



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

ISBN: 978-953-6470-74-7

GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM

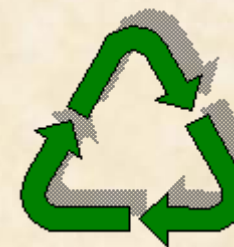
ZLATA HRNJAK-MURGIĆ



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

ZLATA HRNJAK-MURGIĆ

G O S P O D A R E N J E
P O L I M E R N I M
O T P A D O M



ZAGREB 2016

**UDŽBENICI SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
MANUALIA UNIVERSITATIS STUDIORUM ZAGRABIENSIS**



Copyright © 2016.
Sva prava pridržana

Nakladnik

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Autor

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Recenzenti

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Doc. dr. sc. Anita Ptiček Siročić

Slike priredila

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Senat Sveučilišta u Zagrebu na temelju članka 13. i 14. Pravilnika o sveučilišnoj nastavnoj literaturi Sveučilišta u Zagrebu i članka 21. Statuta Sveučilišta u Zagrebu, sukladno članku 58. Zakona o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju, na sjednici održanoj 11. listopada 2016. odobrio je rukopisu pod nazivom GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM naziv sveučilišni priručnik (Manualia Universitatis studiorum Zagrabienensis).

Klasa: 032-01/15-01/73

Urbroj: 380-061/252-16-4

Sveučilišni priručnik GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM izdan je u elektroničkom obliku pod ISBN: 978-953-6470-74-7

Zlata Hrnjak-Murđić

GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM

Zagreb, 2016.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. ZAŠTITA OKOLIŠA	1
2.1. EKOLOGIJA	1
2.2. OKOLIŠ.....	2
2.3. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA.....	2
2.3.1. Onečišćenje voda.....	3
2.3.2. Onečišćenje zraka.....	3
2.3.3. Onečišćenje tla	5
2.4. OTPAD.....	8
2.4.1. Vrste otpada	8
2.4.2. Otpad prema konzistenciji	8
2.5. OTPAD PREMA SASTAVU I VRSTI MATERIJALA.....	11
2.5.1. Metalni otpad	11
2.5.2. Opasni otpad	12
2.5.3. Ambalažni otpad.....	13
2.5.4. E-otpad.....	15
2.5.5. Biološki otpad.....	16
3. CJELOVIT SUSTAV GOSPODARENJA OTPADOM	17
3.1. DEFINIRANJE CJELOVITOG SUSTAVA GOSPODARENJA OTPADOM.....	17
3.1.1. Sustav prikupljanja otpadne ambalaže.....	18
3.2. ODRŽIVI RAZVOJ.....	20
3.3. SUDIONICI U GOSPODARENJU OTPADOM.....	26
3.4. LEGISLATIVA NA PODRUČJU GOSPODARENJA OTPADOM.....	28
4. NAČELA I POLITIKA ZAŠTITE OKOLIŠA	30
4.1. ZADAĆA I CILJEVI POLITIKE ZAŠTITE OKOLIŠA.....	30
4.2. IDEJA ODRŽIVOG RAZVOJA.....	30
4.3. STANJE ZAKONODAVSTVA U REPUBLICI HRVATSKOJ	32
5. UVOD U POLIMERNU KEMIJU	34
5.1. SINTETSKI POLIMERI.....	35
5.2. SINTEZA POLIMERA.....	38
5.1.1. Adicijska polimerizacija.....	38
5.1.1. Kondenzacijska polimerizacija	40
5.3. NOMENKLATURA POLIMERA.....	42
5.4. MOLEKULSKE MASE.....	43
5.4.1. Raspodjela relativnih molekulskih masa.....	45
5.5. OSNOVNA OBILJEŽJA POLIMERA.....	48
5.5.1. Svojstva polimera.....	52

5.5.2.	Degradacija polimera.....	53
5.6.	POLIMERNE MJEŠAVINE	55
5.7.	PRERADA POLIMERA.....	56
5.7.1.	Prerada poliplasta.....	56
5.7.2.	Prerada kaučuka /gume.....	57
6.	POLIMERNI OTPAD	60
6.1.	IZVORI POLIMERNOG OTPADA	60
6.2.	UDIO POLIMERNIH MATERIJALA U OTPADU	62
7.	GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM	70
7.1.	PREDOBRADA PLASTIKE ZA RECIKLIRANJE	71
7.1.1.	Prikupljanje i razdvajanje	71
7.1.2.	Postupak pranja	74
7.1.3.	Postupak usitnjavanja.....	75
7.2.	RECIKLIRANJE POLIMERNOG OTPADA	78
7.2.1.	Materijalni oporavak (Mehaničko recikliranje).....	78
7.2.2.	Kemijski oporavak (Kemijsko recikliranje).....	81
7.2.3.	Energijski oporavak (Energetsko recikliranje).....	86
7.2.4.	Oporavak u otopini.....	95
7.2.5.	Biorazgradnja plastike	96
7.2.6.	Spaljivanje polimernog otpada.....	96
7.2.7.	Odlaganje.....	97
8.	RECIKLIRANJE PLASTIKE I GUME.....	98
8.1.	RECIKLIRANJE POLI(ETILEN-TEREFTALATA).....	98
8.2.	RECIKLIRANJE POLIETILENA	104
8.3.	RECIKLIRANJE GUME	108
9.	LITERATURA	114
	POPIS VAŽNIJIH IZRIČAJA ISO 14001.....	115



1. UVOD

Razvitkom industrije i gospodarstva, pri proizvodnji i potrošnji materijalnih dobara sve se više povećavalo onečišćenje okoliša. To je nametnulo potrebu izgradnje novog pristupa gospodarenja otpadom.¹ Do sredine dvadesetog stoljeća prevladavalo je mišljenje da prirodni okoliš ima neizmjerne velike mogućnosti smanjenja onečišćenja i otpada te su iz tog razloga razvijene tehnologije kojima se onečišćenje razrjeđuje, odnosno otpad se širi na što veći prostor u okolišu. Grade se visoki dimnjaci, otpad se ispušta u more daleko od obale, a na kopnu se ispušta u velike rijeke. Takav se pristup temelji na pretpostavci da će u prirodi otpad biti razgrađen do bezopasnih tvari ili da će se koncentracija opasnih tvari smanjiti do razine koje nisu opasne za okoliš. Međutim, te se pretpostavke nisu ispunile, a pogoršani uvjeti u okolišu izravna su prijetnja ljudskom zdravlju.

2. ZAŠTITA OKOLIŠA

Zaštita okoliša podrazumijeva sve vrste djelovanja s ciljem zaštite prirode te rješavanje problema vezanih uz okoliš što podrazumijeva brigu o klimi, potrošnji prirodnih resursa, proizvodnji energije, iskorištavanju tla, vode i zraka kao i nadzor buke, zračenja i otpada. Sa stajališta okoliša povoljna je svaka tvar i proizvod koji u tijeku proizvodnje, upotrebe i konačnog odlaganja njezinog ostatka najmanje opterećuje, tj. stvara najmanje plinovitog tekućeg i čvrstog otpada te koja troši najmanje sirovina i energije. Takva analiza, koja uključuje i vrednuje sve faze životnog ciklusa proizvoda, od izvora sirovine, prerade sirovine, proizvodnje proizvoda do upotrebe, oporavka, odlaganja te izračuna utroška energije u svim fazama, naziva se *Analiza životnog ciklusa* (eng. Life Cycle Analysis, LCA). LCA za polimerne materijale često daje drukčiju sliku od one koja je uobičajena kod ljudi, odnosno daje prednost polimernim materijalima u odnosu na neke prirodne. No, LCA se sve češće rabi i za razumijevanje raznih mogućnosti gospodarenja otpadom, pri čemu treba uvijek voditi računa o svim vrstama otpada, a ne samo o čvrstom otpadu preostalom nakon upotrebe proizvoda. Takva procjena obuhvaća sve utjecaje na okoliš, procjenjuju se resursi, procesi proizvodnje, zatim različiti postupci oporavka otpada i procesi oporavka (različiti načini sakupljanja otpada za oporavak, transport i sl.). Izraz „zaštita okoliša“ (eng. environmental protection) obuhvaća stručno područje kojemu je zadaća očuvanje zdravog životnog okruženja; zaštita okoliša određuje granice raznih vrsta opterećenja, predlaže zakonske propise, uvodi preventivne i reparativne tehničke mjere za održanje potrebne kakvoće zraka, vode, tla i prehrambenih proizvoda, i utvrđuje pravila u ophodnji s raznim biotskim i abiotskim čimbenicima životne sredine. Unutar te koncepcije nalaze se, primjerice, mjere za smanjivanje buke, kontrola kakvoće prehrambenih proizvoda, nadzor nad gospodarenjem otpada, poticaj za primjenu štedljivih i naprednih tehnologija, upotreba obnovljivih izvora energije, provedba potrebnih mjera za ostvarenje trajno održivog razvitka.

2.1. EKOLOGIJA¹

Ekologija je znanost o međusobnim ovisnostima i utjecajima živih organizama i njihovog živog i neživog okoliša, ujedinjuje niz znanstvenih disciplina; biologiju, kemiju, matematiku, fiziku, građevinarstvo, strojarstvo, agronomiju, šumarstvo, geologiju i dr. U tom kontekstu prvi put ju spominje njemački biolog E. Haeckel 1866. godine, a pod pojmom ekologija, u njegovoj knjizi, podrazumijeva se cjelokupna znanost o odnosu organizama prema vanjskom svijetu, u koji u širem smislu ubrajamo sve egzistencijalne uvjete. Oni su djelomice organske, djelomice anorganske prirode. Danas se pojam ekologija upotrebljava u mnogo širem smislu i slovi kao najheterogenija i najopsežnija znanstvena disciplina, koja je prerasla u golemo jedva sagledivo *stručno područje*, kojom se bave najrazličitije struke. Kako je živa i neživa priroda nedjeljiva i mnogostruko povezana, to se raščlamba ekologije može podijeliti prema geofizičkim značajkama Zemlje na *kopnenu* i *akvatičku* ekologiju. Po sadržaju i znanstvenom pristupu dijeli se na *opću*, *preradbenu*, *teorijsku* i *primjensku*. Najuobičajenija je znanstvena podjela ekologije prema stupnju organizacije sustava koji se istražuju i dijeli se na *ekologiju jedinke* (*autokologiju*, ekofizijologiju), *ekologiju vrste* (*demekologiju* ili *populacijsku ekologiju*), *ekologiju životne zajednice* (*sinekologiju*, biogeocenologiju, ili *ekologiju ekosustava*), *krajobraznu ekologiju* (*geoekologiju*) i *globalnu ekologiju* (*planetarnu ekologiju* ili *holekologiju*), a bavi se i ustrojstvom i funkcioniranjem ekosfere i ovisnostima žive i nežive prirode. Populariziranjem ekologije termin „ekologija“ postao je sinonim za zaštitu okoliša.



