

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

Recikliranje i zbrinjavanje otpada

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić

Jeste li vidjeli ovaj natpis na boci vode? Ako ste je zato kupili, prevareni ste. To je laž

Udruga potrošača BEUC podnijela je prijavu protiv triju proizvođača

Piše: Dora Koretić

Objavljeno: 03. siječanj 2024. 07:39

U trgovinama gotovo da i nema boce na kojoj ne piše barem jedna od dvije tvrdnje - da je boca napravljena od reciklirane plastike te da se ona u cijelosti može reciklirati.

OVDJE POGLEDAJTE VIDEO:



Ti napisi vrište i s boca u domaćim trgovinama, i to podjednako domaćih kao i stranih proizvođača protiv kojih je europska udruga za zaštitu potrošača BEUC podigla prijave jer potrošače obmanjuju tvrdnjama koje nisu točne. Konkretno, prijave su podigli protiv Coca cole, Danone i Nestle tvrdeći kako plastične boce ne mogu u potpunosti biti reciklabilne, a posebno da ne mogu u cijelosti biti izrađene od reciklirane plastike.



Tvrdnja 1.

- **Proizvođači ne mogu dokazati da su njihove boce napravljena od 100 % recikliranog materijala**
 - Kemijski ne postoji razlika recikliranog (rPET) i primarnog (djevičanskog - eng. virgin, vPET-a)
 - Nije moguće dokazati da boce nisu napravljene od recikliranog materijala jer ne postoji kemijska razlika između svježeg i recikliranog polimera

Tvrdnja 2.

- **Plastične boce ne mogu u potpunosti biti reciklirane jer se čepovi u EU ne mogu proizvoditi od recikliranih materijala**
 - [Direktiva EU 10/2011](#) o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom
 - [Direktiva EU 2022/1616](#) o materijalima i predmetima od reciklirane plastike koji dolaze u dodir s hranom
 - [Smjernice Komisije](#) o plastičnim proizvodima za jednokratnu uporabu u skladu s [Direktivom \(EU\) 2019/904](#) o smanjenju utjecaja određenih plastičnih proizvoda na okoliš
 - **Niti u jednoj direktivi se to ne navodi**

Tvrdnja 3.

- **Praktički je nemoguće da boca u potpunosti bude reciklabilna. To ovisi o kapacitetima reciklaže svakog tržišta**
 - Kapacitet reciklaže nije u vezi s tehnološkim mogućnostima reciklaže
 - Poli(etilen-tereftalat) (PET) od kojeg se proizvode boce ima mjeru svoje kvalitete, a to je intrinzička viskoznost - mjera veličine molekula (molekulske mase)
 - Granična vrijednost PET-a koji se može koristiti za boce je oko 0,8 dL/g → Ako je viša od toga PET se može koristiti za proizvodnju boca
 - Današnji moderni uređaji za reciklažu vrlo lako mogu proizvesti reciklirani PET koji ima intrinzičku viskoznost veću od 0,8 dL/g
- Ako čepovi zaista ne mogu biti od recikliranog materijala to nije nikako prepreka da se taj čep ne reciklira za neku drugu primjenu
- Prema zahtjevima EU su i dizajnirani novi čepovi koji nakon otvaranja boce ostaju čvrsto vezani uz nju kako bi se smanjila mogućnost da završe u miješanom otpadu već da se recikliraju zajedno s bocom
- U samom procesu, nakon usitnjavanja boce i čepa, oni se lako razdvajaju na temelju različite gustoće materijala od kojeg je boca napravljena (PET) i čep (HDPE ili PP)
- **Ne postoje nikakve tehnološke zapreke da se plastične boce u potpunosti ne recikliraju**

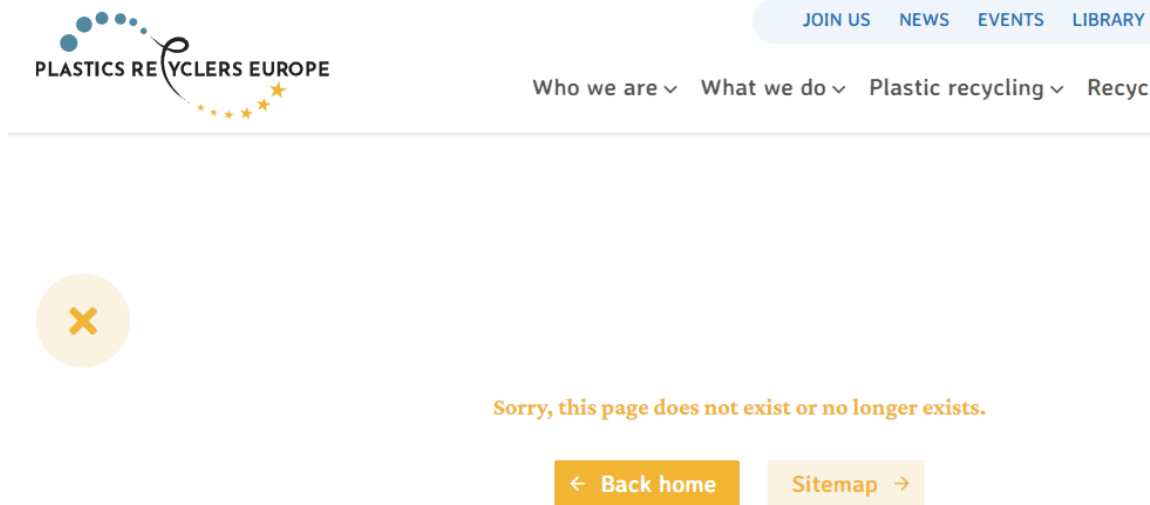
- A kolika je onda kružnost PET ambalaže?

https://zerowasteeurope.eu/wp-content/uploads/2022/02/HCIP_summary-HR.pdf

- **Većinom se PET trenutno ne nalazi u kružnom modelu jer se u svim fazama životnog ciklusa PET-a gubi materijal**
- **Ima nekoliko potencijalnih ograničenja koja utječu na trenutnu kružnost PET-a:**
 - **Neučinkoviti sustavi prikupljanja** koji dovode do velikih gubitaka PET-a nakon potrošnje
 - **Nedostatak reciklažera** što znači da se dio prikupljenog materijala ne može ponovno obraditi
 - **Nečistoće** u prikupljanju i sortiranju
 - **Dizajn proizvoda i kvaliteta materijala**, uključujući **PET u boji i sa više materijala** primjene kao i standardi za hranu za rPET
 - **rPET ekonomija**, tj. tržišna stopa rPET-a u usporedbi s vPET-om o kojem ovisi potražnja na krajnjim tržištima
 - **Tehnički i ekonomski je izazovnije ispuniti zahtjeve za kvalitetu proizvodnje od rPET-a nego od djevičanskog PET-a**
 - rPET može prelaziti s jednog toka proizvoda na drugi, obično s više kvalitete na nižu. Nakon prelaska, malo je vjerojatno da će se vratiti na višu kvalitetu te u nekim slučajevima rPET može na taj način i izaći iz kružnog sustava recikliranja

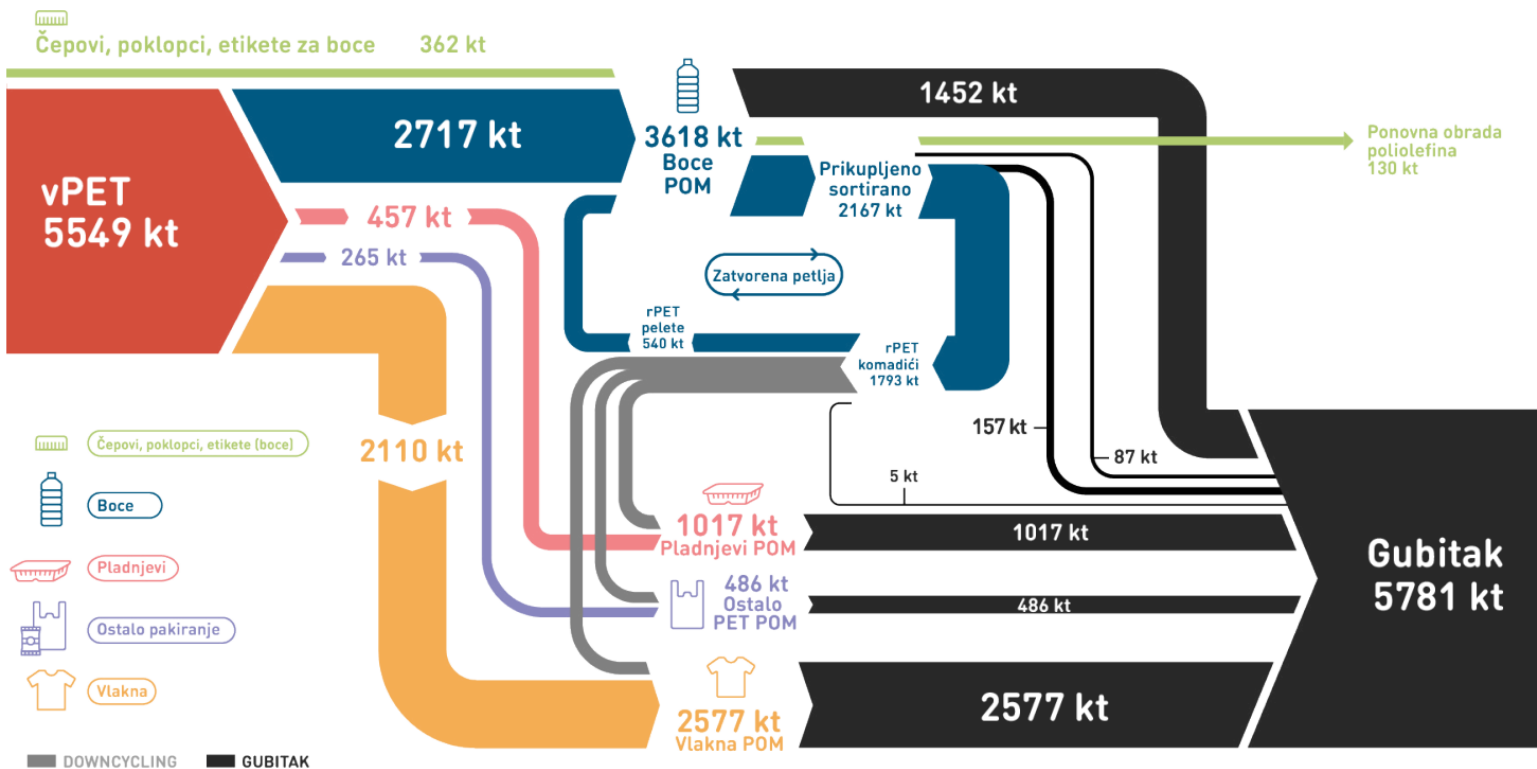
- A kolika je onda kružnost PET ambalaže?
- Procjenjuje se da se boce stavljene na tržište sastoje od prosječno 17% [1] rPET-a, s preostalim rPET-om prebačenim u drugi, niži stupanj proizvodne primjene. Stoga se smatra gubitkom iz kružnog toka boce

