuvastati pürolüüsil 500 °C juures pürolüüsigaasides 24,4% süsinikdioksiidi, 23,9% vesinikku, 16,0% propaani, 12,2% metaani, 10,8% eteeni, 10,2% süsinikmonooksiidi, 6,0% hapnikku, 4,8% etaani ning 0,2% propeeni. Koos pürolüüsitemperatuuri langemisega langes ka süsivesinike ja vesiniku sisaldus pürolüüsigaasis, mis viitas sellele, et madalamatel temperatuuridel on plastide lagunemise intensiivsus madalam. Lisaks mõõdeti pürolüüsil eralduvates gaasides vesinikkloriidi kogus ning leiti, et kõrgematel temperatuuridel jõuab pürolüüsigaasi suurem kogus vesinikkloriidi.

Plastide pürolüüsiprotsessi optimeerimiseks ning pürolüüsivedeliku soovitud koostise saavutamiseks, tuleks täiendavalt uurida tahke soojuskandja koguse ja kandegaasi kulu mõju pürolüüsiproductidele. Samuti tuleks tegeleda katsereaktoris pürolüüsi läbi viies tekkinud väljakutsetega, milleks olid plastide enneaegne sulamine, mis takistas selle jõudmist reaktorisse, ning tiheda konsistentsiga ühendite teke, mis tekitab ummistusi ning blokeerib pürolüüsiproductide väljumisavasid. Antud töö on aluseks uuringutele, milles puhaste plastide asemel pürolüüsitakse plastijäätmeid. Oluline on meeles pidada, et puhaste plastide termilise lagunemise uurimistulemused pole täielikult üle kantavad plastijäätmetele, kuna plastijäätmete termilist lagunemist mõjutavad lisandid, olemasolevad defektid, suurem niiskus- ning mustussisaldus.

## SUMMARY

The primary purpose of this master's thesis was to carry out pyrolysis of mixed plastics, which resembled the composition of plastic packaging waste, using a solid heat carrier, and thus contribute to the development of the circular economy. Pyrolysis of plastic waste helps to reduce the amount of waste buried in landfills. At the same time, the compounds produced can be used as raw materials in the chemical industry. The plastic mixture consisted of 32% of low-density polyethylene, 29% of polypropylene, 18% of polyethylene terephthalate, 14% of high-density polyethylene, 5% of polystyrene, and 2% of polyvinyl chloride. As the solid heat carrier, ash from Viru Keemia Grupp's shale oil production plant Petroter III was used.

Thermogravimetric analysis was used to select suitable pyrolysis temperatures, and to study the interaction between different plastics and the interaction between plastics and ash during pyrolysis. Interaction between different plastics was observed, but its effect on the final result was negligible. On the other hand, the addition of the ash shifted the thermogravimetric curves towards higher temperatures and increased the amount of solid residue. The average activation energies for the pyrolysis of the plastics mixture and the co-pyrolysis of the plastics mixture and ash were calculated by applying the Kissinger method. The values obtained were 202,79 kJ·mol<sup>-1</sup> and 272,18 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. In addition to that, thermogravimetry–mass spectrometry was used to determine that the ash does not have a considerable effect on the release of hydrogen chloride from the pyrolysis of polyvinyl chloride.

Thermogravimetric analysis results indicated that the plastics mixture had the highest rate of mass loss in the temperature range of 400-500 °C. Consequently, the pyrolysis temperatures of 400 °C, 450 °C, and 500 °C were chosen. In the experimental reactor, the preheated solid heat carrier was used to obtain the heat for the pyrolysis of the plastics. The experiments show that when the pyrolysis temperature is increased from 400 °C to 500 °C, the yield of pyrolysis liquid increases from 14% to 60%, the yield of pyrolysis gas increases from 17% to 36%, and the amount of plastic residue decreases from 69% to 3%. Since the amount of plastic residue at 500 °C is already relatively small, it can be concluded from the results that further increasing the pyrolysis temperature above 500 °C would not result in a considerable increase in the pyrolysis liquid yield. However, the increase of the pyrolysis temperature over 500 °C would most probably shift the composition of pyrolysis liquid towards short-chain compounds.

Gas chromatography-mass spectrometry was used to analyze the composition of pyrolysis liquids. The results indicated that the pyrolysis liquids obtained at different pyrolysis temperatures had a similar composition. However, the chromatograms showed that compounds with smaller carbon number had smaller peaks while compounds with larger carbon number had higher peaks in liquids obtained at higher pyrolysis temperatures. Nevertheless, the results obtained should be viewed with caution, as the method used did not provide a complete overview of the composition of all compounds in the pyrolysis liquid. Therefore, additional methods should be used to analyze the composition of the pyrolysis liquid in the future. In addition, the chlorine content in the pyrolysis liquid was examined. The highest content was found in the pyrolysis liquid obtained at 400 ° C.