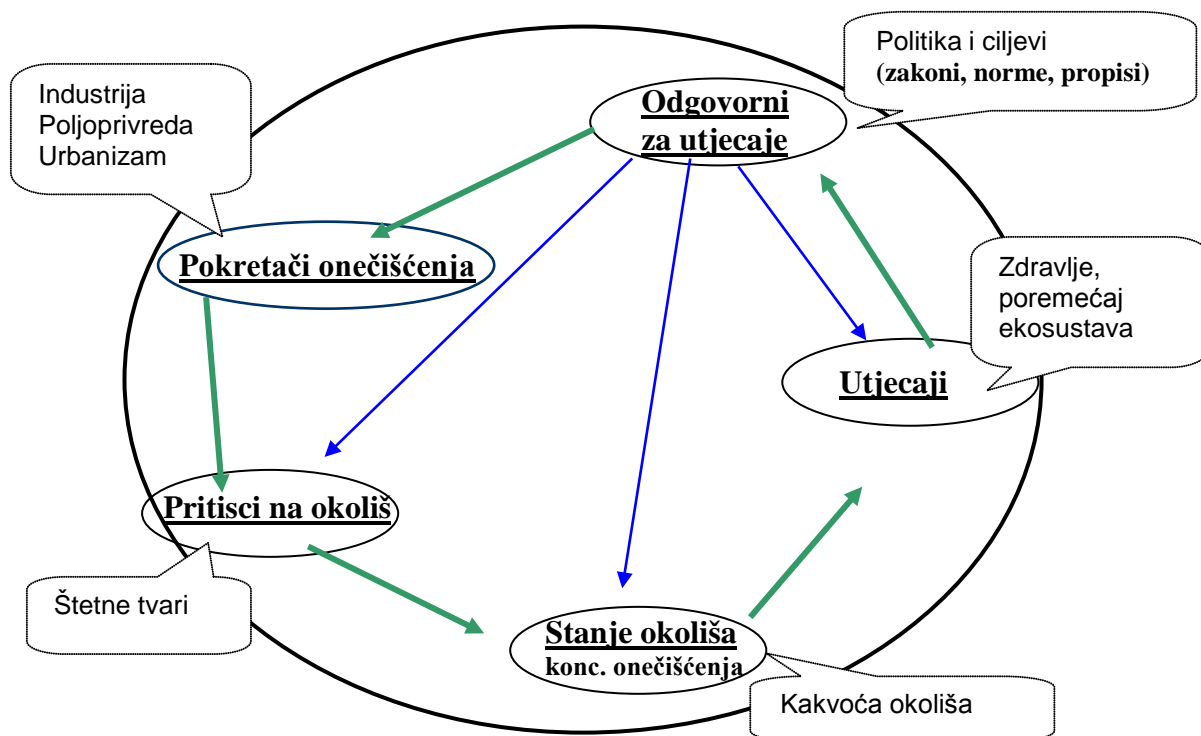
2.2. OKOLIŠ

Okoliš je prirodno okruženje kojeg čine njegove sastavnice: zrak, voda, tlo i živa bića, a oni se nalaze u međusobnom uzajamnom djelovanju. Ekosustav je osnovna funkcionalna ekološka jedinica koja uključuje sve fizičke, kemijske i biološke značajke staništa kao i organizme koji žive u njemu. Ekosustav je dinamička kategorija koja se prilagođava te uspostavlja i mijenja svoj sastav s vremenom i time povećava njegovu postojanost. Svi ekosustavi na Zemlji čine biosferu, a to su: **vodeni** ekosustavi – kopnenih voda (stajačice, tekućice) i mora (dubinski, obalni pučinski) te **kopneni** ekosustavi – tundra, tajga, miješane šume, tropske šume, savane, stepe, polupustinje, pustinje.

Onečišćenje okoliša je svaka je kvalitetna i kvantitativna promjena fizičkih, kemijskih i bioloških svojstava osnovnih sastavnica okoliša, nastala unošenjima samoregulacije, a mogu izazvati negativne posljedice za zdravstvene, gospodarske i druge aktivnosti utjecajem kemijskih tvari koje dovode do narušavanja zakonitosti u ekosustavu temeljenih na mehanizmima uvjeta života. Onečišćenje ili zagađenje okoliša nastaje uslijed nekontroliranog ispuštanja: štetnih plinova, onečišćenih voda, odlaganja otpada (inertnog/opasnog otpada). Naročito opasno onečišćenje okoliša nastaje kad su ispuštanja direktna u okoliš u velikim količinama i visokim koncentracijama. Prekomjerno onečišćenje dovodi u opasnost zdravlje i život ljudi i ekosustava, dolazi do klimatski poremećaja te do poremećaja u gospodarstvu i u mnogim drugim djelatnostima.

2.3. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA

Kako je okoliš prirodno okruženje kojeg čine zrak, voda i tlo, uglavnom se govori o onečišćenju voda, zraka i tla. Kada se govori o onečišćenju okoliša, treba razlikovati nekoliko razina onečišćenja: globalno, regionalno, lokalno i mikro-lokalno (radne sredine-proizvodne hale). Zatim treba naglasiti da onečišćenje jednog dijela ili jedne sastavnice okoliša neminovno utječe na onečišćenje ostalih sastavnica okoliša. Na primjer, prisutna onečišćenja u zraku s kišama će pasti na tlo i s oborinskim vodama doprijeti duboko u tlo i u ostale tokove voda. Stoga je neophodan integralni pristup pri rješavanju zaštite okoliša jer onečišćenje neizostavni dio prirodnih tokova. U želji da se sistemski opiše onečišćenje, može se početi od razmatranja pojedinih koraka u lancu utjecaja koji su svojstveni i za sve medije okoliša. Postalo je već standardno promatrati pojedine vrste utjecaja kroz njihove sastavne elemente, slika 1, a to su; *pokretači onečišćenja, pritisci, stanje okoliša, štetni utjecaji i odgovor politike*.



Slika 1. Zaštita okoliša i sastavi upravljanja okolišem (EEA, 2001.).



Pokretači onečišćenja su ljudske aktivnosti kojima se zadovoljavaju životne potrebe. Emisije štetnih tvari, koje su posljedica zadovoljavanja životnih potreba, čine *pritisak* na okoliš. Istaložene štetne tvari i njihova koncentracija u stratosferi i prizemnom sloju pokazuju *stanje okoliša*. Povećanje koncentracije štetnih tvari imaju značajne utjecaje na ljudsko zdravlje i dovode do poremećaja ekosustava. S obzirom na isprepletenost različitih problema okoliša i politike u njihovu rješavanju, poželjno je pojednostavniti i standardizirati ocjenjivanje stanja okoliša i postignuća odgovarajuće politike.

2.3.1. Onečišćenje voda

Hidrosfera koja se često naziva „vodena sfera“ uključuje svu vodu na Zemlji: oceane, vodotoke, jezera, vodu u tlu, podzemne vode i vodenu paru u atmosferi. Vode se još mogu razlikovati kao oborinske vode, površinske vode i podzemne vode.

Oborinske vode su posljedica hidrološkog ciklusa kruženja vode kroz sustav Zemlje, a koja se na tlo vraća kao kiša, snijeg, tuča, mraz i rosa. *Površinske vode* čine rijeke ili vodotoci i stajačice: jezera, lokve, bare, močvare, mora i oceani. *Podzemne vode* smještene su u nepropusnim vodonosnim područjima kvartalnih i aluvijalnih naslaga i najčešće su blisko povezane s riječnim sustavima, odnosno s površinskim vodama. Egzogene podzemne vode potječu od oborinskih voda, nastaju otapanjem ledenjaka i snijega ili nastaju procesom kondenzacije. Endogene podzemne vode nastaju u unutrašnjosti Zemlje spajanjem vodika i kisika pri visokim temperaturama.

Gospodarenje vodama niz je kompleksnih djelatnosti koje uključuju iskorištenje raspoloživih resursa za zadovoljavanje potreba ljudi, kontrolu kvalitete, pročišćavanje (obradu) otpadnih voda, istraživanje i razvoj novih tehnologija pročišćavanja. S obzirom na probleme zagađivanja voda i okoliša, opskrba vodom postaje sve složenija i iskorištenje te strateške sirovine zahtijeva koncentraciju znanja i stručnog potencijala. Temelj opskrbe vodom dali su prethodni istraživački radovi površinskih i podzemnih voda, a slijede ih geološko-hidrološka ispitivanja vodonosnog područja s podacima o njihovom sastavu i građi. Prije svih uređaja i pratećih objekata za vodoopskrbu pitkom vodom moraju se pomno ispitati svojstva vode jer moraju biti zadovoljeni strogi državni i međunarodni kriteriji o kvaliteti voda. Kod izgrađenih vodoopskrbnih sustava predviđeno je ispitivanje kvalitete vode na izvorištu, vode nakon obaveznog postupka dezinfekcije, u vodospremi i u razvodnom sustavu. Ispituju se fizikalna, kemijska, biološka i bakteriološka svojstva prema strogim pravilima. *Fizikalna svojstva* su: temperatura, boja, mutnoća, okus i miris. Pitkost vode određuje se ispitivanjem *kemijskih svojstava*: otopljeni plinovi ugljikov dioksid i kisik, potrošnja kisika kojom se određuje sadržaj organske tvari u pitkoj vodi, dušikovi spojevi, ostatak nakon isparavanja, Fe, Mn, lužnatost, kloridi i tvrdoća. *Biološkim ispitivanjima* određuje se sanitarna ispravnost vode i ispituju se glavne skupine organizama u vodi, tj. biljke, životinje, plijesni, virusi i bakterije. Unošenjem tvari u prirodu onečišćuju se kopnene i podzemne vode što narušava kvalitetu vode i tla, a posebno je to važno za opskrbu pitkom vodom. Kiša i otopljeni snijeg ispiru iz zemlje krute čestice, bakterije, pesticide, gnojiva, ulja i mnoge druge toksične tvari na svom putu do rijeka, podzemnih voda, jezera i mora. *Oborinske vode* mogu biti onečišćene i prije nego što dospiju do tla jer ispiru onečišćenja iz *atmosfere*. Onečišćenje voda u porastu je zbog ubrzanog industrijskog razvoja, povećane potrošnje energije uz primjenu sve većih količina fosilnih goriva, zbog enormnog porasta broja stanovnika i sve većih potreba za vodom. Najveći izvori onečišćenja su otpadne vode koje se prema mjestu nastajanja dijele na *komunalne, industrijske* i *poljoprivredne* otpadne vode.

2.3.2. Onečišćenje zraka

Kada se govori o *onečišćenju atmosfere*, mora se razlikovati nekoliko različitih aspekata s obzirom na uzroke onečišćenja, onečišćujuće tvari, učinke i utjecaje. Neki problemi vezani su za utjecaje na *globalnoj razini*, a neki su tipično *lokalnog* i regionalnog karaktera. Globalno onečišćenje odnosi se na cijelu Zemlju, a lokalno i regionalno se odnosi na prostor od nekoliko stotina kilometara do prostora čitavog kontinenta.

Problemi	Tipična razina
Globalno zatopljenje	globalno
Oštećenje ozonske ovojnice	globalno
Zakiseljavanje	regionalno
Prizemni ozon	regionalno



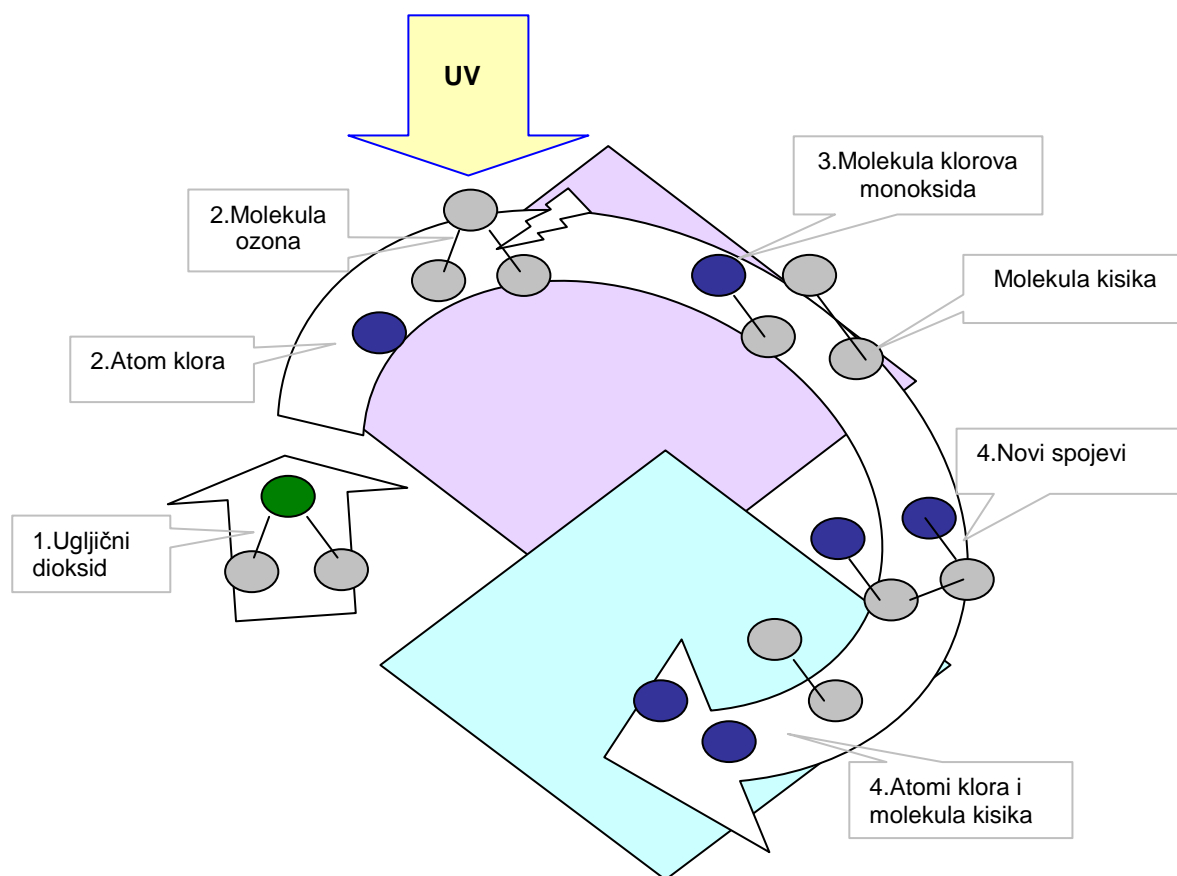
Disperzija otrovnih kemijskih tvari
Problemi onečišćenja zraka u gradovima

regionalno i lokalno
lokalno

Budući da su učinci na okoliš različitih onečišćivača međusobno povezani, ustanovljeno je da je pristup koji promatra integralno više tvari i mnogostruke učinke najbolji su način da se kreira politika zaštite. S tim u vezi, u okviru Konvencije o prekograničnom daljinskom onečišćenju zraka (LRTAP) uveden je tzv. „multi polutant-multi efekt-pristup“ kojim se zajednički promatraju emisije više tvari: sumporova dioksida (SO_2), dušikova oksida (NO_x), amonijaka (NH_3) i lako hlapljivih organskih tvari (VOC). To su onečišćenja koja imaju zajednički učinak na zakiseljavanje, eutrofikaciju i prizemni ozon.