1) Natural Mineral Waters Europe,
Petcore Europe, Plastic Recyclers Europe,
and Unesda (2022) PET Market in Europe:
State of Play 2022, Siječanj 2022



- A kolika je onda kružnost PET ambalaže?

Slika E-2: Maseni tokovi PET - trenutno stanje



vPET = 5549 kt

Gubitak = 5781 kt (!!?)

- A kolika je onda kružnost PET ambalaže?
- Stvarnu kružnost je teško (nemoguće?) točno utvrditi
- Tehnologija za 100 % recikliranje boca postoji
- Gubitci u svakom koraku postoje
- Tehnologija za održavanje visoke intrinzičke viskoznosti (IV) postoji - polikondenzacija u krutom stanju (eng. solid state polycondensation, SSP)
 - provodi se grijanjem PET-a na 200-220 °C (~40 °C ispod tališta) nekoliko sati u atmosferi dušika
 - rezultat je povećanje molekulske mase (time i IV) i uklanjanje nusprodukata razgradnje poput acetaldehida



<https://doi.org/10.3390/su13137370>

IV 0,80 0,86 0,85 0,87

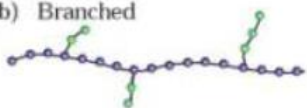
Polimerni/plastični odpad

Vrste polimera

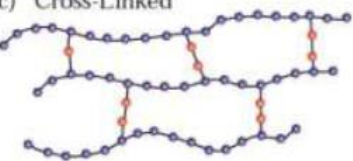
(a) Linear



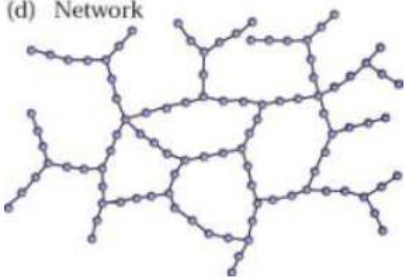
(b) Branched



(c) Cross-Linked



(d) Network



- **Termoplasti** - neumreženi, mogu biti linearni ili razgranati lanci
- **Mogu se višestruko taliti** bez gubitka svojstava

- **Elastomeri (guma)** - umreženi, kemijski povezani lanci
- **Ne mogu se pretaljivati**

- **Termoseti** - gusto umreženi, kemijski povezani lanci
- **Ne mogu se pretaljivati**

- **Termoplasti i termoseti** pripadaju u **plastiku**

Polimerni/plastični otpad

Načini zbrinjavanja plastičnog otpada

1. Mehaničko recikliranje

- Pretaljivanje plastičnog otpada i dobivanje materijala za preradu u nove proizvode
- Moguće je samo termoplaste mehanički reciklirati taljenjem (jedina vrsta koja se tali)

2. Kemijsko recikliranje

- Depolimerizacija makromolekula i dobivanje spojeva niskih molekulskih masa za gorivo ili sinteze
- Svi polimeri se mogu kemijski reciklirati

3. Energetska uporaba

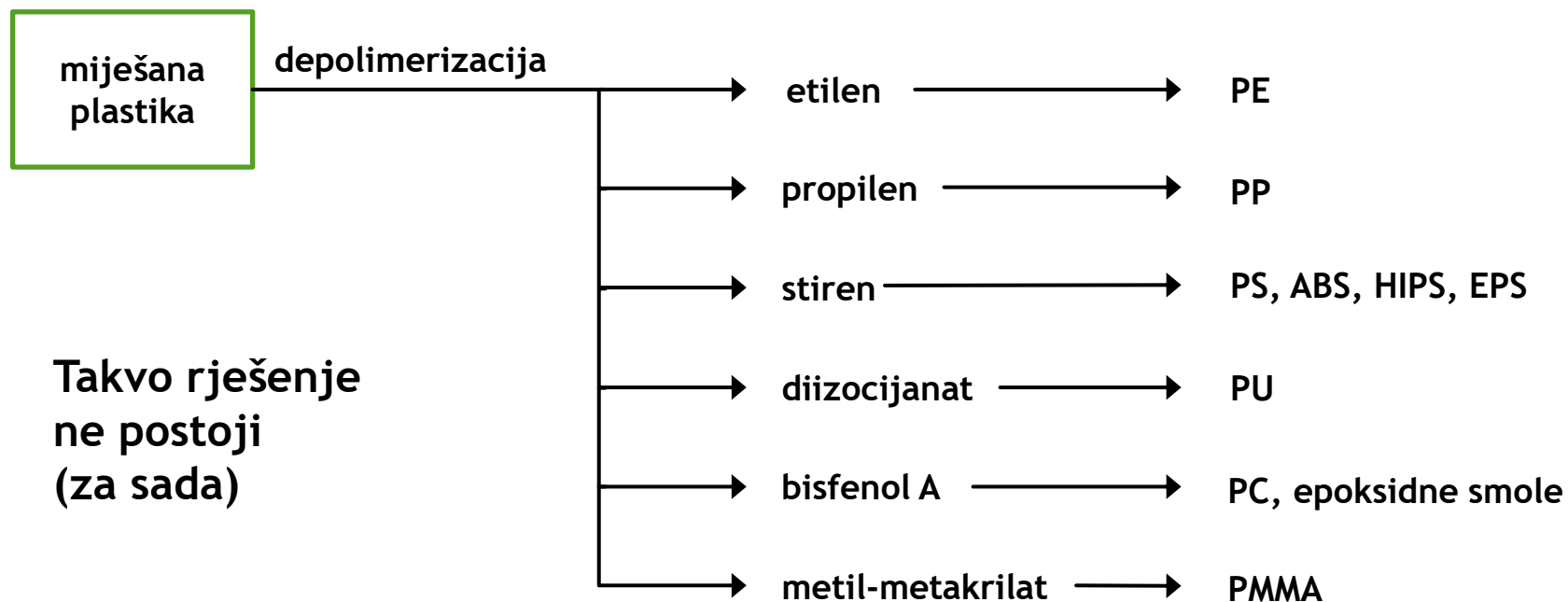
- Spaljivanje polimera, korištenje kao gorivo i dobivanje energije (električne, toplinske,...)
- Svi polimeri se mogu energetske oporabiti

Polimerni/plastični otpad

- Najveći problem uspješnijem mehaničkom recikliranju predstavlja miješana plastika (7 - ostalo)



- Mnogi proizvodi su napravljeni od različitih vrsta polimera koji su čvrsto vezani i nije ih moguće lako rastaviti na sastavne polimere
- Savršeno rješenje za plastični problem je potpuna kemijska depolimerizacija na monomere



Polimerni/plastični otpad

KEMIJSKO RECIKLIRANJE

- Katalitički proces u kojem se polimerna molekula **razgrađuje (depolimerizira)** na **sastavne dijelove** - monomere, oligomere i/ili neke druge niskomolekularne spojeve (polimeri 20.000 - 300.000 g/mol, oligomeri < 1.000 g/mol)
- Dobiveni niskomolekularni spojevi mogu se koristiti za sintezu novih polimera ili nekih drugih spojeva
- **Značajno skuplje od mehaničkog recikliranja** (katalitički proces)
- Proces potpune depolimerizacije do monomera **nije ekonomski održiv** pa se ne provodi na industrijskoj razini
- Glavni komercijalni procesi su **rasplinjavanje i pirolize** - termokatalitički procesi
- Još se koriste **hidrogenacija, kemoliza (solvoliza) - hidroliza, metanoliza, amonoliza i glikoliza**

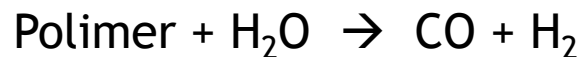
Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

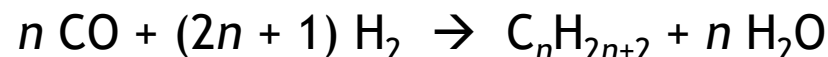
1) Rasplinjavanje

- Proces zagrijavanja plastičnog otpada **najčešće s parom u prisutnosti zraka** (1200-1500 °C), produkt važna industrijska plinska mješavina “**sintetski plin (CO+H₂)**”
- Količina zraka je ograničena da spriječi izgaranje
- Sintetski plin se može dalje koristiti **kao gorivo ili intermedijar za proizvodnju vodika, amonijaka, metanola i sintetskih ugljikovodičnih goriva**