A gas chromatograph-thermal conductivity detector was used to analyze the composition of pyrolysis gases. At 500 ° C, 24.4% of carbon dioxide, 23.9% of hydrogen, 16.0% of propane, 12.2% of methane, 10.8% of ethylene, 10.2% of carbon monoxide, and 6.0% of oxygen was detected. Along with the decrease in the pyrolysis temperature, the content of hydrocarbons and hydrogen in the pyrolysis gas also decreased, indicating that the degradation intensity of plastics is very low at lower temperatures. In addition, the amount of hydrogen chloride in the pyrolysis gases was measured to be higher at higher temperatures.

To optimize the pyrolysis process of plastics and to achieve the desired composition of the pyrolysis liquid, the effect of the amount of solid heat carrier and the flow of carrier gas on the pyrolysis products must be investigated. Challenges such as premature melting of plastics, which prevents plastic material from entering the reactor, and the formation of compounds with a dense consistency, that causes blockages and blocks pyrolysis products' outlets, should also be addressed. This work offers the foundation for further research, where waste plastic is used instead of pure plastics. It should be borne in mind that the results of the thermal decomposition of pure plastics are not completely transferable to waste plastic that contain various additives, may already be partially decomposed, have a higher moisture content, and are contaminated. These features are likely to significantly affect the yield as well as the composition of the pyrolysis fluid.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Plastics Europe, "Plastics – the Facts," 2021.
- [2] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, "A review on pyrolysis of plastic wastes," *Energy Conversion and Management*, vol. 115, pp. 308–326, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
- [3] S. H. Gebre, M. G. Sendeku, and M. Bahri, "Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics," *ChemistryOpen*, vol. 10, no. 12, pp. 1202–1226, 2021, doi: 10.1002/open.202100184.
- [4] K. Pielichowski and J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- [5] H. Moora, K. Väli ja I. Staal, "Segaolmejäätmete, eraldi kogutud paberi- ja pakendijäätmete ning elektroonikaromu koostise ja koguste uuring," 2020.
- [6] H. Punkkinen, A. Oasmaa, J. Laatikainen-Luntama, M. Nieminen, and J. Laine-Ylijoki, "Thermal conversion of plastic-containing waste: A review," 2017.
- [7] S. Haig, L. Morrish, R. Morton, U. Onwuamaegbu, P. Speller, and S. Wilkinson, "Plastic to oil products," 2013.
- [8] Ricardo-AEA Ltd, "Cynar Plastics to Diesel," 2013.
- [9] "Klean Industries." <https://kleanindustries.com/> (accessed May 13, 2022).
- [10] "Plastic2Oil®." <https://www.plastic2oil.com/site/home> (accessed May 14, 2022).
- [11] "Ecomation." <https://www.ecomation.com/> (accessed May 14, 2022).
- [12] "Biofabrik." <https://biofabrik.com/> (accessed May 14, 2022).
- [13] "Plastoil." <https://www.plastoil.co.nz/> (accessed May 14, 2022).

- [14] O. Loog, H. Timotheus ja J. Järv, *Orgaanilised polümeerid*. Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus, 2012.
- [15] A. J. Peacock and A. Calhoun, *Polymer Chemistry: Properties and Applications*. Munich: Hanser Gardner Publications, 2006.
- [16] J. D. Menczel and R. B. Prime, Eds., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [17] "Plastic Material Melt and Mould Temperatures," PlastikCity. <https://www.plastikcity.co.uk/useful-stuff/material-melt-mould-temperatures> (accessed May 25, 2022).
- [18] J. Yanik, M. A. Uddin, K. Ikeuchi, and Y. Sakata, "The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 73, pp. 335-346, 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00095-7.
- [19] H. Lippmaa, *Polümeerisõnastik*. Tallinn: Euroülikool, 2001.
- [20] V. K. Soni, G. Singh, B. K. Vijayan, A. Chopra, G. S. Kapur, and S. S. V. Ramakumar, "Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review," *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 16, pp. 12763–12808, 2021. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01292.
- [21] F. Abnisa and P. A. Alaba, "Recovery of liquid fuel from fossil-based solid wastes via pyrolysis technique: A review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 6, 2021, Art. no. 106593, doi: 10.1016/j.jece.2021.106593.
- [22] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, "Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization," *Journal of the Energy Institute*, vol. 92, no. 6, pp. 1647–1657, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2019.01.009.
- [23] A. Ordaz-Quintero, A. Monroy-Alonso, and E. Saldívar-Guerra, "Thermal pyrolysis of polystyrene aided by a nitroxide end-functionality. Experiments and modeling," *Processes*, vol. 8, no. 4, 2020, Art. no. 432, doi: 10.3390/PR8040432.