Onečišćenja u urbanim sredinama. U današnje vrijeme glavni problemi vezani su za emisije štetnih tvari iz prometa. To su dušikovi oksidi (NO_x), ugljikov monoksid (CO), čestice, olovo i hlapljive organske tvari (VOC), a osobito BTX (zajednički naziv za benzen, toluen i ksilen). Zbog ispuštanja NO_x tvara se prizemni ozon, s većim koncentracijama obično na rubovima urbanog područja. Izgaranjem goriva u prometu ili u ložištima emitira se više od 90% dušikova monoksida, NO koji je reaktivan i brzo se pretvara u mnogo opasniji otrovni plin dušikov dioksid (NO_2).

Ciklus razaranja ozona iznad pola. Pedesetak kilometara iznad površine mora ultraljubičasti (UV) dio spektra Sunčeva svjetla razgrađuje klorfluorugljikovodike (CFC). Klor, glavni uzročnik uništenja ozona, oslobađa se iz CFC-a i odlazi u donju stratosferu.



1. Povećana koncentracija ugljičnog dioksida hladi donju stratosferu, povećavajući tako stvaranje polarnih stratosferskih oblaka koji pretvaraju klor u oblik koji može uništiti ozon.
2. Atom klora napada molekulu ozona otkidajući jedan atom kisika kako bi načinio molekulu klorova monoksida i molekulu kisika.
3. Dvije molekule klorova monoksida spajaju se u novi kemijski spoj.
4. Novi spoj razlaže se na dva atoma klora („oslobođeni atomi klora“) i molekulu kisika. „Oslobođeni“ atomi klora napadaju druge molekule ozona i tako započinje novi ciklus. Smanjena koncentracija ozona pojačava učinak hlađenja ugljičnog dioksida koji stvara više polarnih stratosferskih oblaka.

Slika 2. Ciklus razaranja ozona u atmosferi.



2.3.3. Onečišćenje tla

Osnovni pojmovi i postanak tla. Tlo je relativno tanak rastresiti sloj na površini litosfere i čini tzv. *pedosferu* koja je dio *biosfere*, tj. područja na kojem je razvijen život na Zemlji. Tlo, tj. pedosfera, preduvjet je za život na kopnu, mjesto globalnog i lokalnog kruženja tvari i energije, spremište različitih kemijskih spojeva, životni prostor za biljke, životinje i ljude, mjesto i sredstvo za biljnu proizvodnju. Tlo je nastalo trošenjem kamene kore Zemlje – *litosfere*, i to tzv. pedogenetskim procesima koji uključuju fizikalne, kemijske i biološke procese.

Fizikalni procesi uključuju razgradnju stijena na manje dijelove temperaturom, smrzavanjem vode i djelovanjem soli bez kemijskih promjena minerala stijena. Dnevne i godišnje promjene temperature (u vrućim pustinjama dnevna temperaturna amplituda može biti 30 do 50 °C) dovode do usitnjavanja zbog rastezanja minerala i pucanja na djeliće oštih rubova. Razlike u tlaku mogu doseći i do 500 bara. Smrzavanje povećava volumen vode oko 10 posto. Voda koja se nalazi u pukotinama stijena može prilikom smrzavanja postići tlak i veći od 2200 bara. To je djelovanje najizrazitije u subpolarnim zonama i visokim planinama.

U sušnim područjima otopljene tvari se ne ispiru, nego se nakupljaju na površini isparavanjem vode. Volumen iskristaliziranih tvari veći je od volumena nezasićene tekućine, tako se može postići tlak od 100 bara koji onda usitnjuje stijene.

Kemijski procesi – otapanje minerala počinje s hidratacijom, tj. pojavom kada molekule vode okružuju katione i anione minerala. U vodi se prvi otapaju natrij, kalcij, magnezij i kalij, a kasnije silicij i mangan. Od aniona se lakše ispiru klor, a teže sulfati. Otopljeni CO₂ stvara ugljikovu kiselinu koja reagira s teže topljivim dolomitima. Vodikovi kationi u mineralima zamjenjuju katione metala. Time površina minerala postaje nestabilna i raspada se na silicijevu kiselinu i aluminijeve okside koji daljnjom kristalizacijom stvaraju sekundarne minerale.

Biološki procesi, kao što je rast korijena biljka u dubinu i debljinu mogu postići tlak od 1,0 do 1,5 bara i tako lome stijene.

Opće karakteristike tla

Tla kao i sva druga prirodna tijela imaju niz karakterističnih unutarnjih i vanjskih svojstava. To su vanjska i unutarnja morfologija, fizikalna, kemijska i biološka svojstva. *Vanjska morfologija* tla određena je reljefom te živim i mrtvim biljnim pokrovom. *Unutarnja morfologija* vidi se na vertikalnom profilu tla koji se dobije ako se iskopa tzv. pedološki profil. Na razvijenom tlu vide se slojevi koji se nazivaju horizontima, a nastaju tijekom postanka i razvoja tla.

Fizikalna svojstva

Tekstura tla određena je kvantitativnim odnosom veličinskih klasa čestica tla. Čestice tla dijelimo na dvije osnovne kategorije po veličini: to su *skelet* i *sitno tlo* ili sitnica. Određivanjem postotnog udjela svake od tih kategorija u tlu, tlo se može razvrstati u neku od kategorija prema teksturi. Osnovne *kategorije tla* prema *teksturi* su *gline*, *ilovače* i *pjeskulje*.

Struktura tla ovisi o sposobnosti čestica da se vežu u strukturne agregate, tj. nakupine slijepljenih čestica. Pjeskulje nemaju strukture jer njihove čestice leže slobodno jedna pored druge. Gline i ilovače imaju strukturne agregate različitih veličina i oblika.

Poroznost tla. Između čestica i strukturnih agregata postoje prostori koje nazivamo porama. U tim porama može se nalaziti zrak, voda ili različite biljke i životinje. Grube pore (> 50 μm) vrlo lako propuštaju vodu, osrednje pore (10 – 50 μm) sporo propuštaju vodu, a sitne pore (< 10 μm) zadržavaju vodu.

Kapacitet tla za vodu jedno je od važnih svojstava koje ovisi o strukturi i teksturi tla. Najmanje vode zadržavaju skeletna tla, međutim pjeskulje, a naročito ilovača i glina koje zadržavaju znatno veće količine vode. Razlikujemo nekoliko vrsta kapaciteta tla za vodu:

- maksimalni kapacitet za vodu je ona količina vode koja se u tlu nalazi kada su sve pore ispunjene vodom.

- retencijski kapacitet za vodu je ona količina vode koja se nalazi u tlu gdje popunjava kapilarne pore dok su nekapilarne pore ispunjene zrakom.

- ekološki kapacitet je najveća količina vode koju tlo sadržava, a pristupačan je za biljke. On čini zapravo razliku između retencijskog kapaciteta i ekološki interne vode.



Kemijska svojstva tla

Količina humusa - humus je mrtva organska tvar u tlu koja je nastala nepotpunom razgradnjom biljnih, životinjskih ostataka i mikroorganizama te ostataka životinja koje žive u tlu (makrofauna i mezofauna). Humus se mineralizacijskim procesima razgrađuje do mineralnih tvari te nastaje mješavina konačnih produkata i međuprodukata razgradnje koje nazivamo huminskim tvarima.

Aciditet tla ovisi o odnosu koncentracije vodikovih (H^+) kationa i hidroksilnih (OH^-) aniona. Tla s većom koncentracijom H^+ kationa imaju $pH < 7$, a tla s većom koncentracijom OH^- iona imaju $pH > 7$. Tla u Hrvatskoj imaju pH vrijednost najčešće u rasponu vrijednosti od 3 do 8. Više ili niže vrijednosti susreću se samo iznimno.

Adsorpcijska sposobnost tla ekološki je značajno svojstvo tla koje isto tako u mnogome ovisi o teksturi. Ovo svojstvo sposobnost je tla da na čestice veže i zadržava tvari s kojima dođe u doticaj. Mehanizmi toga vezanja mogu biti mehanički, fizikalni, kemijski, fizikalno-kemijski. Za ekološka svojstva tla najveće značenje ima fizikalno vezivanje vode i plinova u tlu kao i fizikalno-kemijsko vezanje iona, naročito biogenih. Tla u kojima ima više sitnijih čestica gline imaju i veću sposobnost adsorpcije. Kako su čestice tla pretežno negativnog naboja, one mnogo više vežu na sebe katione. Kod ekološki povoljnih tala u adsorpcijskom kompleksu prevladavaju Ca^+ , Mg^{2+} i K^+ ioni. U ekološkoj praksi određuje se zasićenost adsorpcijskoga kompleksa bazama (V) koja pokazuje stupanj ispranosti (podzolizacije) tla.

Biotička svojstva tla

Slojevi u tlu životni su prostor za organizme tla (edaphon). Populacije organizama raspoređene su u tlu na vrlo malom prostoru tako da je tlo u tom pogledu vrlo heterogeno. Taj raspored ovisi o abiotičkim čimbenicima, rasporedu hrane, intraspecifičnim i interspecifičnim odnosima i skrovištima.

Utjecaji na tlo

Tlo je osnova za proizvodnju hrane, organskih tvari, spremište za hranila za biljke i oborinsku vodu. Ono djeluje kao filtar, pufer, obnavlja i čisti podzemnu pitku vodu. Utjecaji na tlo i onečišćenje tla počinje intenzivnije već u mlađe kameno doba, čim čovjek prestaje biti skupljač i lovac i počinje se baviti poljoprivredom.

Utjecaj poljoprivrede. Povećanje poljoprivrednih površina, upotreba herbicida, umjetnih gnojiva, smanjenje broja uzgajanih kultura, uvođenje mehanizacije u obradu tla – posljedica je zbijanje tla, melioracije – isušivanje močvarnih područja te uklanjanje biljnog pokrova (krčenje šuma i dr.) – posljedica erozija tla.

Utjecaj industrije. Onečišćenje tla oborinama doprinosi u tlo iz onečišćene atmosfere. Mnoge grane industrije intenzivno ispuštaju onečišćenja u okoliš. Najintenzivnije emisije onečišćenja su u kemijskoj industriji, preradi nafte, željezarama i čeličarama, pogonima galvanizacije proizvodnji baterija, preradi kamena, papirnoj industriji i industriji celuloze, elektranama na ugljen i mazut, industriji koksa, cementa. Najveća količina onečišćenja ispušta se u atmosferu, manji dio dolazi izravno u tlo ili podzemne vode, a onečišćenje atmosfere završi prije ili kasnije u tlu. Ono može potjecati iz lokalnih ili udaljenih izvora onečišćenja. Najveći onečišćivači tla su kiseline, osobito spojevi sumpora (SO_3^{2-} , SO_4^{2-}) koji nastaju iz SO_2 . Ti spojevi zakiseljavaju tlo, a promjena aciditeta ima za posljedicu ispiranje hranjivih tvari i smetnje u rastu biljaka. Osim kiselina u tlo se unose i teški metali, olovo i arsen, nešto manje *kadmij i cink*.