Djelomična oksidacija tijekom nepotpunog izgaranja :



Hidrokondezacija CO - Fischer-Tropsch proces



plinoviti alkani (propan, butan,...)
Kompleksni ugljikovodici,
n može biti od 1 do 40

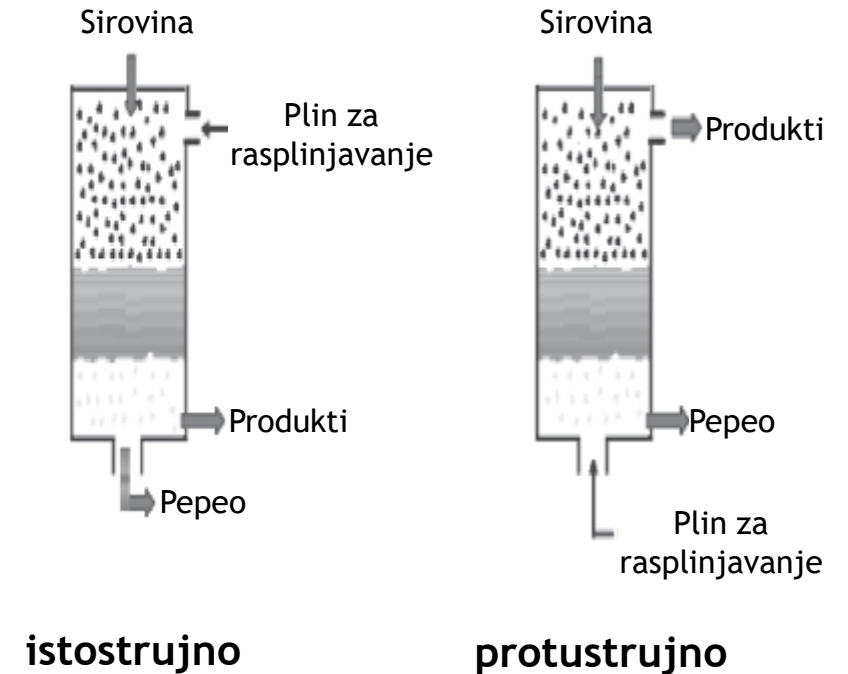
- Ugljikovodici za tipove benzina (frakcije sadrže C₅-C₁₂), dizelska goriva (C₁₂-C₂₂), lubrikante (C₂₂ i viši)

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

1) Rasplinjavanje

- Nastaje i niz sporednih drugih reakcija koje stvaraju CO_2 , CH_4 , katran, HCl , ovisno o tipu korištene plastike
- Reaktori mogu biti sa **fiksni slojem** goriva (otpadne plastike) i **fluidiziranim slojem**
- Reaktori s **fluidiziranim slojem** goriva mogu biti izvedeni u **istostrujnom** ili **protustrujnom** gibanju plina za rasplinjavanje
- Kod **istostrujnom** gibanja nastaje manje katrana
- Kod **protustrujnog** gibanja reaktor je jednostavnije izvedbe, izvrstan je prijenos izmjene topline, niske su izlazne temperature i visoko iskorištenje toplinske energije



Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

1) Rasplinjavanje

- Reaktori s **fluidiziranim slojem**
- Rasplinjavanje goriva u sloju malih čestica, uobičajeno pijeska
- Sloj se uz pomoć plina za rasplinjavanje ponaša poput fluida
- U ovoj izvedbi reaktora moguće je postići veći protok, poboljšani prijenos mase i topline, veće vrijeme zadržavanja i veću kaloričnu vrijednost dobivenog plina

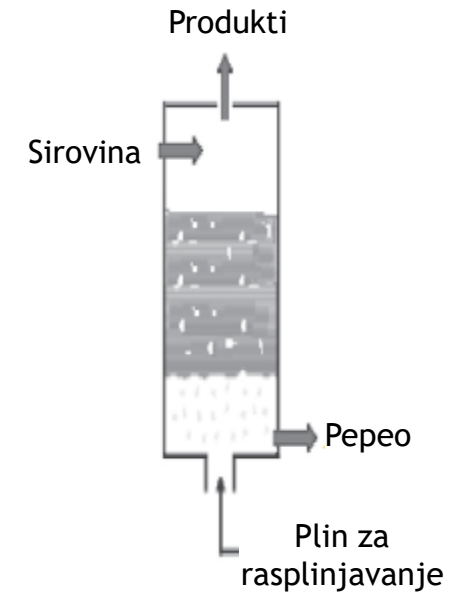
- **Parametri koji utječu na sastav sintetskog plina:**

a) Ekvivalentni omjer

- omjer stvarne količine kisika prema gorivu u odnosu na stehiometrijski omjer
- ne smije biti previsok jer u tom slučaju nastaje sintetski plin s niskom koncentracijom CO i H₂

b) Temperatura

- više temperature poboljšavaju efikasnost procesa, nastaje više plina, smanjuje se udio CH₄, težih ugljikovodika i katrana



Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

1) Rasplinjavanje

- Parametri koji utječu na sastav sintetskog plina:

c) Plin za rasplinjavanje

- Moguće je koristiti zrak, vodenu paru, kisik, CO₂ ili kombinaciju ovih plinova
- Najčešće se koristi zrak jer je najjeftiniji, ali N₂ u zraku ima efekt razrjeđenja sintetskog plina
- Vodena para povećava udio CO i H₂ dok CO₂ kao plin za rasplinjavanje stvara sintetski plin s povećanim udjelom CO

Plin za rasplinjavanje	Prednosti	Ograničenja	Produkt
Zrak	Jednostavnost i niski troškovi	Razrijeđeni sintetski plin, mogućnost formiranja NO _x	Značajne količine N ₂ u sintetskom plinu
Kisik	Čišći sintetski plin, poboljšane reakcije izgaranja	Generiranje čistog O ₂ je skup i energetski intenzivan proces	Smanjeni udio N ₂
Vodena para	Čišći sintetski plin veće ogrjevnosti	Zahtijeva parni generator, energetski intenzivan proces	Sintetski plin s većom koncentracijom H ₂ i CO
CO ₂	Direktna konverzija stakleničkog plina, lakše podešavanje H ₂ /CO omjera	Zahtijeva vanjsko grijanje i katalitičko uklanjanje katrana	Sintetski plin bogat s CO

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

1) Rasplinjavanje

- Parametri koji utječu na sastav sintetskog plina:

d) Sirovina

- PET je bogat s kisikom i nastaje plin s više CO, PE i PP potiču nastajanje više H₂
- Prisutnost PVC-a zahtijeva pročišćavanje nastalog HCl

Sirovina	Temperatura (°C)	Plin za rasplinjavanje	Sastav nastalog plina
Mješavina PVC, PE, PMMA, PET, PS i PP	700-900	Zrak	H ₂ : 24,8 % - 28,0 % CO: 13,8 % - 18,4 % CO ₂ : 2,7 % - 5,2 % CH ₄ : 3,8 % - 10,3 % N ₂ : 45,6 % - 47,1 %
PE	800-900	Vodena para	H ₂ : 58,0 % - 60,3 % CO: 23,0 % - 28,2 % CO ₂ : 1,4 % - 2,5 % CH ₄ : 5,5 % - 7,2 %

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

1) Rasplinjavanje

- Glavni problem kod rasplinjavanja je **nastanak katrana** - po sastavu su smjesa poliaromata, više ga nastaje uz rasplinjavanje vodenom parom
- Negativno utječe na fluidizaciju čestica u reaktoru, blokira slobodno kretanje plina za rasplinjavanje te zahtijeva skupo čišćenje opreme i nastalog plina
- Moguće ga je **uklanjati fizički ili kemijski**
- Fizički se uklanjaju **skruberima, ciklonima i filterima**, kemijski **toplinskim i katalitičkim kreiranjem**
- Moguće je uklanjanje provoditi već u samom reaktoru ili posebnoj jedinici poslije reaktora
- U fluidizirani sloj se kao aditivi za uklanjanje katrana dodaju dolomit, aktivni ugljen, silika, pijesak i katalizatori na bazi Ni
- Dolomit može uklanjati i HCl (iz PVC-a) iz plina
- HCl reagira s CaO i MgO iz dolomita i nastaju soli CaCl_2 i MgCl_2

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

2) Piroliza

- Kemijska razgradnja polimera inducirana toplinom **bez prisustva kisika**
- Produkt je većinom **mješavina ulja slična sirovoj nafti** (~ 40-55 %), može se dalje prerađivati u goriva
- Pročišćena pirolitička ulja mogu se umješavati s benzinom ili dizelom
- Nastaju i **manje količine plina** (vodik, metan, propan, etan, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid) (~ 10 %) i kruti karbonizirani ostatak (~ 45 %)
- Sastav ovisi o tipu plastike ili gume koja se pirolizira i procesnim parametrima (temperatura, vrijeme zadržavanja, brzina zagrijavanja, tlak i katalizator)