- [24] A. P. Mathew, S. Packirisamy, and S. Thomas, "Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 72, no. 3, pp. 423–439, 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00042-8.
- [25] N. Sophonrat, *Pyrolysis of mixed plastics and paper to produce fuels and other chemicals*. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2019.
- [26] R. K. Singh, B. Ruj, A. K. Sadhukhan, and P. Gupta, "Thermal degradation of waste plastics under non-sweeping atmosphere: Part 1: Effect of temperature, product optimization, and degradation mechanism," *Journal of Environmental Management*, vol. 239, pp. 395–406, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.067.
- [27] P. Das and P. Tiwari, "The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel," *Waste Management*, vol. 79, pp. 615–624, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.021.
- [28] P. Das and P. Tiwari, "Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 128, pp. 69–77, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.09.025.
- [29] M. Maniscalco *et al.*, "Slow pyrolysis of an LDPE/PP mixture: Kinetics and process performance," *Journal of the Energy Institute*, vol. 96, pp. 234–241, 2021, doi: 10.1016/j.joei.2021.03.006.
- [30] Y. Zhang, G. Ji, C. Chen, Y. Wang, W. Wang, and A. Li, "Liquid oils produced from pyrolysis of plastic wastes with heat carrier in rotary kiln," *Fuel Processing Technology*, vol. 206, 2020, Art. no. 106455, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106455.
- [31] M. Zhang *et al.*, "Numerical investigation on the heat transfer of plastic waste pyrolysis in a rotary furnace," *Chemical Engineering Journal*, vol. 445, 2022, Art. no. 136686, doi: 10.1016/j.cej.2022.136686.
- [32] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1975, doi: 10.1016/j.cej.2022.136686.

- [33] "Non-isothermal kinetics and DSC curve solutions," CaoTechnology. <https://www.caotechnology.com.au/nonisothermal.htm> (accessed May 08, 2022).
- [34] N. V. Muravyev, "THINKS - thermokinetic software," 2020. <http://thinks.tilda.ws/> (accessed May 07, 2022).
- [35] B. Han *et al.*, "Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics-biomass blends through thermogravimetric analysis," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, no. 1, pp. 227–235, 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3228-7.
- [36] V. Chhabra, S. Bhattacharya, and Y. Shastri, "Pyrolysis of mixed municipal solid waste: Characterisation, interaction effect and kinetic modelling using the thermogravimetric approach," *Waste Management*, vol. 90, pp. 152–167, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.03.048.
- [37] M. Al-Yaari and I. Dubdub, "Pyrolytic behavior of polyvinyl chloride: Kinetics, mechanisms, thermodynamics, and artificial neural network application," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 24, 2021, Art. no. 4359, doi: 10.3390/polym13244359.
- [38] Q. Wu *et al.*, "Vacuum ultraviolet lamp based magnetic field enhanced photoelectron ionization and single photon ionization source for online time-of-flight mass spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 83, no. 23, pp. 8992–8998, 2011, doi: 10.1021/ac201791n.

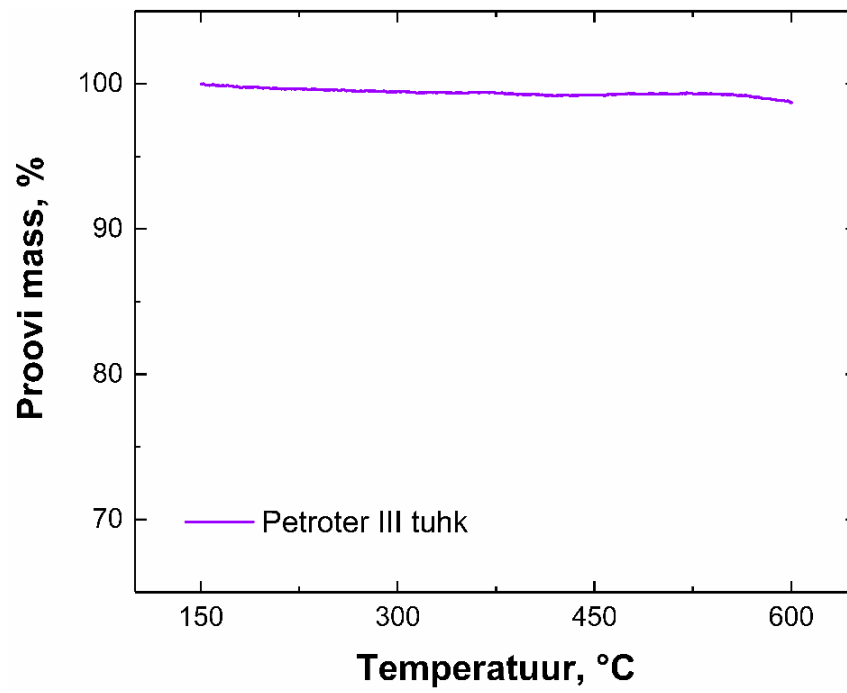
**LISAD**

## Lisa 1 Petroter III tuhka koostis

Tabel L1.1 Petroter III tuha koostis

C, %	H, %	N, %	S, %	TIC, %	TOC, m%
7,9	0,2	0,01	1,7	6,5	1,3

## Lisa 2 Petroter III tuhka TGA kõver



Joonis L2.1 Petroter III tuha TGA kõver