Utjecaj rudarstva. Područja na kojima se nalazi više rudnika i površinskih kopova trpe zbog toga znatne posljedice. Na površinskim kopovima uklanja se tlo i ta su područja izgubljena za svaki drugi način upotrebe. Okoliš je u tome slučaju opterećen potrebom preseljenja ljudi, opasnošću od lokalnih potresa, prašine i buke dok se u područjima s podzemnim kopovima znatno snižava razina podzemnih voda.

Utjecaj urbanizacije. Povećanjem brojnosti gradskog stanovništva raste broj i veličina velikih gradova čime se povećava i njihova aktivnost pa utjecaji na tlo postaju također vrlo značajni. U gradovima i oko njih raste urbani i industrijski promet. Sve veće površine se asfaltiraju, zbija se tlo, rastu emisije lokalnih izvora onečišćenja uslijed dobivanja energije i nastajanja, odnosno odlaganja otpada.



Zaštita tla

Utjecaj industrije. Rješenja za smanjenje utjecaja industrije traže se u primjeni tehnologija koje oslobađaju manje štetnih tvari i koje zahtijevaju manje energije. Osim toga nastoje se u postojećim proizvodnim tehnologijama smanjiti nekontrolirane emisije primjenom različitih uređaja i reducirati područje na koje se onečišćivala mogu proširiti.

Utjecaj poljoprivrede. Rješenja za utjecaj poljoprivrede na tlo traže se u ekstenziviranju proizvodnje i "socijalnom agaru". Pod ekstenziviranjem se razumijeva smanjenje utjecaja proizvodnih faktora. Pritom se očekuje smanjenje prinosa, ali s druge strane, ostvaruju se ekološki ciljevi, npr. staništa bogatija vrstama, bolja zaštita biljnih i životinjskih vrsta. Primjeri mjera koje vode k ekstenziviranju jesu npr. uvođenje u proizvodnju vrsta i sorti koje zahtijevaju manje intenzivne zahvate, daju možda manje prinose ali daju i zdraviju i kvalitetniju hranu. Tada gubitak od smanjenja prinosa može biti i manji od troškova za pojačanu zaštitu koju bi tražile visoko rodne sorte. Ekstenziviranje poljoprivrede s ostavljanjem nekih površina na ugaru i za ekološke svrhe (zaštita prirode, pribježišta za životinje i biljke i dr.) mogu dovesti do razvoja tzv. ekološki upravljanoga krajolika. Iz svega toga proizlazi *alternativna poljoprivreda* koja pretvara jednostranu kapitalnu i intenzivnu poljoprivredu u sveobuhvatnu ekološku poljoprivredu. Takva ekološka biološka poljoprivreda nastoji proizvesti zdravu i kvalitetniju hranu i odbaciti sintetične biocide. Uvodi biološke proizvode i postupke za štetnike, bolesti i korove. Ona djeluje protiv smanjenja broja vrsta i jača sposobnost samoregulacije u ekosustavima.



2.4. OTPAD¹

Stvaranjem i odbacivanjem velikih količina najrazličitijih vrsta otpada u okoliš, koje on ne može apsorbirati, dolazi do narušavanja osnovnih zakonitosti u ekosustavu, koje su temelj za mehanizme samoregulacije. **Otpad** su stvari i predmeti koje je vlasnik odnosno proizvođač otpada (pravna ili fizička osoba) odbacio odnosno odložio, odnosno namjerava ih ili ih mora odložiti. U praksi se može sresti još niz definicija otpada kao npr.

Otpad je zbroj proizvodnih i potrošačkih ostataka.

Otpad je jasni otisak materijalnog života ljudi.

Otpad je još nedovoljno otkriven izvor sirovina i energije.

Otpad je promjenljiv zbroj različitih stvari i energije.

2.4.1. Vrste otpada

a) Podjela prema mjestu nastanka

Komunalni otpad je otpad iz kućanstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad sličan onom iz kućanstva, a nastaje u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima.

Tehnološki otpad -je otpad koji nastaje u proizvodnim procesima u gospodarstvu, , ustanovama i uslužnim djelatnostima, a po količinama, sastavu i svojstvima razlikuje se od komunalnog otpada.

b) Podjela prema svojstvima

Opasni otpad je otpad koji sadrži stvari koje imaju jedno od navedenih svojstava: eksplozivnost, reaktivnost, nagrizanje, podražljivost, mutagenost, ekotoksičnost i svojstvo otpuštanja otrovnih plinova kemijskom reakcijom ili biološkom razgradnjom.

Inertni otpad je otpad koji uopće ne sadrži ili sadrži malo stvari koje podliježu fizikalnoj, kemijskoj i biološkoj razgradnji pa ne ugrožava okoliš.

2.4.2. Otpad prema konzistenciji²

Tekući otpad nastaje u kućanstvima i u industriji. Cijena obrade industrijskog tekućeg otpada ovisi o lokaciji postrojenja, o pravilima koje definiraju kontrolu okoliša kao i o vrsti nastalog otpada. Da bi došlo do obrade i zbrinjavanja otpada u što većoj mjeri, treba udovoljiti sljedećem principu, a to je da industrija i zakonodavac razviju metodu koja procjenjuje i određuje ekonomičnost obrade i zbrinjavanja otpada. Troškovi obrade mogu se dijelom ili u potpunosti prenijeti na potrošača. Ukoliko su troškovi preveliki, industrija može potražiti rješenja kao što su traženje subvencije vlade, promjena vrste proizvoda, udruživanje s konkurencijom u obradi otpada, prelociranje proizvodnje ili ublažavanje regula. Izvori nastajanja industrijskog tekućeg otpada su: poljoprivreda, proizvodnja pesticida, cementa i betona, prerada ugljena, proizvodnja energije, hrane, bezalkoholnih pića, benzina i plina, detergenata, u metalnoj proizvodnji i obradi, boje i tinte, u farmaceutici, u proizvodnji plastike i smola, gume, željeza, čelika, papira, drvnoj industriji.

Industrijski tekući otpad koji se ispušta značajno se međusobno razlikuje te ga treba klasificirati, a uz ostalo može sadržavati otopljene plinove ili krute čestice.² Plinovi se u tom slučaju smatraju onečišćavala te se odvajaju i dalje obrađuju kao plinoviti otpad, kako to propisi zahtijevaju. Kruti otpad, također se odvaja filtriranjem, centrifugiranjem, ili sedimentacijom. Tada se „čisti“ tekući otpad obrađuje kao *vodeni* ili *ne vodeni* (organski tekući otpad). Vodeni tekući otpad sadrži veliki udio vode i manje koncentracije otopljenih anorganskih i organskih materijala. Ako sadrži uglavnom otopljene organske stvari, tada se koriste biološke metode biodegradacije za saniranje otpada. Ukoliko sadrži uglavnom otopljene anorganske stvari, tada se primjenjuje fizikalni ili kemijski postupak obrade. Tekući otpad dalje se dijeli prema mogućnosti sagorijevanja. „Čisti“ organski tekući otpad može se spaliti, ali treba voditi računa o onečišćenju zraka.

Utjecaj tekućeg otpada na vode tekućice.

Potoci, rječice i rijeke asimiliraju određenu količinu tekućeg otpada (receiving water) prije nego što postignu povećanu razinu onečišćenja. Vode tekućice mogu sadržavati povećanu, nedozvoljenu količinu onečišćenja, kao što su; anorganske soli, kiseline, lužine, organske stvari, otrovne kemikalije, boje, zagrijavanje (povišene temp.), mikroorganizmi, radioaktivne čestice. Kvaliteta voda tekućica može se sačuvati donošenjem zakona i standarda koji definiraju dozvoljenu količinu onečišćenja u



vodama. Tako ti standardi moraju definirati točno određenu količinu onečišćenja tekućih voda i točno određenu koncentraciju onečišćenja po volumenu koja se smije ispuštati.

Dozvoljena količina organskog onečišćenja u otpadnim vodama.

Dozvoljena količina organskog onečišćenja u otpadnim vodama mora se definirati i održavati na minimalnim količinama kako bi se voda očuvala od onečišćenja. *Minimalne količine organskog onečišćenja* održavaju se kontrolom različitih faktora, kao što su priroda organskog onečišćenja, količina ispuštanja tekućeg otpada, količina prisutnog kisika, kao i fizikalna, kemijska i biološka priroda vode tekućice. Industrija svakako mora odrediti krajnju količinu svog organskog otpada, BOD/COD i količinu ispuštanja po danu. Ispušteni tekući otpad se mora kontrolirati i minimalno smije mijenjati jačinu toka rijeke-potoka, minimalno smije mijenjati temperaturu također, definira se maksimalna količina toka ispuštenog tekućeg otpada. Uzorak ispuštenog tekućeg otpada uzima se neposredno iza mjesta ispuštanja, a zatim nakon svakih 400 m ili ranije ako postoje još dodatna mjesta ispuštanja tekućeg otpada. Svaka analiza treba odrediti količinu kisika, temperaturu, BOD i jačinu toka rijeke dok biološka analiza određuje mikroskopske alge, ribe, protok budući da se informacija o onečišćenju ne može dobiti kemijskom analizom.

Gospodarenje tekućim otpadom

Smanjenje volumena otpada – može se postići tako da konačni proizvod ne sadrži veći udio otpada ili da se poveća sakupljanje krutog otpada umjesto da se ispire i ispušta u vode. Takav postupak povećava sadržaj krutog otpada i predstavlja problem njegovog zbrinjavanja, da li odlaganjem ili spaljivanjem pri čemu može doći do onečišćenja zraka. Dakle, moraju se razmotriti svi utjecaji na okoliš prilikom njegova zbrinjavanja.

Smanjenje koncentracije otpada – može se postići promjenom mehanizma ili provedbe procesa ili zamjenom sirovina. Koncentracija otpada može se promijeniti ako se skupljeni koncentrirani otpad jako razrijedi, odnosno koncentracija otpada ovisi o promjeni njegovog volumena.

Neutralizacija otpada – postiže se podešavanjem pH čime se štite npr. kanalizacijske cijevi od hrđanja, smanjuje se koagulacija kemikalija, omogućuje se optimalna bakterijska aktivnost kod bioloških tretmana. Podešavanje pH vrijednosti se postiže dodatkom kiselina (obično sumporne) ili lužina (obično natrij hidroksid).

Izjednačavanje ili proporcioniranje – moguće je kad se industrijski tekući otpad ispušta u komunalni kanalizacijski sustav i kada stoje u jednakim volumnim omjerima (industrijski tekući otpad i komunalni tekući otpad), tada je kombinirana obrada otpada efikasnija.

Uklanjanje suspendiranih krutina – mnogi industrijski tekući otpad sadrži kruti talog, kao npr. u industriji papira, industriji konzervi i dr. Kruti talog uklanja se iz tekućeg otpada sedimentiranjem, flotacijom ili filtriranjem zaslonom.

Uklanjanje koloidnih krutina - takve krutine veličine su od 1 do 200 μm , a moraju se koagulirati i flokulirati u veliku masu da se postigne velika koncentracija vode. Koagulacija se provodi s elektrolitom koji je snažno pozitivno nabijen kad se otopi u vodi.

Uklanjanje otopljenih anorganskih tvari – soli kao što su nitrati, fosfati, karbonati, kloridi, ili sulfati često se nalaze u otpadnim industrijskim vodama. Uklanjaju se izmjenom iona, pomoću selektivnih membrana, otparavanjem i nekim biološkim postupcima.

Uklanjanje otopljenih organskih tvari – industrije kao što su; tekstilna, papirna, proizvodnja kože, hrane (mlijeka, sira, mesa) proizvode određene količine otopljenog organskog otpada koji ima za posljedicu smanjenje otopljenog kisika u vodama. Ova vrsta otpada obrađuje se bakterijskom degradacijom, dakle primjenjuju se biološke metode obrade.

Odlaganje krutog mulja – filtriranjem zaslonom, flotacijom, biološkom oksidacijom i koagulacijom nastaju različite vrste mulja koje se mogu skupljati u bazene ili odmah redovito odlagati. Mulj sadrži 90 - 95% H_2O koja se uklanja nekom od metoda filtriranja, a nakon tog mulj sadrži 15 do 35 % krutine. U tom obliku mulj se može odlagati na odlagališta, za gnojenje ili ispuštanje u vode, a može se ponovno upotrijebiti npr. u papirnoj industriji. Odlaganje može uzrokovati daljnje onečišćenje.