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

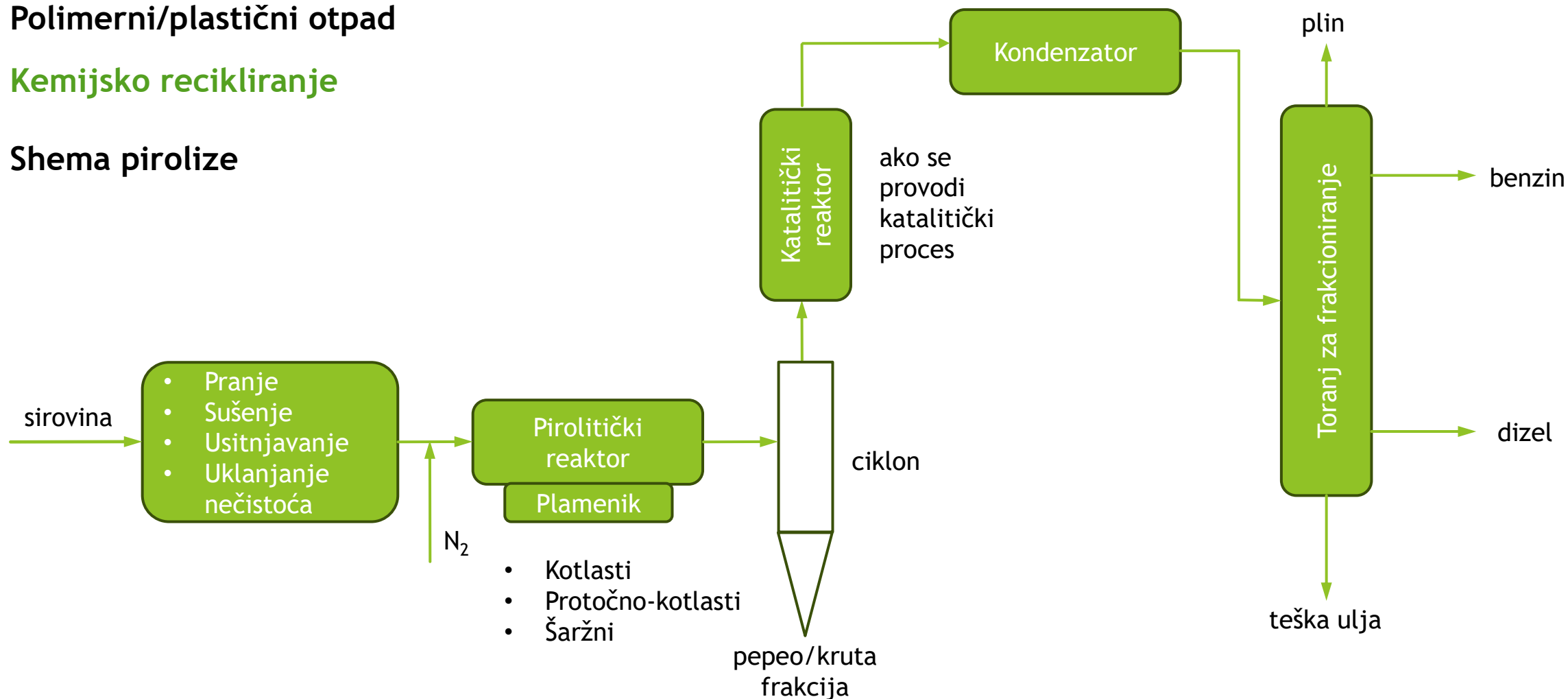
2) Piroliza

- Tri tipa pirolize: **spora**, **brza** i **trenutačna** (eng. *flash*)
- **Spora** piroliza ima niže temperature (300 - 700 °C), i spore brzine zagrijavanja (< 1 °C/s)
- Nastaje više karboniziranih ostataka i katrana
- Bolja je kontrola prijenosa topline, lakše se kontrolira željena vrsta pirolitičkog ulja
- Moguće je dobiti ulje niže viskoznosti, većeg oktanskog broja i veće kalorične vrijednosti
- **Brza** piroliza ima više temperature (400 - 800 °C) i veće brzine zagrijavanja (10 - 100 °C/s)
- Brža razgradnja polimera te nastaju kraći lanci ugljikovodika zbog čega nastaje manje čvrstih ostataka i ulje, i više plinskih komponenti
- **Trenutačna** (superfast/ultra-fast/flash) piroliza ima najviše temperature (900 - 1300 °C) i brzine zagrijavanja preko 1000 °C/s
- Nastaje više plinovitih komponenti i pirolitičko ulje s manje vode, ali s više drugih nečistoća (dušik, teški metali iz katalizatora) što iziskuje dodatno pročišćavanje i više troškove

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

Schema pirolize



Najvažniji dio pirolize - Održavanje optimalne temperature u reaktoru

Viša temperatura pogoduje nastanku tekuće frakcije, ali previsoka uzrokuje ponovno smanjenje tekuće i povećanje plinovite frakcije

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

2) Piroliza

- Piroliza se može provoditi **sa i bez prisutnog katalizatora**
- **Bez katalizatora** su potrebne više temperature, a nastalo **pirolitičko ulje je niže kvalitete**, nižeg oktanskog broja i sadrži više nečistoća što ga čini **neprikladnim za upotrebu kao gorivo**
- **Prednost se daje pirolizi uz katalizatore**
- Uz katalizatore nastaje više plinovite frakcije, ali je **dobiveno ulje više kvalitete** s manje nečistoća, a potrebna je **niža temperatura** što proces čini **manje energetski intenzivnim**
- Koriste se većinom heterogeni katalizatori što omogućuje lakše odvajanje od tekuće frakcije
- Kao katalizatori se koriste **zeoliti, metalni oksidi i FCC (*fluid catalytic cracking*) katalizatori**

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

2) Piroliza

- **Pirolitičko ulje**
 - **Glavni produkt pirolize** plastike
 - Sirovo pirolitičko ulje kompleksna mješavina 300-400 tvari, može sadržavati tragove alkalijских metala, olova, bakra, i halogena, **nužno ga je pročistiti** prije upotrebe
 - Ulje od **PET-a** i **PVC-a** ima nižu energetsку vrijednost (<30 MJ/kg) zbog benzojeve kiseline u strukturi PET-a i klora u strukturi PVC-a i **nije preporučljivo koristiti te polimere** za pirolizu
 - I nakon pročišćavanja nije prikladno da se koristi kao čisto gorivo te se zato umješava u konvencionalna goriva, uobičajeno do 20 %

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

2) Piroliza

Usporedba dizela i težih frakcija ulja

	Dizel	HDPE	PS	PP
Gustoća (g/cm ³)	0,82-0,85	0,83	0,98	0,83
Viskoznost (mm ² /s)	2,0-4,5	3,2	4,1	2,9
Ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	42-46	43,5	41,1	44,5
Sadržaj H ₂ O (mas %)	Maks 0,02	0,075	0,049	0,012
Plamište (°C)	Min 61,5	84	85	78
Sadržaj S (mg/kg)	Max 10	36,5	22,5	9,3

Usporedba benzina i lakših frakcija ulja

	Benzin	HDPE	PS	PP
Gustoća (g/cm ³)	0,7-0,8	0,77	0,90	0,79
Viskoznost (mm ² /s)	0,5-0,75	0,69	0,73	0,64
Ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	44-46	43,8	41,8	42,9
Sadržaj H ₂ O (mas %)	0	0,048	0,065	0,026
Plamište (°C)	-45	<20	<20	<20
Sadržaj S (mg/kg)	Max 50	36,3	4,1	5,5

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

2) Piroliza

Kompanija	Država	Ulazna sirovina	Glavni proizvodi
Agilyx	SAD	• Miješana plastika • Polistiren	• Sintetska nafta • Stiren
BASF	Njemačka	Miješana plastika	Sintetska nafta
Recycling Technologies	UK	• Miješana plastika • Polistiren	• Sintetska nafta, vosak • Stiren
GreenMantra Technologies	Kanada	• Miješana plastika • Polistiren	• Voskovi, aditivi • Stiren
Pyrowave	Kanada	Polistiren	Stiren
Enval	UK	Laminatna ambalaža aluminij-plastika	Sintetska nafta, aluminij
New Hope Energy	SAD	Miješana plastika	Sintetska nafta
OMV	Austrija	Miješana plastika	Sintetska nafta
Indaver NV	Belgija	• Poliolefini • Polistiren	• Voskovi • Stiren
Dyneon	Njemačka	Politetrafluoroetilen	Tetrafluoroetilen

Polimerni/plastični odpad

Kemijsko recikliranje

2) Piroliza

Photo: Plastics are part and parcel of the global climate crisis (cropped, courtesy of US Department of Energy).

Pyrolysis Is The Latest Climate-Killing Plastics Scam From ExxonMobil

5 months ago · Steve Hanley · 39 Comments

Sign up for [daily news updates from CleanTechnica](#) on email. Or [follow us on Google News!](#)

At *CleanTechnica*, we focus a lot on the emissions from burning fossil fuels, especially from the transportation sector. While they are substantial, oil and methane are also the basis for another industry that causes irreparable harm to the environment — plastics. Fossil

Most Of The Old Plastic That Goes Into Pyrolysis Doesn't Actually Become New Plastic

The Plastic That Comes Out Of Pyrolysis Contains Very Little Recycled Material

The Industry Uses Mathematical Acrobatics To Make Pyrolysis Look Like A Success

<https://cleantechnica.com/2024/06/20/pyrolysis-is-the-latest-climate-killing-plastics-scam-from-exxonmobil/>

The Fraud of Plastic Recycling

How Big Oil and the plastics industry deceived the public for decades and caused the plastic waste crisis

<https://climateintegrity.org/projects/plastics-fraud>

New report blasts the limitations of pyrolysis technology, dubbed "miracle" by industry

Published
26 OCT 2023

share: [f](#) [t](#) [in](#) [v](#)



<https://zerowasteurope.eu/press-release/new-report-blasts-the-limitations-of-pyrolysis-technology-dubbed-miracle-by-industry/>

Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

3) Ostali postupci kemijskog recikliranja

- **Hidrogenacija**
 - **Zagrijavanja polimera pod tlakom u prisutnosti vodika**
 - Nastajanje visoko zasićenih krajnjih produkata, mogu se koristiti bez daljnje prerade, istovremeno se uklanjaju heteroatomi (N, Cl, S) u obliku hlapivih frakcija
 - Nedostatci su **skupo dobivanje vodika i uvjeti provedbe** (visoki tlak i temperatura)
- **Kemoliza (solvoliza) - hidroliza**, sve vrste kemolize se koriste se za **recikliranje PET-a**
 - Kemijsko recikliranja PET-a do monomera (**etilen-glikol i tereftalna kiselina**)
 - Može biti uz upotrebu kiselina, lužina ili vode
 - Kiselinska se provodi iz sumpornu, nitratnu ili fosfornu kiselinu pri 70-100 °C
 - Lužnata je uz KOH na 120-200 °C
 - Vodena je uz pregrijanu paru u autoklavima na 200-300 °C i tlaku od 4 MPa
 - Hidroliza nema visoku primjenu zbog visokih troškova, dugog trajanja reakcija i visokih temperatura

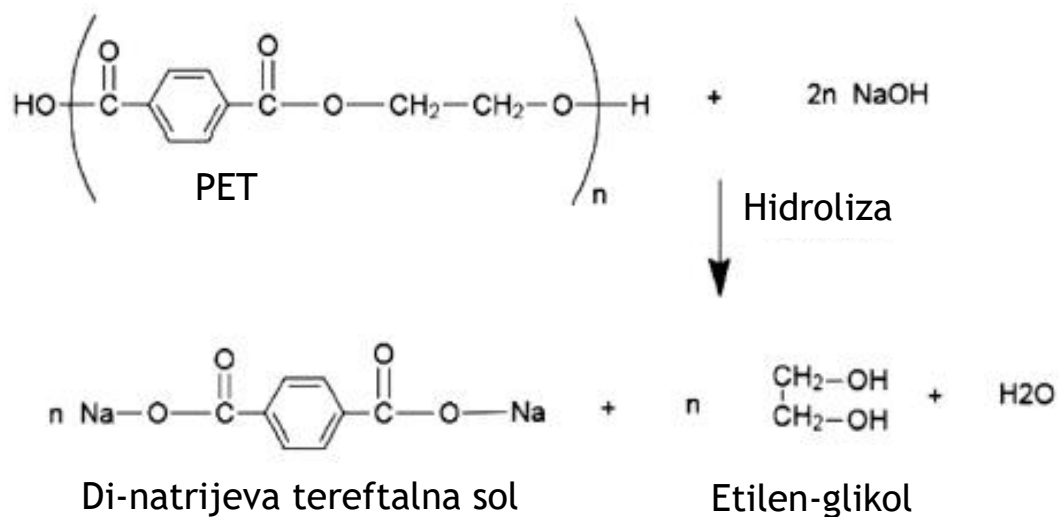
Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

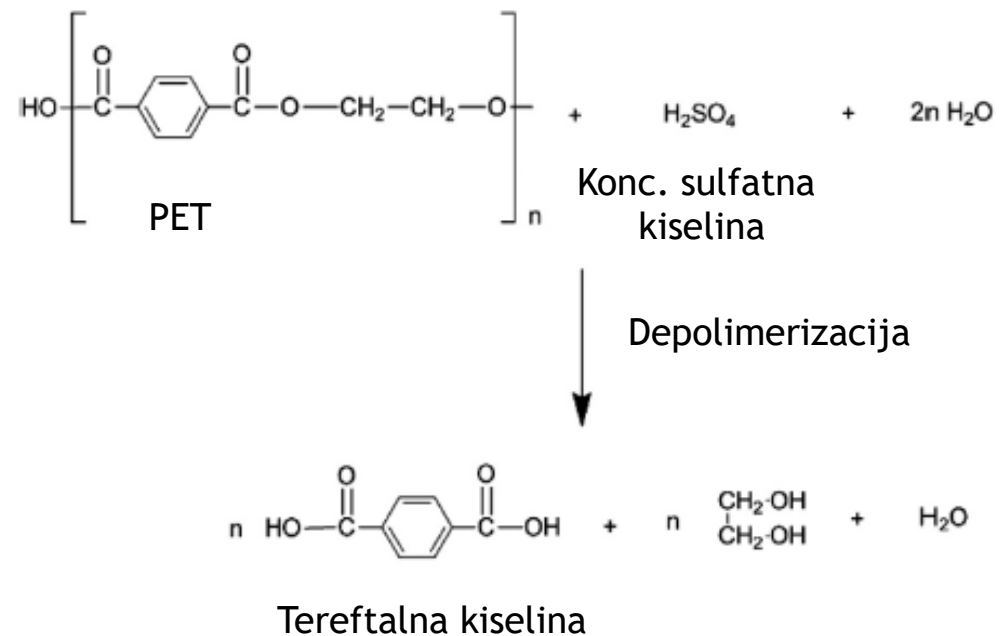
3) Ostali postupci kemijskog recikliranja

- Kemoliza (solvoliza) - hidroliza

alkalna



kiselinska

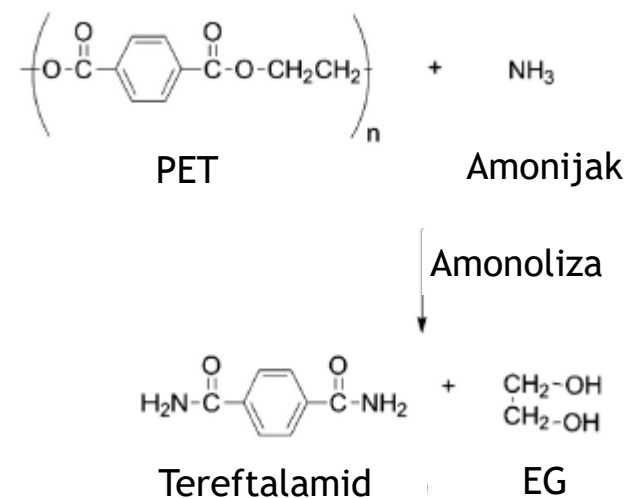
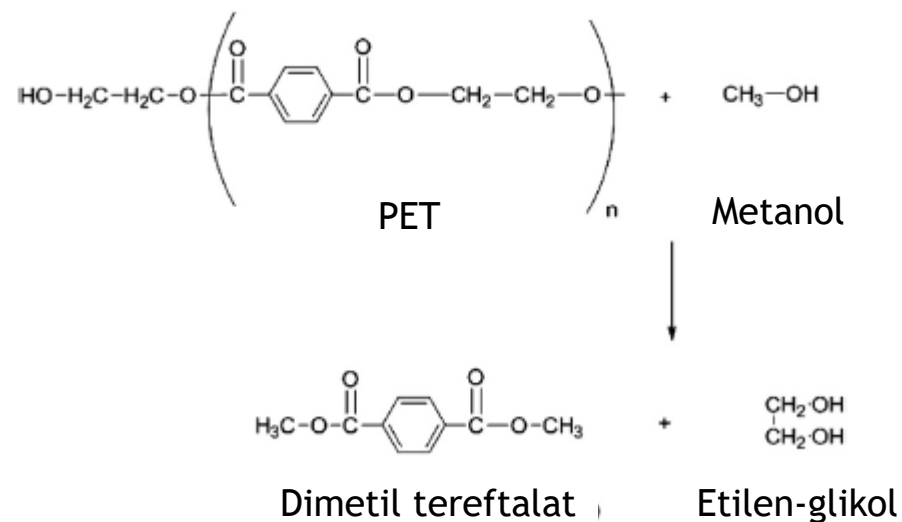


Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

3) Ostali postupci kemijskog recikliranja

- **Metanoliza**
 - Slično hidrolizi, ali se koristi metanol kao otapalo
 - Dobivaju se monomeri etilen-glikol i dimetil tereftalat
 - Temperatura 180-280 °C, tlak 2 do 4 MPa
- **Amonoliza**
 - „Zeleniji” postupak, koristi se amonijak u reakciji s PET-om
 - Temperatura 120-180 °C, tlak 2 MPa, čistoća produkata 99%



Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

3) Ostali postupci kemijskog recikliranja

- **Glikoliza**
 - Ima **veću komercijalnu upotrebu** nego hidroliza i metanoliza
 - Razgradnja PET-a uz **prisutnost glikola** (etilen-glikol, dietilen-glikol, propilen-glikol i dipropilen-glikol) i katalizatora
 - Kao katalizatori koriste se **metalni acetati** (ZnAc, MnAc), zeoliti i ionske kapljevine
 - Za poboljšanje efikasnosti postoji nekoliko načina: dodatak drugog otapala (ksilen), reakcija pri superkritičnim uvjetima etilen-glikola (450 °C, 15 MPa) ili uz pomoć mikrovalova
 - Na ovaj način se reakcija skraćuje s 8 h na 30-ak min
 - **Glavni proizvod je bis(2-hidroksietil)-tereftalat (BHET)** i drugi oligomeri PET-a (PET glikolizati)
 - Koriste se za proizvodnju poliuretanskih spužvi, hidrofobnih boja i različitih premaznih sredstava (akrilne boje), ali je moguće ponovo sintetizirati i PET uz dodatak dimetil-tereftalata ili tereftalne kiseline