Opasni otpad – zbog svog snažnog štetnog, razarajućeg i toksičnog djelovanja na okolinu njegovo ispuštanje u okoliš propisano je na način da ne ugrožava pitke vode, život u vodama, morima i da značajnije ne utječe na ljudsko zdravlje. Gospodarenje opasnim otpadom moguće je odlaganjem na odlagališta (specijalna odlagališta – radioaktivni otpad) 39%, spaljivanjem 6%, kemijskom obradom 33%, dubokim ubrizgavanjem 11%, obradom tla (solarno isparavanje) 8% i obnavljanjem izvora 6%.



Kruti otpad nastaje u kućanstvima i u industriji. Industrijski kruti otpad, u jednom svom dijelu, često je sličan komunalnom (otpad kod proizvodnje papira, plastike i proizvodnje hrane ...). Takav industrijski otpad doseže i do cca 0.5 kg per capita po danu, a njegova ukupna količina značajno raste kako raste industrijska proizvodnja. Otpad prikladan za odlaganje na odlagališta je stabilan organski ili anorganski materijal koji ostaje u tlu ili se biološki razgradi. Međutim, potencijalna toksičnost krutog otpada mora se razgradnjom zbog mogućih nastalih toksičnih produkata. Kruti otpad se klasificira kao otpad koji može ili ne mora biti kompaktan ili zbijen (sjeckanjem na jednolike komadiće) što znatno olakšava postupak odlaganja. Sakupljanje i razdvajanje otpada jedan je vrlo važan korak u gospodarenju otpadom, naročito ako je otpad moguće reciklirati. Općenito, različiti otpad ne bi trebalo kombinirati u području jednostranih odlagališta, sakupljanje i razdvajanje na izvoru znatno olakšava rukovanje otpadom. Mnoga postrojenja usmjeravaju ukupni tekući otpad u tzv. bazene gdje se sakupljanjem na izvoru omogućuje primjena jednostavnijih metoda obrade. Npr. spaljivanje organskog otpada ne bi se trebalo kombinirati s tekućim otpadom s visokim sadržajem vode jer otpad koji se spaljuje mora lako izgorjeti u spalionici, a ako je u kombinaciji sa vodenim otpadom to sagorijevanje je znatno skuplje. Zatim, organski otpad koji daje produkte toksične plinove ne bi se trebao kombinirati s organskim otpadom koji sagorijeva do ugljičnog dioksida, dušika i vodene pare. Mogućnost recikliranja otpada (materijala) uvijek treba najprije razmotriti prije bilo kakvog odlaganja. U mnogim vodama tekućicama nalazi se otpad koji se može reciklirati i vratiti u proces. Ranijih godina su mnoge industrije odbacivale tu mogućnost, ali danas, uz propise o zaštiti okoliša, svaka industrija mora pažljivo razmotriti svoj otpad te mogućnost njegovog oporavka. Tako npr. oporavak otapala s aktivnim ugljenom od boja i premaza smanjuje onečišćenje zraka, a cijena tog postupka obrade jednaka je cijeni obrade onečišćenog zraka.

Gospodarenje krutim otpadom

Spaljivanje

Komunalni i industrijski otpad nakon spaljivanja daje 30-50% pepela. Spaljivanje omogućuje kompletno izgaranje otpada čiji je najčešći sastav vrlo različit jer on ovisi o vrsti materijal koji se spaljuje. Otpadni materijali mogu biti od vlažnog smeća iz domaćinstva, plastike, različitog ambalažnog materijala. Spalionice trebaju biti napravljene tako da im je prilikom rada omogućen pristup zraka u kontroliranim količinama. Temperature se kreću od 850 °C pa naviše da izgaranje bude što potpunije i brže pri čemu nastaju minimalne količine dima (nusprodukata).

Recikliranje (produkata i energije)

Sustavi koji uključuju recikliranje (oporavak) krutog otpada ovise o ekonomičnosti postupka i lokalne infrastrukture (npr. da li postoji spalionica, da li postoji tvrtka za recikliranje plastike, metala, stakla ...). Recikliranjem produkata i energije moguće je postići oporavak tvari (materijalni oporavak) i oporavak energije. *Recikliranje* materijala podrazumijeva oporavak prirodni i sintetski materijala (metali, staklo, plastika ...) pritom se materijali skupljaju, razvrstavaju (staklo, metali i plastika ...) i tako se uklanjaju iz komunalnog i industrijskog otpada (specijalnim tehnikama) i uspješno se dalje recikliraju u novi materijal ili novi proizvod. *Kompostiranje* je postupak recikliranja prirodnih, biorazgradljivih materijala pri čemu se dobiva kao krajni produkt humus i anorganski minerali. *Spaljivanje* je također kvalitetan način zbrinjavanja krutog otpada budući da je moguće kao krajnje produkte spaljivanja dobiti toplinu, energiju te pepeo. Dobivena toplina koristi se za dobivanje industrijske pare, za grijanje domaćinstva zatim, dobivena toplinska energija koristi se za nastajanje električne struje, goriva (plina te ugljena pirolizom). Nastali pepeo je anorganski materijal koji se također može oprovati i korisno upotrijebiti.

Kompostiranje omogućuje smanjenje volumena krutog otpada i dijelom vraćanje korisnih produkata u uzgoju biljaka. Kompostiranje je ubrzana biološka degradacija organskog otpada što rezultira nastajanjem komposta koji uglavnom sadrži dušik, fosfate i kalij. Sjeckanje ili granuliranje otpada osigurava homogenost i kontrolu sadržaja vlage. Predobrada ubrzava razgradnju i utječe na nastajanje povećanih temperatura kod kojih se uništavaju patogeni organizmi, to su temperature od otprilike 60 °C i nastaju bez dodatnog zagrijavanja. Na taj način stvara se okruženje u kojem aerobni mikroorganizmi brže razlažu otpad, a materijali koji pritom nastaju mogu se koristiti za gnojivu tla.

Odlagališta

Najrasprostranjeniji način odlaganja krutog otpada je odlaganje na odlagališta. Tako se npr. močvarna područja u blizini industrijskih postrojenja mogu ispuniti komunalnim otpadom čime se to močvarno tlo pretvara u korisnu, iskoristivu površinu. To se radi tako da se ukloni zemlja pa se nastali prazan prostor ispuni otpadom koji se raširi, nabije i pokrije slojem zemlje debljine 15 cm i tako se može napraviti nekoliko slojeva odlagališta. Kompaktni otpadni materijali otporni su na eroziju i time stvaraju bolje odlagalište nego nekompaktni materijali. Većina odlagališta je heterogena, premda je



homogeni otpad je znatno poželjniji. Otpad koji nije bio razgradljiv kao što je staklo, plastika i metal ne razlaže se i zauvijek ostaje u svom izvornom obliku. Vodotopljive komponente otpada kiše će odnijeti u najbliže tekuće vode (potoci, rijeke). U tom slučaju toksične komponente predstavljaju značajan problem kod odlaganja na odlagališta.

Plinoviti otpad – sastoji se uglavnom od ugljikovog monoksida, sumpornih oksida, ugljikovodika te dušikovih oksida. Takva onečišćenja potječu iz nekoliko različitih izvora, kao što su transport, sagorijevanje goriva, iz industrijskih procesa, iz odlaganja krutog otpada. Plinoviti otpad može se klasificirati u nekoliko kategorija: plinovi ili pare, kombinacija plinova i krutina (sitne čestice), kombinacija plinova i tekućina, kombinacija plinova, krutina i tekućina. Ove tri zadnje kategorije smatraju se plinovitim otpadom zato što je plin nosilac otpada. Tipični plinovi koji se emitiraju u industriji su vodik, vodikov sulfid, ugljik monoksid, ugljik dioksid itd. Plinovi onečišćuju zrak ako su toksični, ružni po izgledu te ako stvaraju vidljive oblake. Dozvoljene količine plinova u zraku su definirane raznim zakonima.

2.5. OTPAD PREMA SASTAVU I VRSTI MATERIJALA³

Kretanje otpada od mjesta nastanka do mjesta konačnog zbrinjavanja, tj. postupak skupljanja, prijevoza, iskorištavanja, obrađivanja i konačnog odlaganja naziva se tokom otpada. Tokovi otpada ovise o njegovim svojstvima, mjestu nastanka te obvezama i odgovornostima onih koji su ga dužni zbrinuti. Tako se otpad prema svojstvima razvrstava na inertni otpad, neopasni i opasni otpad; prema mjestu nastanka na komunalni i proizvodni otpad; ambalažni (papirnate tvari, plastika, drvo, metali, višeslojni materijali, staklo) te na problematične tvari sadržane u akumulatorima, antifrizima, infektivnom otpadu, filtrima, otpadnim uljima, kozmetici, otrovima i sličnom otpadu koji ima na ambalaži oznaku zabrane bacanja u kanalizaciju ili u kućni otpad. Prema obvezama i odgovornostima za komunalni otpad odgovorne su općine i gradovi dok su za proizvodni otpad odgovorni proizvođači i uvoznici. Dosadašnji način prikupljanja i valorizacije podataka o otpadu nije dovoljno pouzdan u odnosu na količine i tokove otpada. Godine 2002. osnovana je Agencija za zaštitu okoliša koja nastavlja razvijati informatički sustav o okolišu. Polazište suvremenog gospodarenja otpadom je *odvojeno prikupljanje* i to na samom mjestu nastanka otpada. Otpad koji je iskorišten treba odvojeno prikupiti i odložiti. Ovim postupkom se omogućuje kružni tok tvari i energije te time jamči očuvanje sirovine, štednja energije te smanjenje onečišćenja okoliša. Odvojenim prikupljanjem i recikliranjem uz čuvanje okoliša postižu se i gospodarski učinci:

- bolje iskorištenje otpadnih tvari i smanjenje troškova zbrinjavanja
- smanjenje uvoza sekundarnih sirovina
- zapošljavanje radnika
- smanjenje troškova obrade i odlaganja otpada.

Glavne odrednice odvojenog prikupljanja otpada su:

- ✚ izdvajanje iskoristivog otpada (staklo, papir, karton, plastika, metal i dr.) zbog recikliranja
- ✚ izdvajanje problematičnih tvari tj. opasnog otpada (ulje, kemikalije, baterije) s ciljem detoksikacije i recikliranja

Uspješnost ove metode polazi od poštovanja pravila koja su točno određena za svaku pojedinu vrstu otpadne tvari. Najbolje bi bilo odlagati što je moguće više različitih tvari odvojeno. Ovdje je potrebno naglasiti opasnost miješanja različitih otpadnih tvari, a posebno opasnog otpada. Npr. miješanje otpadnog ulja s kućnim otpadom rezultira time da cijela količina kućnog otpada postaje opasni otpad. Zato treba podržati sve tvrtke i institucije koje dodatnim financiranjem i promidžbenim akcijama pomažu odvojenom prikupljanju i recikliranju komunalnog otpada.

2.5.1. Metalni otpad

Metalni otpad iznimno je vrijedna sekundarna sirovina stoga, treba spriječiti njegovo odlaganje i provesti potpuno recikliranje metala. Preduvjet uspješnog recikliranja metala je ispravno odvojeno prikupljanje. Značajne i veoma vrijedne količine metalnog otpada nalaze se u bijeloj tehnici, akumulatorima, kabelima, baterijama i dr. Suvremeni život nametnuo je korištenje metalne ambalaže koja je nepovratna i odmah nakon uporabe postaje otpad, a ujedno je i vrlo skupa. Recikliranje metalne ambalaže u praksi uzrokuje daleko veće probleme nego recikliranje ostalog metalnog otpada jer je često opterećena plastikom, papirom, ljepljivom, gumom ili bojama. Metalni je pak otpad moguće više puta reciklirati. Razlikujemo dvije osnovne skupine metala:



- željezni metali (čelik, bijeli lim)
- obojeni metali (bakar, aluminij, cink, olovo)

Za uspješno recikliranje potrebno je odvojeno prikupiti svaku vrstu obojenog metala.

Recikliranjem metalnog otpada jamči se:

1. smanjenje utroška energije
2. pozitivni prinosi zaštiti okoliša (znatno smanjene emisije CO₂)
3. štednja prirodnih sirovina

Posebno velike uštede postižu se recikliranjem obojenih metala. Sve se vrste metalnog otpada mogu reciklirati uz uvjet da se svaka vrsta metala odvojeno prikupi prioriteto na mjestu nastanka. Odvojeno prikupljanje vrši se u:

- ✚ sivim spremnicima
- ✚ reciklažnim dvorištima
- ✚ akcijama prikupljanja glomaznog otpada

Sivi spremnici služe za prikupljanje ispražnjene metalne ambalaže. Reciklažna dvorišta služe za odvojeno prikupljanje svih vrsta metalnog otpada npr. sivi lijev, metalni glomazni otpad, akumulatori, metalna ambalaža i dr.

2.5.2. Opasni otpad

Opasni otpad sadrži tvari koje imaju jedno od ovih svojstava: eksplozivnost, zapaljivost, nagrizanje, toksičnost, infektivnost, kancerogenost, mutagenost, i svojstvo otpuštanja opasnih plinova. Problematične tvari su opasni otpad koji nastaje u kućanstvu. Zbog velikog sadržaja štetnih odnosno opasnih sastojaka, problematične tvari izravno ugrožavaju zdravlje ljudi i životinja te predstavljaju opasnost za okoliš. Svakim je danom sve veći broj opasnih tvari koje se rabe u domaćinstvima: baterije, lijekovi, insekticidi, pesticidi, fungicidi, motorna ulja, razrjeđivači, boje, lakovi, otapala, sredstva za skidanje hrđe, uljni filtri, sredstva za zaštitu drva, ljepljiva, akumulatori, antifriz, boce pod tlakom (sprejevi) termometri sa živom, fluorescentne rasvjetne cijevi, kiseline, lužine, sredstva za čišćenje, otapanje i odčepljivanje itd. Često je na ambalaži takvih proizvoda naznačeno da se kod rukovanja zahtijevaju posebne mjere opreza. Odvojeno prikupljanje i pravilno odložene opasne tvari bit će sigurno zbrinute, u pravilu materijalno ili energijski reciklirane te neće ugroziti zdravlje ljudi i okoliš. Smanjivanje upotrebe opasnih tvari je poseban prioritet. To znači da treba kupovati manje količine opasnih tvari, a koje će se onda doista u dogledno vrijeme i upotrijebiti. Naime, opasne tvari imaju također rok upotrebe. Dobar primjer neracionalnog postupanja s opasnim tvarima u kućanstvu je nabava nepotrebnih količina lijekova. Svi lijekovi kojima je prošao rok upotrebe su opasni otpad. Potrebno je u svakom kućanstvu takve tvari odvojeno prikupljati i zatim predati u reciklažno dvorište. Tri su glavne mogućnosti za predaju odvojeno prikupljenih opasnih tvari iz kućanstava:

- specijalizirane trgovine
- reciklažna dvorišta
- posebne posude
- mobilne stanice za prikupljanje problematičnih tvari

U reciklažnim dvorištima građani mogu bez naknade odložiti opasne tvari, ali je potrebno pridržavati se sljedećih uputa:

- Obavezno predati odvojeno svaku vrstu otrovnih tvari
- Otpadni lijekovi i dijelovi injekcija bez igala preuzimaju se samo u prozirnoj ambalaži
- Igle od injekcija, preuzimaju se samo u čvrstoj, prozirnoj neprobnoj ambalaži, koja je dobro zatvorena ljepljivom trakom
- Živa kao kovina, termometri, živini prekidači i drugi predmeti koji sadrže živu, preuzimaju se samo u zatvorenoj ambalaži
- Sve posude, limenke i spremnike pod tlakom treba prije odlaganja isprazniti.

Baterije i akumulatori mogu sadržavati teške metale koji izravno ugrožavaju okoliš i zdravlje (živa je primjerice jaki nervni otrov, a kadmij ugrožava jetru i pluća). Teški metali povećavaju rizik od kancerogenih oboljenja. S druge strane, otpadne baterije i akumulatori vrijedan su sekundarni izvor teških metala. Primjerice, kadmij je moguće, uz ispravno postupanje, uspješno reciklirati čak 500 puta.

Ljepila obuhvaćaju velik broj različitih materijala (npr. dvokomponentna ljepila, sekundarna i brza ljepila, ljepila za papir i dr.). Velik broj ljepila ima jak i oštar miris i lako su zapaljiva. Ljepila mogu sadržavati organska otapala, formaldehide i cijanoakrilat te svakako s ambalažom spadaju u opasne



tvori. Kod nekih ljepila je udio otapala i do 85% te kod neoprezne upotrebe može doći do udisanja otrovnih para.

Boje i lakovi, često mogu sadržavati organska otapala i pigmente teških metala (Kadmij, olovo, krom, živa). Na odlagalištima, odloženi ostaci boja i lakova, otapaju se i preko procijednih voda uzrokuju onečišćenja podzemnih i površinskih voda. Nabava boja koje se razrjeđuju s vodom svako je pozitivan prinos zaštiti okoliša. Ostaci boja i lakova ne smiju se nikad zbrinjavati izlivanjem u kanalizaciju.

Motorna ulja i uljni filtri moraju se zbrinjavati kao opasne tvari. Poznata je tvrdnja da jedna litra motornog ulja može zagađiti milijun litara pitke vode. Motorna ulja mogu sadržavati i različite dodatke koji su naročito opasni za okoliš. Ispravno odvojeno prikupljena motorna ulja mogu se odlično materijalno i energijski reciklirati. Otpadna motorna ulja i uljne filtre neophodno je odložiti u reciklažna dvorišta.

Rashladni uređaji (hladnjak) u svom sustavu mogu sadržavati fluorirane i fluorklorirane ugljikovodike koji nekontrolirano ispušteni u atmosferu oštećuju ozonski sloj.

Rasvjetne fluorescentne cijevi mogu sadržavati teške metale kao što je živa.







Sredstva za čišćenje sanitarija mogu sadržavati lužine i klorirane spojeve te zahtijevaju kod upotrebe i čuvanja posebne mjere opreza.

Sredstva za zaštitu biljaka i sredstva za uništavanje nametnika vrlo često sadrže otrovne tvari kao npr. DDT. DDT je zbog izuzetne opasnosti zabranjen zakonom.

Opasni otpad iz obrta, malih pogona, trgovina, ugostiteljskih objekata prema Zakonu o otpadu RH vlasnik mora evidentirati i predati za to ovlaštenim tvrtkama.

2.5.3. Ambalažni otpad

Prirodna ambalaža u prirodi se biološki razgrađuje i pretvara u humus. Jedini ispravni postupak gospodarenja ovom vrstom otpada je kompostiranje. *Umjetna ambalaža* je proizvod u obliku kutija, omota, posuda koji služe za držanje drugog proizvoda u svrhu njegove zaštite, rukovanja i prodaje. Kao materijali upotrebljavaju se: staklo, plastika, papir, karton, drvo i dr. Kada se proizvod jednom otpakira uz proizvod nastaje i *ambalažni otpad*. U praksi pak susrećemo tri osnovne vrste ambalaže: transportna, prodajna i prepakirana. Osnovni preduvjet recikliranja ambalažnog otpada je odvojeno prikupljanje na mjestu nastanka. Prema važećem zakonu ovaj se otpad prikuplja, ovisno o vrstama materijala u odvojene spremnike koji imaju karakteristične boje:

-  zelena----staklo
-  bijela----bezbojno staklo
-  plava----papir, karton
-  siva----- metali
-  žuta----- plastika
-  smeđa----drvo

Obavezno je na spremnike staviti oznaku o vrsti ambalažnog otpada koji se odlaže kao i uputu potrošaču o načinu odlaganja ambalažnog otpada u pojedini spremnik. Također su prihvatljiva rješenja da se jedan spremnik višenamjenski koristi za odvojeno odlaganje različitih vrsta ambalaže.

Staklo se proizvodi od smjese sirovina i staklenog loma taljenjem pri temperaturi od 1600 °C. Staklena taljevina prevodi se nakon toga u stakleni predmet. Jedno od odličnih svojstava stakla je mogućnost potpunog recikliranja, stoga se provodi njegovo odvojeno prikupljanje. Tako se od 1 tone staklenog loma, uz utrošak energije, dobije 1 tona novih staklenki, jednake kvalitete (zatvara se kružni tok proizvoda). Korištenje staklenog loma u proizvodnji staklene ambalaže ima određene prednosti:

1. smanjuje se upotreba primarnih sirovina (pijesak i soda kojih u prirodi ima u ograničenim količinama) te se smanjuje i količina utrošene vode potrebne prilikom njihove eksploatacije,
2. smanjuje se potrošnja energije,
3. smanjuje se emisija štetnih plinova u atmosferu,
4. rasterećuju se komunalne deponije (oko 8-10% smeća čini stakleni lom!).

U idealnim uvjetima staklo se može neograničeno mnogo puta reciklirati. Pri tome treba navesti dva osnovna izvora staklenog loma:

1. poduzeća koja koriste ambalažno staklo u svojoj proizvodnji – tehnološki stakleni lom
2. komunalna poduzeća – koja prikupljaju stakleni lom od građanstva.



Udio stakla u kućnom otpadu iznosi cca 10%, a početni i najvažniji korak je pravilno postupanje sa staklenim otpadom. Izbjegavanje nastajanja otpada, osobito se odnosi na staklenu ambalažu, kao i mogućnosti ponovne upotrebe:

- ponovno punjenje staklenih boca,
- korištenje prazne ambalaže u druge svrhe.

Odvojeno prikupljanje je preduvjet uspješnom recikliranju te posebno ovisi o svijesti i educiranosti stanovništva koje treba biti obaviješteno o sljedećim pravilima:

- staklene boce odlažu se u posebne zelene spremnike,
- ravno prozorsko staklo odlaže se isključivo u reciklažna dvorišta
- ostale vrste treba odvojeno prikupiti i savjetovati se s nadležnom tvrtkom.

Nedostatak staklene ambalaže je znatno povećanje bruto mase robe koja se transportira pa samim time značajno rastu i troškovi transporta.



a) kontejner za staklo



b) kontejner za papir

Slika 3. Kontejneri za odvojeno prikupljanje a) stakla i b) papira.

Papir i karton

Odvojenim prikupljanjem na mjestu nastanka moguće je organizirati potpuno i kvalitetno recikliranje papirnog otpada. Iz papirnog se otpada najprije predobradom izdvajaju nečistoće te provodi razvrstavanje u skupine koje zatim preuzimaju tvornice papira.

U tvornici papira od papirnog otpada složenim se postupkom izdvajaju reciklirana vlakna.

Recikliranje započinje otapanjem papirnog otpada u vodi i stvaranjem pulpe, a zatim se izdvajaju nečistoće. Kod novinskog papira potrebno je ukloniti tiskovnu boju DE-Inking postupkom. Nakon upjenušavanja i flotacije pjena se odsiše s površine pulpe. Taloženjem se odstrane teške tvari, a istovremeno se provodi postupak izbjeljivanja. Tako pripremljena masa prolazi kroz veliki broj valjaka koji iz papira istiskuju vodu te formiraju neprekidnu traku recikliranog papira. Nepotrebno je uopće spominjati važnost ovog zatvorenog kružnog toka na očuvanje prirode, posebno šuma. Glavni nedostatak recikliranja je ograničenost broja ponovne uporabe. Recikliranjem papirnog otpada može se količina kućnog otpada smanjiti za 25%, a time i potreba za proširenjem kapaciteta odlagališta. Odvojeno prikupljanje papirnog otpada provodi se uopćenom **plavih** spremnika, postavljenim na javnim površinama te u reciklažnim dvorištima.

U ove spremnike dozvoljeno je odlagati:

- ✚ novine i časopise
- ✚ kompjuterski papir
- ✚ prospekte
- ✚ kataloge
- ✚ knjige
- ✚ sve vrste bilježnica
- ✚ karton
- ✚ papirne fascikle

Nedozvoljeno je odlagati:

- ✚ plastiku
- ✚ indigo
- ✚ ugljeni papir
- ✚ faks papir
- ✚ fotopapir
- ✚ pelene i sl.

Papirni otpad (novine, karton, revije ...) neophodno je prethodno razvrstati na mjestu nastanka i to u domaćinstvima, uredima, bolnicama itd., prije njegova odlaganja. Također, postoje i reciklažna dvorišta koja nam stoje na raspolaganju ako želimo odvojeno odložiti veće količine papirnog otpada.



2.5.4. E- otpad

Uslijed brzog napretka tehnologije novi električni i elektronički uređaji sve su pristupačniji pa se u svijetu stvara nekoliko milijuna tona elektroničkog otpada, godišnje.¹¹ Osim što se nagomilava u golemim količinama, ova vrsta otpada je vrlo opasna za prirodu i za ljudsko zdravlje. Električni i elektronički otpad, tj. e-otpada naziv je za istrošene elektronske proizvode: računala, monitore, čipove, štampanje, tonere, telefaks i fotokopirne uređaje, telefone, mobilne telefone, televizore, strojeve za pranje rublja, mikrovalne pećnice, usisivače, foto-aparate koji nam više nisu potrebni.