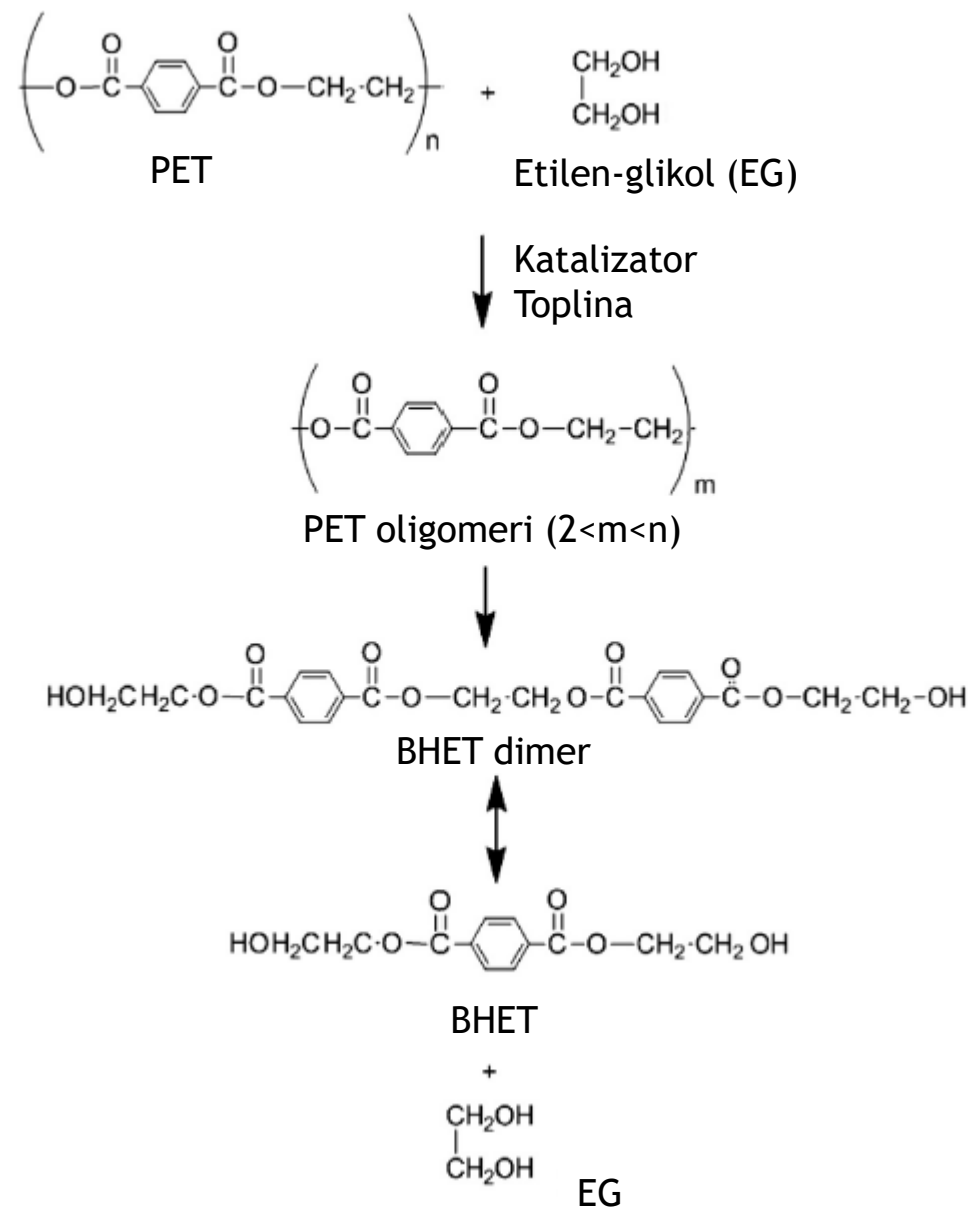
Polimerni/plastični otpad

Kemijsko recikliranje

3) Ostali postupci kemijskog recikliranja

- Glikoliza

1. Karbonilni ugljik iz esterske grupe u polimeru reagira sa slobodnim elektronskim parom prisutnim u EG
2. Hidroksietil grupa iz EG se veže s karbonilnim ugljikom što uzrokuje razbijanje dugog lanca PET-a u kraće oligomere i u konačnici nastaje BHET



Polimerni/plastični otpad

ENERGETSKI OPORAVAK

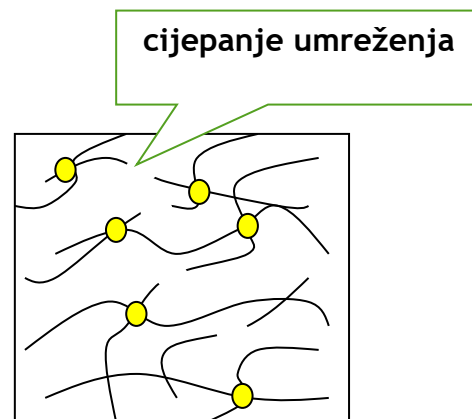
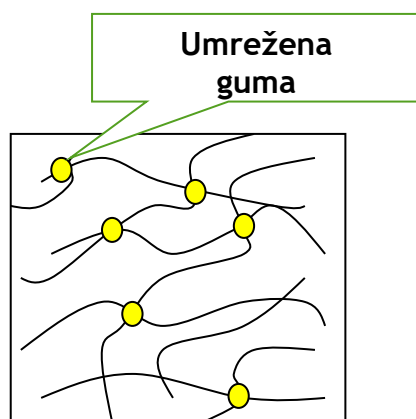
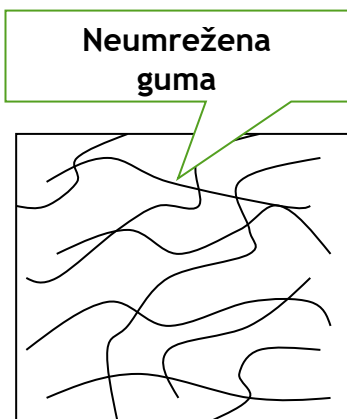
- Proces u kojem se spaljuje plastični otpad i **oslobađa se toplina**
- Spaljivanje se odvija na **visokim temperaturama ($>850\text{ }^{\circ}\text{C}$)**, dobivena para se koristi za **grijanje** ili **proizvodnju električne energije**
- **Kontrolirani uvjeti spaljivanja minimiziraju nastanak toksičnih plinova** (Cl_2 , H_2S , NO , NO_2 , ...), nekontroliranim spaljivanjem na nižim temperaturama se oslobađaju dodatni toksični plinovi poput dioksina i furana
- Plastični otpad ima visoku ogrjevnu vrijednost

Gorivo	ΔH (MJ/kg)
Metan	50-55
Benzin	44-46
Dizel	42-46
Nafta	42-47
Ugljen	20-25
Drvo	16
Polietilen	46
Miješana plastika	30-40

Polimerni otpad

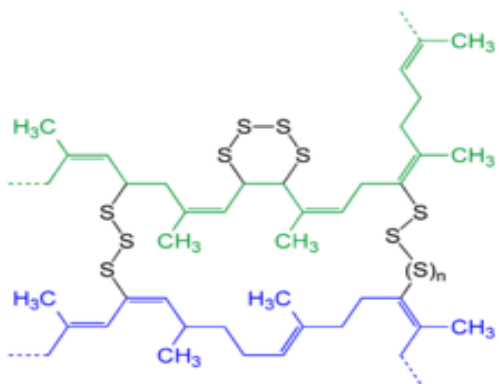
GUMENI OTPAD

- Umreženi polimerni lanci
- Recikliranje gume je zahtjevan i kompleksan proces zbog umreženja
- **Vulkanizacija** ili umreženje je proces u kojem se **polimerni lanci kemijski povezuju**, zato se **guma ne može otapati niti taliti** (mehanički reciklirati poput termoplasta)
- Kako bi se reciklirala posebno je provesti **devulkanizaciju**, tj. cijepanje umreženja (kemijsko recikliranje) za dobivanje nove sirovine



Polimerni otpad

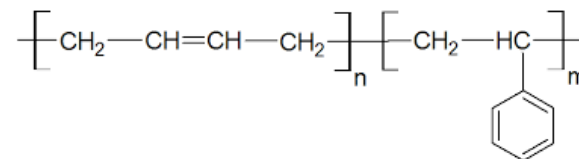
Gumeni otpad



Dva polimerna lanca (plavi i zeleni) **su umreženi** sumporom nakon procesa vulkanizacije gume



- Gumeni otpad na odlagalištu može postati opasan u slučaju zapaljenja
- Jako onečišćenje zraka - bezen, toluene, klorirani spojevi,...



Stiren butadien guma (SBR)

Upotreba gumenih materijala

- gume
 - automobili
 - autobusi
 - kamioni
 - motori
 - zrakoplovi
- gumena crijeva
- obuća
- električni kablovi
- sportska oprema
- gumenjaci

Polimerni otpad

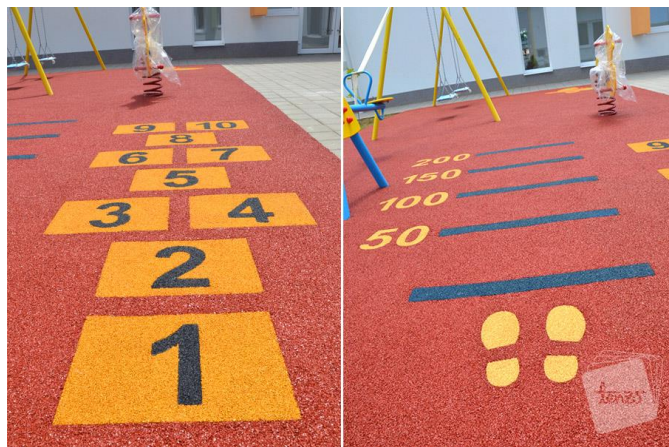
Gumeni otpad

- Kako bi se izbjeglo kompleksno kemijsko recikliranje (devulkanizacija) koristi se proces **mehaničkog recikliranja (ali ne pretaljivanjem u ekstruderu!)**
- Mehaničko recikliranje se provodi višestrukim ciklusima usitnjavanja i separacije gume
- U drobilici se guma prvo usitnjava na veličinu **50x50 mm**
- Nakon toga se **odvaja guma od tekstilnih vlakana** (u slučaju auto/kamionskih guma)
- Slijedi drugo **usitnjavanje** na veličinu **25x25 mm**
- **Magnetom se uklanja 90-95 % čelika**
- Dalje se **usitnjava na veličinu 6 mm**
- Ponovo se **magnetom uklanja čelik**, a preostala **tekstilna vlakna** se **uklanjanju ciklonima**
- Guma se konačno **melje na veličinu 1,7 mm**