Kada se električni uređaji bacaju u smeće i završavaju na deponijima ili se nepravilno recikliraju, štetne kemikalije iz njih završavaju u zemlji, zraku i vodi. Za živi svijet, vrlo otrovni elementi kao što su: olovo, kadmij, živa, nikal, cink, litij, barij, arsen, berilij, krom, fosfor, silicij itd. i s procjednim vodama dospijevaju na obale rijeka te tako zagađuju vode, koje više nisu pogodne za piće, čak ni nakon prokuhavanja. Računalna oprema sastoji se od preko tisuću raznih materijala, od kojih su neki vrlo otrovni, no mogu se izdvojiti i male količine vrijednih materijala: bakar, aluminij, zlato i srebro.



<http://eotpad.blogspot.hr/p/preuzimanje-brosure.html>

Prosječni životni vijek računala smanjio se s pet na dvije do tri godine. Države EU proizvode oko 14 kg e-otpada po godinu i stanovniku, recikliraju gotovo 90%, u HR 2015. godine iz kućanstava je odvojeno i skupljeno cca 6 kg /god./stanovniku., reciklira se ukupno 45 %, a 2019. planira se reciklirati 85 % EE otpada. Znatno je jednostavnije i ekonomski isplativije reciklirati veliku bijelu tehniku iz kućanstava (80-90%) od računala. Električni otpad važan je izvor sekundarnih sirovina pa se u mnogim zemljama prikuplja i ponovno koristi ili reciklira. E-otpada javlja se i u komunalnom i u industrijskom otpadu, a troškovi njegova oporavka iznimno su visoki. U ekološki sve osvještenijoj Europi o tome skrbe već dulje vrijeme pa je početkom 2003. g. objavljena smjernica o električnom i elektroničkom otpadu. U njoj su propisani ciljevi, aktivnosti i rokovi za njihovo ispunjenje, odgovornosti kao i moguća odstupanja kod zbrinjavanja te vrste otpada. Državama koje se spremaju za ulazak u EU zahtjevi iz te smjernice mogu poslužiti kao okvir u organizaciji gospodarenja tom vrstom otpada. Prilikom zakonodavnog postupka za pokretanje nove Direktive Europske unije - Direktiva Europskog parlamenta i Vijeća o električkom i elektroničkom otpadu pod nazivom WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) koja regulira prikupljanje i reciklažu e-otpada, u svim fazama sudjelovale su i neke kompanije vodećih svjetskih marki IT i foto industrije poput HP-a, Canona...WEEE direktiva koristi jasan princip koji se zasniva na odgovornosti svakog pojedinog proizvođača tzv. IPR (Individual Producer Responsibility) princip. Svaki proizvođač bit će odgovoran za svoje proizvode isporučene nakon kolovoza 2005. godine. Od 2006. godine stanovnici Švicarske sve svoje stare kućanske aparate i uređaje mogu besplatno odložiti na prodajnim mjestima ili reciklažnim punktovima. Tako npr. HP centri za reciklažu širom svijeta obrade oko dva milijuna kilograma računalnog hardwarea svakog mjeseca, a sami sebi postavljaju ciljeve da svake godine recikliraju sve veće količine električnih proizvoda i oprem. Pilot-projekti koje je započeo HP poslužili su kao pokus za uvođenje WEEE zakona, i pokazali su izvrsne rezultate. U Reutlingenu u Njemačkoj projekt koji su vodili HP i lokalne vlasti pokazao je da su ljudi vrlo zainteresirani za recikliranje IT opreme kad im se za to pruži prilika. Udruživanjem snaga s tvrtkama Sony Europe, Braun i Electrolux, HP je već stvorio europsku platformu za reciklažu (ERP) - zajedničku platformu za recikliranje električnog i elektroničkog otpada na razini koja obuhvaća cijelu Europu. ERP platforma je formirana da bi se aktiviranjem mehanizma smanjila cijena za potrošače. Sada i druge kompanije kao što su Samsung, Logitech i Remington nastoje problem elektronskog otpada rješavati na europskom, umjesto na državnom nivou.

U SAD-u više od polovine odbačenih računala u dobrom su radnom stanju. Manje od 10% zastarjele računalne opreme obnavlja se ili reciklira. budući da je jedan dio elektroničnih i elektroničkih uređaja u ispravnom stanju ili ih je moguće obnoviti i vratiti u radno stanje malim popravcima (ponekad samo čišćenjem), u zemljama zapadne Europe izuzetno su popularni, a zbog niskih cijena i dobro posjećeni dućani rabljene elektroničke robe (second-hand shop electronic).

Države EU proizvode oko 14 kg e-otpada/ god./ stanovniku, recikliraju gotovo 90%, u HR 2015. godine iz kućanstava odvojeno je skupljeno cca 6 kg /god / stanovniku, a reciklirano oko 45 %, a 2019. planira se oporabiti 85 % EE otpada. E-otpada se od građana uzima besplatno, dok se tvrtkama naplaćuje cca 100 kn/kom. Prema procjenama MZOP u Hrvatskoj nastaje 30-45 tisuća tona e-otpada godišnje, odnosno 6,67-10,11 kg/g-stanovniku, a njegove količine rastu oko 10% svake godine. U Hrvatskoj prema Zakon o otpadu električni i elektronički otpad svrstan je u opasan otpad, zato što se prilikom izrade električnih i elektroničkih uređaja koriste i brojni kemijski spojevi opasni za ljudsko zdravlje i okoliš. Ekološki osvješteniji građani odvoze ga u reciklažna dvorišta za prikupljanje elektroničkog otpada. Sve više gospodarskih subjekata vodi brigu o tom otpadu, prikuplja ga i



skladišti. Uz ono na Jakuševcu u Zagrebu postoje četiri takva reciklažna dvorišta. Prvi pilot-projekt izdvojenog sakupljanja i recikliranja e-otpada iz domaćinstava u Hrvatskoj, započeo je Grad Zagreb potkraj 1998. godine te se svijest i upoznatost građana s ovim problemom polako budi i povećava. Međutim, nedostaje zakonska regulativa, nedovoljan je nadzor kretanja e-otpada, ne nadzire se uvoz elektroničke tehnike (s velikim potencijalom otpada), nerazvijeno je tržište za otkup uporabivih dijelova otpadne elektronike, ne postoji obveza kompenzacijskog procesa otpadne elektroničke opreme u bilanci prodaje nove opreme te se ne plaća naknada za gospodarenje. Hrvatski sabor donio je Strategiju gospodarenja otpadom. Smjernice za jačanje sustava gospodarenja e-otpada su: odvojeno sakupljanje e-otpada na dostupnim skupljalištima kako bi se uporabivi dijelovi (p l a s t i k a , metal i sl..) izdvojili i ponovno iskoristili, a opasni zbrinuli na odgovarajući način; uvođenje naknade na uvoz i proizvodnju; ostataka (uglavnom opasnog otpada) na propisan način; odvojeno prikupljanje rashladnih plinova i gospodarenje na propisan način; izvoz otpada koji se ne može zbrinuti ili iskoristiti u Hrvatskoj.

2.5.5. Biološki otpad

Biološki otpad čine vrtni ili zeleni otpad i kuhinjski otpad tj. ostaci od pripreme hrane. Najpovoljnije je biootpad odmah na mjestu nastanka biološki preraditi u kvalitetni kompost.

Tri su osnovna načina kvalitetnog prikupljanja biootpada:

- ✚ *sustav dolaženja po biootpad*- postavljene su smeđe posude koje odvozi nadležna služba,
- ✚ *sustav donošenja biootpada*- postoji središnje mjesto prikupljanja,
- ✚ *prigodna prikupljanja* organiziraju se u određenim vremenskim razdobljima,

Najvažnije je za uspješno iskorištavanje ove vrste otpada te provesti pravilno odvajanje biološki lako razgradljivih tvari već u kuhinji, tj. mjestu nastanka.

U smeđu posudu za biootpad dozvoljeno je odlagati:

- ❖ kuhinjski otpad (kore voća i povrća, kruh, talog kave i sl.)
- ❖ vrtni ili zeleni otpad (granje, lišće, otkos trave, gnjilo voće i sl.)
- ❖ ostali biootpad (božićna drvca, kosa i dlaka, piljevina i sl.)

Posebno je **zabranjeno** u biootpad odlagati opasne vrste otpada (baterije, kemikalije, ljepila i sl.). Važno je također spomenuti da recikliranje biootpada osigurava najveće pozitivne prinose zaštiti prirode.



3. CJELOVIT SUSTAV GOSPODARENJA OTPADOM

Čovjek je otpad praktički počeo stvarati od prvih dana svoga razvoja. Vrlo rano je uočena opasnost od nekontroliranog odlaganja otpada za ljudsko zdravlje. Tako je u Ateni oko 500. godine prije nove ere donesena prva poznata odredba o zabrani bacanja otpadaka na ulice, a postojala su i odlagališta smeća, koja su morala biti udaljena najmanje oko 2 km od gradskih zidina. Početkom industrijske ere, s pojavom sve većih količina otpada koji je osim toga i po sastavu postajao sve zahtjevniji glede zbrinjavanja, gradske uprave su se počele brinuti o otpadu. Način zbrinjavanja otpada kakav je danas poznat počeo se uvoditi u velikim europskim gradovima tek u prvim desetljećima prošlog stoljeća, npr. prvo naplaćivanje odvoza otpada od građana, kao proizvođača otpada, uvedeno je tek u 30-tim godinama prošlog stoljeća u Beču.

Gospodarenje otpadom prioritetno je pitanje u zaštiti okoliša te rješavanju tog pitanja treba pristupiti sustavno i temeljito. Problemi vezani uz otpad nisu novi oni su samo s razvojem velikih naselja i industrijalizacijom postali veći i teže rješivi. Stoga su gradske vlasti unatrag 20-30 godina počele su uvoditi sustave za gospodarenje otpadom bile suočene sa sve većom količinom otpada, ali i svjesne materijalnih i energetskih svojstava pojedinih vrsta otpada. Pod pojmom **gospodarenje otpadom** podrazumijeva ekonomično i po okoliš razumno upravljanje cjelokupnim životnim vijekom/ciklusom otpada. Nadalje, podrazumijeva brigu o otpadu koji nastaje u svim fazama nastajanja proizvoda (prerada sirovine, proizvodnja i prerada) te odlaganje nakon upotrebe što uključuje sakupljanje, prijevoz, iskorištavanje, obrađivanje i odlaganje, u skladu sa zakonskim obvezama i s punom odgovornošću. Sinonim za pojam **gospodarenje otpadom** je **zbrinjavanje otpada**, iako neki autori nalaze suštinsku razliku između ta dva pojma. Organizirano sakupljanje otpada je prvi korak gospodarenja otpadom. U razvijenim je zemljama organiziranim sakupljanjem komunalnog otpada obuhvaćeno više od 90% ukupne populacije, a vrlo često je obuhvaćena gotovo cijela populacija dok u zemljama u razvoju u prosjeku je to jedva jedna trećina. Neskupljeni otpad završava doslovno svugdje u okolišu. Samo malo zemalja je do sada, radi što racionalnijeg iskorištavanja pojedinih vrsta otpada, organiziralo odvojeno sakupljanje pojedinih vrsta otpada već na mjestu nastanka u kućanstvima. Najčešće se radi o sustavu odvojenih spremnika (kontejnera) za papir, staklo, plastiku i organski dio otpada koji se nalaze u svakom kućanstvu. Dio komunalnog otpada odvojeno se skuplja i na principu donošenja otpada na tzv. eko-otoke ili reciklažne centre. U njih građani mogu donijeti i druge vrste otpada: različita neiskorištena kemijska sredstva koja se upotrebljavaju u kućanstvu, stare baterije, metal, stari lijekove. Prije industrijske upotrebe ovako skupljeni materijali (otpad) moraju se sortirati jer je inače teško postići da se u pojedinom spremniku ne nađe i nešto što se ne bi smjelo u njemu naći. Udio izdvojenih otpadnih materijala ovisi o organiziranosti u društvu i o kulturi življenja. Postoje zemlje u kojima se na taj način smanji količina otpada koji treba kasnije obraditi i /ili odložiti i više od 50%. Odvojeno sakupljanje pojedinih vrsta otpada u pravilu je skuplje od skupljanja mješovitih vrsta otpada. U zbrinjavanju/preradi pojedinih vrsta otpada troškovi mogu biti niži ili viši od troškova klasičnog odlaganja ovisno o vrsti otpada (na što utječe postupak pred obrade ili proizvodnja istog materijala od recikliranog materijala). Tijekom 70-tih godina dvadesetog stoljeća pojavio se veliki broj tzv. "end-of-pipe" tehnologija, koje su podrazumijevale obradu otpada na kraju proizvodnje. Otpad je obrađivan na različite, ponekad vrlo skupe, načine. Dakle, smanjen je izravan utjecaj industrijske proizvodnje na okoliš, ali bilo je to samo djelomično rješenje. Povećavali su se troškovi, a otpad se samo premještao iz jedne prirodne sredine u drugu. Kasnijih godina započinje razvoj tehnologija recikliranja, koje su nastale kao posljedica stvaranja brojnih odlagališta otpada, opasnosti od njihova utjecaja na okoliš i rastućih cijena sirovina. Mogućnosti recikliranja ograničene su visokim ulaganjima i visokim utroškom energije što je utjecalo na razvoj čistijih tehnologija.