Polimerni otpad

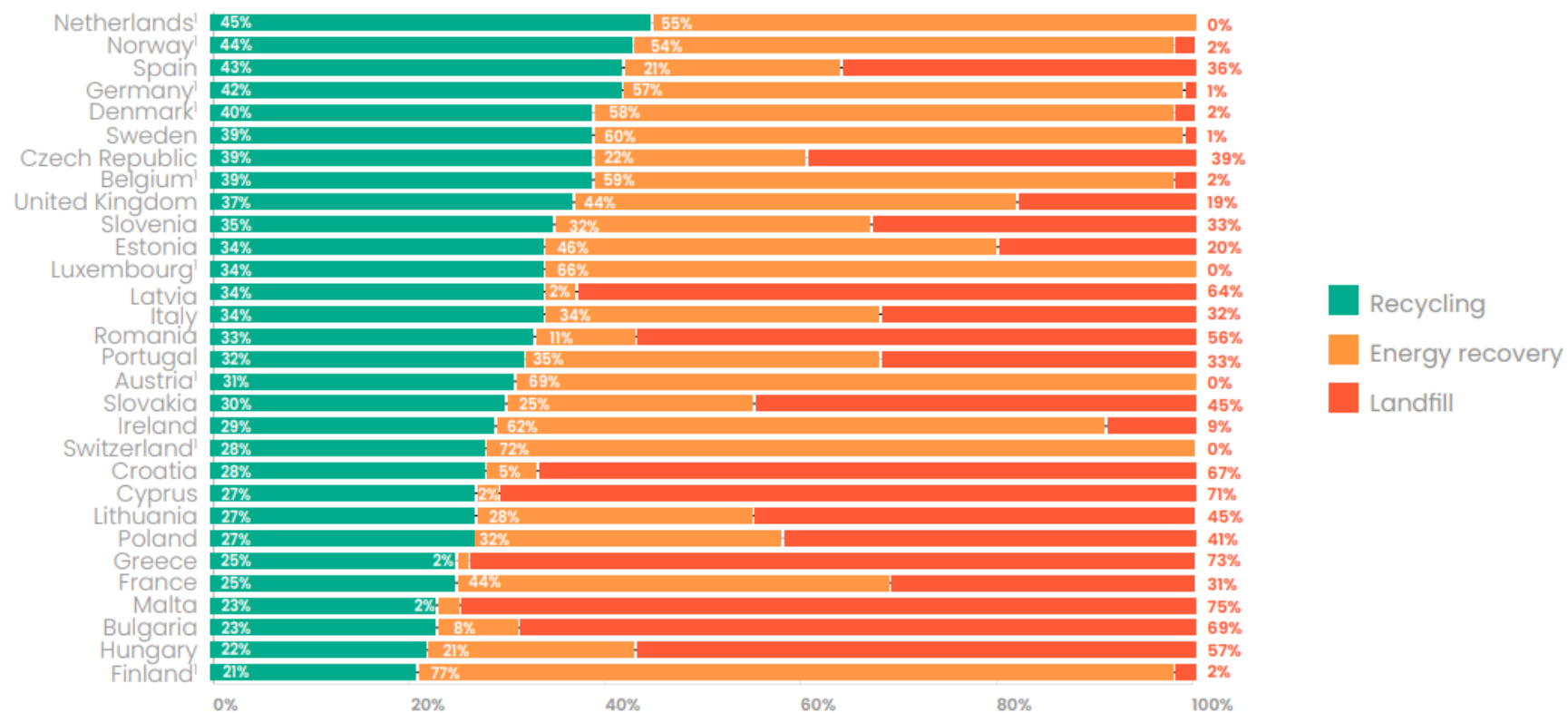
Gumeni otpad

- Na ovaj način se dobivaju **gumene čestice (1,7 mm)** čistoće **98-99%**, vlakna i čelik su uklonjeni
- Konačni produkti su čelik, tekstil i gumeni prah
- **Gumeni prah se koristi kao punilo:**
 - u asfaltu - do 60 %
 - u gumenim proizvodima - do 30 %
 - u automobilskim gumama - do 1,5 %
 - s vezivom (uretanske ili epoksi smole) za različite proizvode: **podloge na dječjim igralištima, atletske staze, protuklizne podloge oko bazena**



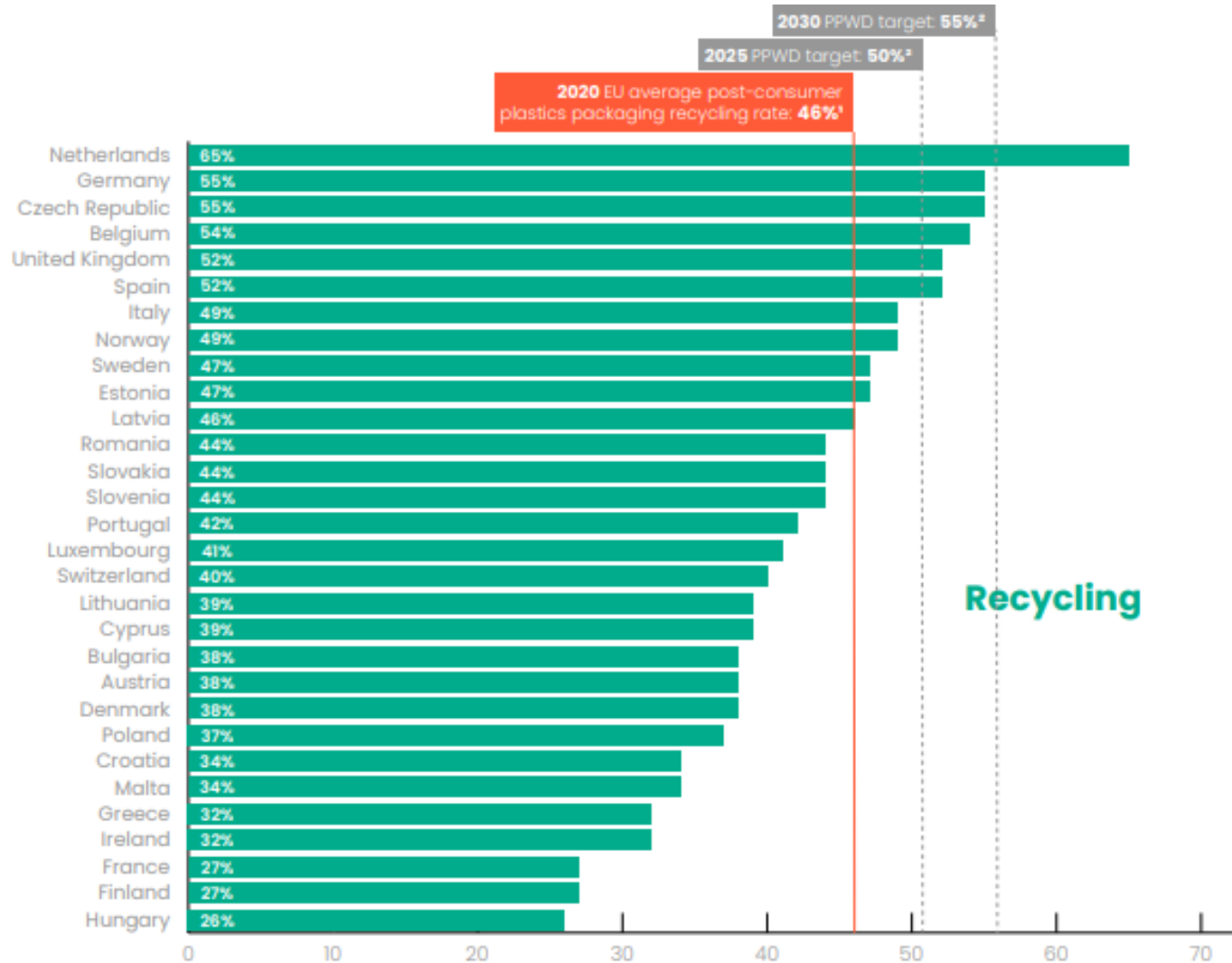
Zbrinjavanje plastičnog otpada

- Zbrinjavanje plastičnog otpada u EU27+3 (NO/CH/UK) u 2020.



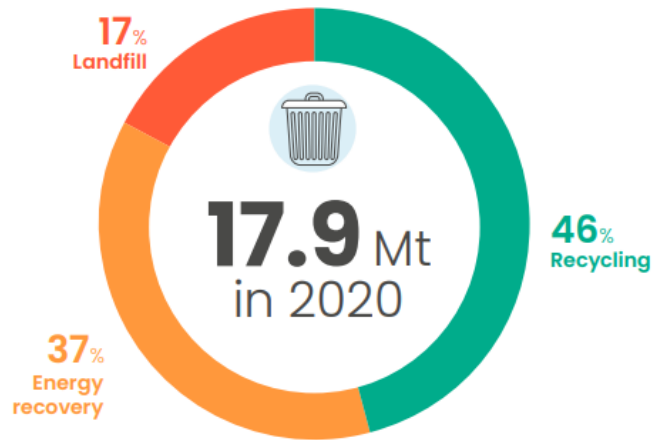
Zbrinjavanje plastične ambalaže

- Zbrinjavanje plastičnog ambalažnog otpada u EU27+3 (NO/CH/UK) u 2020.



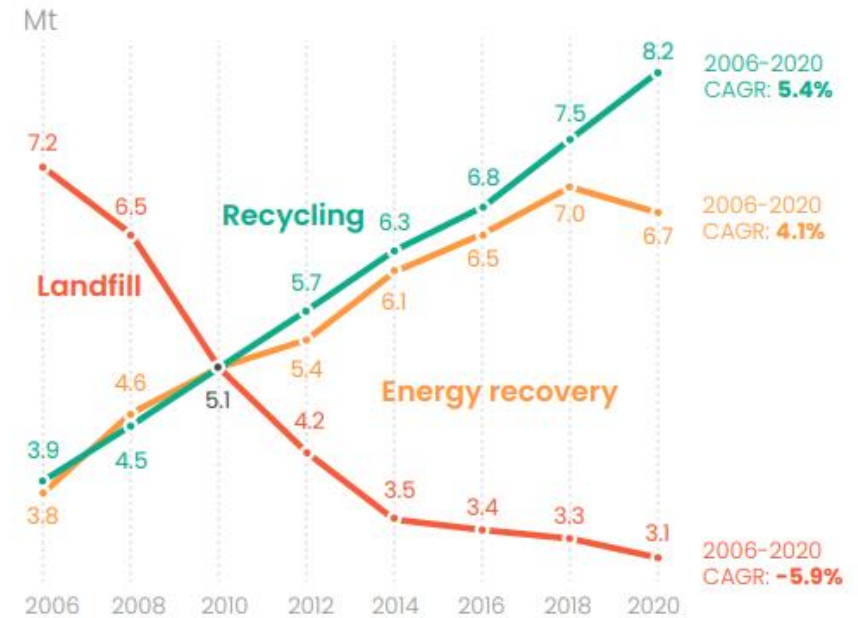
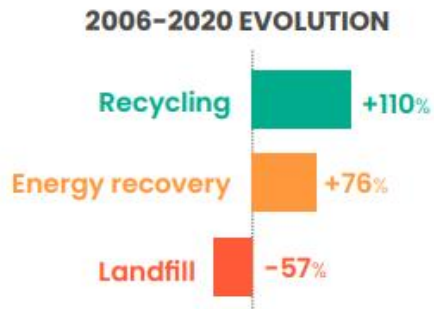
Zbrinjavanje plastične ambalaže

- Zbrinjavanje plastičnog ambalažnog otpada u EU27+3 (NO/CH/UK) u 2020.



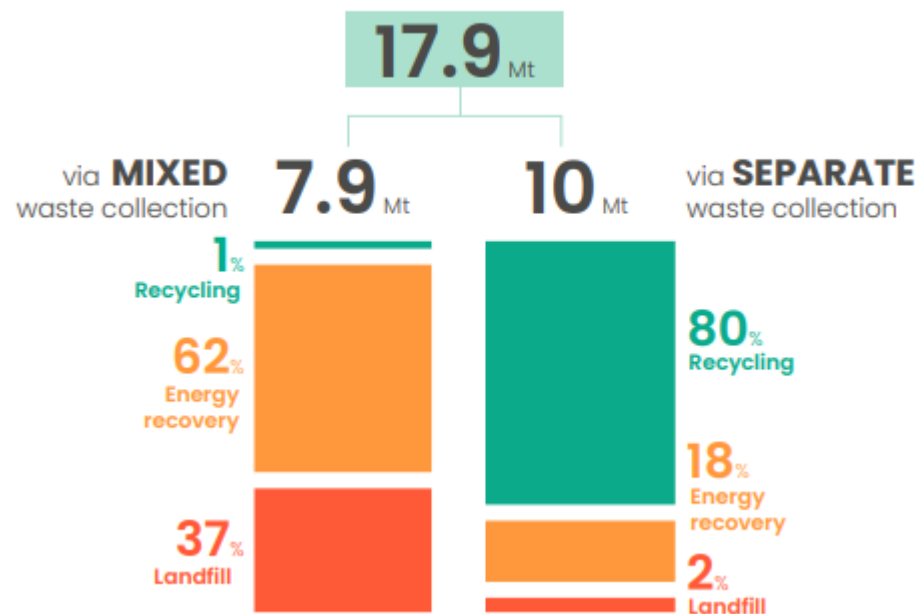
Rast stope recikliranja s 42 % u 2018. na 46 % u 2020.

The 2006-2020 plastics packaging waste recycling evolution in the EU27+3 showed a Compound Annual Growth Rate of 5.4%.



Zbrinjavanje plastične ambalaže

- Zbrinjavanje plastičnog ambalažnog otpada u EU27+3 (NO/CH/UK) u 2020.



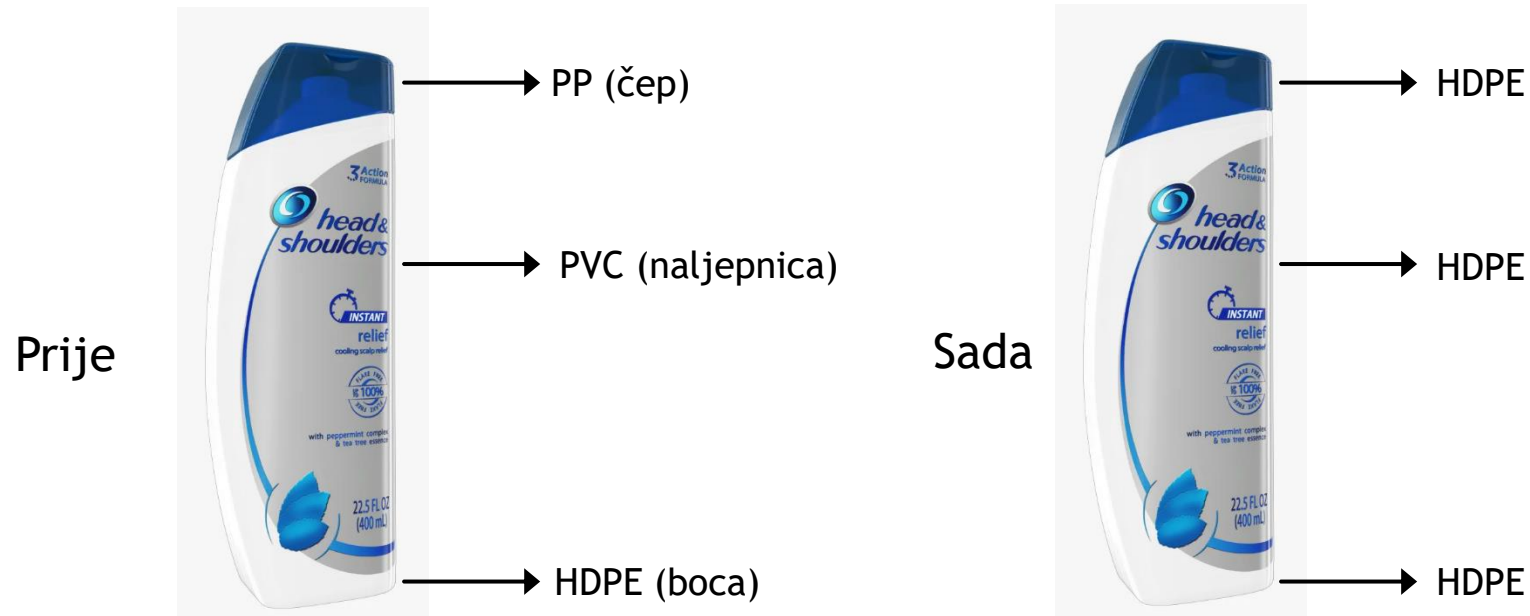
- Važnost odvojenog prikupljanja otpada
- 80x veća stopa recikliranja kod odvojenog prikupljanja otpada

Strategija EU za plastičnu ambalažu

- Cilj EU koji bi sve države članice trebale ostvariti do 31. prosinca 2025. godine - najmanje 65 % mase ukupnog ambalažnog otpada mora biti reciklirano
- Ciljevi recikliranja po materijalima:
 - 50 % plastike
 - 25 % drveta
 - 70 % željeznih metala
 - 50 % aluminijske
 - 70 % stakla
 - 75 % papira i kartona
- Do 31. prosinca 2030. najmanje 70 % mase ukupnog ambalažnog otpada mora biti reciklirano
 - 55 % plastike
 - 30 % drveta
 - 80 % željeznih metala
 - 60 % aluminijske
 - 75 % stakla
 - 85 % papira i kartona

Strategija EU za plastičnu ambalažu

- EU smjernice za smanjenje ambalažnog plastičnog otpada
 - 3R princip (**R**educe, **R**euse, **R**ecycle)
 - smanjiti nastajanje otpada smanjenjem veličine ambalaže (Reduce)
 - promicati punjivu ambalažu (Reuse)
 - cilj za 2025. je da se 50 %, a 2030. 55 % plastične ambalaže reciklira
 - do 2030. sva ambalaža mora biti reciklabilna na ekonomski izvediv način
 - obavezni udio 25 % reciklirane plastike do 2025. i 30 % do 2030. u plastičnoj ambalaži
 - uvođenje obaveznog sustava povratne naknade za plastične boce i Al limenke



Zbrinjavanje plastičnog otpada

- Na svjetskoj razini se uspješno reciklira svega 10-15 % plastike!
- Troškovi razdvajanja su visoki, a proizvodnja svježih plastike je jednostavna i jeftina



može izdržati više temp.



dojam kvalitete



100 % reciklabilno



od prirodnih materijala



manje propusno





skupo za transport



teško



puno energije za dobivanje



opasno kad se razbije

Staklo



može se ispirati u robu



više propusna



nije jednako lako za reciklirati



manji temp. raspon





pogodna za djecu



lagana



jeftina za transport



jeftina za proizvodnju



široka svojstva i oblici

Plastika