3.1. DEFINIRANJE CJELOVITOG SUSTAVA GOSPODARENJA OTPADOM

Cjelovit sustav gospodarenja otpadom RH obuhvaća uklanjanje odbačenog otpad saniranje postojećih neuređenih odlagališta koja ugrožavaju okoliš i zdravlje ljudi; i, najvažnije, učinkovito upravljanje tokovima različitih vrsta otpada, od proizvođača otpada do njegovog sigurnog odlaganja. Za razvoj i uspostavu takvog sustava potreban je Plan gospodarenja otpadom u RH koji je definiran Strategijom gospodarenja otpadom⁸ koja je u skladu s EU direktivama i to: Framework Direktive on Waste (Council Directive 75/442/EEC as amended by Council Directives 91/156/EEC, 91/692/EEC, Decision 96/350/EEC); Directive on Hazardous waste (Council Directive 91/689/EEC as amended by Council Directive 94/31/EC) i Packaging and packaging waste Directive (Council Directive 94/62/EC). Strategija gospodarenje otpadom sastavni je dio Strategije zaštite okoliša koja je donesena Zakonom o zaštiti okoliša („Narodne novine“, br. 82/94. i 128/99.) Ovaj dokument govori o cjelini postupanja s



različitim vrstama otpada (komunalni, tehnološki, opasni) na teritoriju RH, od njegovog nastanka pa sve do konačnog zbrinjavanja, s osnovnim ciljem ostvarenja i održanja cjelovitog sustava gospodarenja otpadom koji će biti ustrojen prema suvremenim standardima i zahtjevima, a sa svrhom da smanji na najmanju moguću mjeru nepovoljni utjecaj otpada na okoliš zbog njegovog napuštanja, odbacivanja ili nekontroliranog odlaganja, odnosno da postupanje s otpadom bude u skladu s načelima održivog razvoja. *Održivi razvoj* znači djelovanje unutar prihvatnog kapaciteta okoliša. Prihvatni kapacitet podrazumijeva mjeru sposobnosti određenog ekosustava da prihvati sveukupna djelovanja bez trajne štete po njegove prirodne i estetske vrijednosti te po ljudsko zdravlje. Procijenjeno je da se u Hrvatskoj proizvodi ukupno oko 13,2 mt/god otpada, odnosno 2,9 tona po stanovniku godišnje. Sav taj otpad treba zbrinuti, njime gospodariti na način da se koriste njegova vrijedna svojstva. U sklopu toga posebno značenje treba dati gospodarenju ambalažnim otpadom kao posebnoj kategoriji otpada u sustavu odvojenog skupljanja i prerade ambalažni otpad³. Da bi se smanjila količina ambalaže i ambalažnog otpada, Europska unija je donijela posebnu direktivu (94/62/EC), kojom su svi oni koji ambalažu stavljaju na tržište obavezni da se pobrinu za njeno zbrinjavanje. Proizvođači ambalaže moraju osigurati najmanje 50%, a najviše 60% prerade/iskorištavanja otpadne ambalaže, pri čemu treba materijalno izravno reciklirati najmanje 25% ukupne ambalaže, a potom od svakog od ambalažnih materijala najmanje 15% (papir i karton, plastika, drvo, metal, staklo, višeslojni materijali). Ispunjavanje tih uvjeta nije jednostavno, ali je postalo obvezom za svaku državu koja namjerava postati članicom EU-a. U tom pogledu Strategija gospodarenja otpadom u RH, utvrdila je smjernice za unapređenje sustava kojima je cilj smanjivanje nastanka ambalažnog otpada, poticanje ponovne upotrebe, recikliranje i drugi način uporabe, strogo ograničenje i prestanak konačnog odlaganja ambalažnog otpada, promjena dizajna u cilju smanjenja ambalaže i uvođenje naknada za proizvođače i uvoznike radi organiziranja sustava skupljanja obrađivanja i zbrinjavanja ambalažnog otpada. Višekratna upotreba ambalaže jedan je od najjeftinijih i najučinkovitijih doprinosa smanjivanju nastajanja otpada, a reciklažom ambalažnog otpada rasterećuju se odlagališta, smanjuju se štetne emisije i štede prirodne sirovine. Prema najnovijim istraživanjima težinski udio ambalaže u komunalnom otpadu je oko 25%, a volumni je udio veći od 50%. Treba imati u vidu da je potkraj 90-tih godina procijenjena ukupna godišnja količina ambalažnog otpada u Hrvatskoj oko 320 tisuća tona, odnosno 72 kg po stanovniku te da svake godine odlaganje toga otpada zauzima 2,4 ha zemljišta. U Hrvatskoj se godišnje proizvede i stavi na tržište 1,7 milijardi boca, a 20 milijuna eura potroši se na uvoz PET ambalaže. Direktiva EU za ambalažu i ambalažni otpad određuje da članice moraju organizirati sustav skupljanja i recikliranja sakupljene ambalaže, a svaka članica treba odlučiti o metodi skupljanja koja joj je najprihvatljivija.

3.1.1. Sustav prikupljanja otpadne ambalaže

Da bi se ambalaža efikasno sakupila, neophodno je organizirati sustav sakupljanja za određeno područje. Danas, glavnina europskih gradova ima organizirane sustave za sakupljanje različitih ambalažnih materijala i drugog otpada koji se može reciklirati. Preduvjeti za uspješno sakupljanje upotrijebljene ambalaže jesu: osiguravanje mogućnosti odvojenog sakupljanja, adekvatno označavanje ambalaže te edukacija potrošača. Sakupljena PET ambalaža sadrži i određeni postotak plastike koji se mora sortiranjem razdvojiti na relativno čiste materijale. Razdvajanje se može odvijati i na samom mjestu prikupljanja, odnosno mjestu distribucije sofisticiranim strojevima za prihvat ambalaže, RVM's (eng. Reverse vending machines). Danas visoka tehnologija x-zraka i infracrvenih senzora ima sve veću primjenu u sortiranju sakupljene ambalaže, a njenom primjenom ubrzava se razdvajanje i smanjuju troškovi do 25%. Automatsko razdvajanje boca trenutno se upotrebljava u Francuskoj, Njemačkoj, Velikoj Britaniji, Italiji, Švicarskoj, Švedskoj, Norveškoj i sl., a kapaciteti su im preko jedne tone na sat. Poslije sortiranja boce se prešaju u bale, radi redukcije volumena i lakšeg transporta te se šalju na recikliranje gdje se tako pripremljena sirovina usitnjava, pere radi osiguranja što veće konačne čistoće sirovine. Nakon toga se sirovina pretvara u granule koje se ponovno upotrebljavaju kao sirovina za novi proizvod. Različita paleta tehnika se upotrebljava za sakupljanje i razdvajanje ambalaže. Lokalne zajednice izabiru sustav na temelju niza faktora kao što su troškovi, lokalni okoliš i dostupne lokacije, mogućnost servisiranja postojećih metoda i razina integracije sakupljanja ambalaže ovisi o pojedinim sustavima sakupljanja. Sukladno tome u zemljama EU i razvijenim zemljama svijeta primjenjuju se različiti sustavi sakupljanja ambalažnog otpada, a najčešći su:

- sustav sakupljanja po kućanstvima (kerb side collection),
- sustav kontejnera na određenim lokacijama (drop-off collection),
- sustav pologa (depozita).



Sustav sakupljanja po kućanstvima jedan je od sveobuhvatnih i najčešće primjenjivih načina sakupljanja otpadnih plastičnih boca i drugih materijala koji se mogu reciklirati. Od kućanstava se zahtijeva da prepoznaju i odvoje otpad koji se može reciklirati. Odvojeno sakupljeni otpad smješta se ispred kućanstva u posudu (kontejner) namijenjenu za taj materijal ili u plastičnu vreću koja je adekvatno označena. Ovim načinom sakupljanja prema europskim iskustvima postižu se rezultati do 60% sakupljenih ciljanih materijala koji se mogu reciklirati, a otpadna ambalaža sakupljena na ovaj način sadrži nizak stupanj onečišćenja. Ovaj sustav sakupljanja po kućanstvima je teško izvediv ukoliko nije osigurana stimulacija u vidu smanjenja troškova odvoza po kućanstvima u korelaciji s količinom sortiranog otpada. Naime, u Hrvatskoj se odvoz otpada naplaćuje po količini stambene površine, a ne po volumenu proizvedenog otpada umanjeno za količinu sortiranog otpada. Sustav sortiranja otpada na razini kućanstava u Hrvatskoj još je uvijek isključivo na razini dobrovoljnog uključivanja stanovnika.

Sustav kontejnera na određenim lokacijama podrazumijeva sakupljanje ambalažnog otpada po kućanstvima, a zatim odnosi na mjesta gdje su smješteni kontejneri. Učinkovitost ovakvog sakupljanja ovisi o smještaju kontejnera, pristupu kontejnerima i blizini svih kućanstava. Prema dosadašnjim iskustvima sustavom kontejnera sakupi se 10-15% korisnog otpada. Međutim, sakupljena otpadna ambalaža ima značajan postotak nečistoća, čak 10-30 % što uzrokuje smanjenje njegove cijene na tržištu sekundarnim sirovinama. Istraživanja su pokazala da sakupljanje više vrsta otpadnog materijala na jednom mjestu povećava sakupljenu količinu korisnog otpada, stoga se preporuča da se na jednom mjestu organizira kombinirano sakupljanje ambalažnog otpada – zeleni otoci (plastičnih boca, limenki, staklenih boca i papira). Ovaj sustav također ima nedostataka jer se temelji na dobrovoljnom sudjelovanju stanovnika, a europska iskustva pokazuju da se sustavom kontejnera sakupi mala količina otpadne ambalaže.

Sustav pologa koji je Pravilnikom o ambalaži i ambalažnom otpadu ("Narodne novine" broj 97/05 i 115/05) uveden u Hrvatskoj, podrazumijeva da se za povrat ambalaže (boce i limenke) dobiva novčana naknada. Na taj se način kupac motivira na povrat boce. Novčana naknada se najčešće osigurava iz sredstava proizvođača i svih koji stavljaju ambalažu na tržište, a indirektno u cijeni proizvoda. Ovaj pristup je uobičajen u skandinavskim zemljama, Nizozemskoj, Njemačkoj i Švicarskoj. Sustav osigurava vrlo visok postotak povrata otpadne ambalaže, i preko 90% u skandinavskim zemljama. Prednost ovog sustava sakupljanja PET ambalaže ne očituje se samo po količini sakupljene ambalaže (90%) već i po malom postotku nečistoća koje sadrži tako prikupljena ambalaža. U organizaciju sustava moraju biti uključeni proizvođači, veletrgovci, distributeri i potrošači. Isto tako provedba zahtijeva kompleksnu i relativno skupu logistiku. Postupkom recikliranja dobiva se sirovina (granulat) za proizvodnju novih PET boca koje se koriste za ponovno punjenje. Sustav depozita zahtijeva da se ambalaža vrati trgovinama (skupljači), koje potrošaču za vraćenu jedinicu ambalaže plaćaju propisanu naknadu. Iskustva pokazuju da se time u trgovinama ostvaruje veći promet. U trgovinama se radi lakšeg organiziranja prihvata ambalaže koriste strojevi za prihvatanje ambalaže. Namjena stroja je da omogući prihvaćanje većeg broja boca smanjenjem dimenzija boca, da prepozna materijal radi sortiranja i da osigura informaciju o prihvaćenoj količini ambalaže radi plaćanja nadoknade ili neke druge vrste motivacije donositelju. Ovisno o vrsti RVM plastične boce mogu se prešati ili usitniti upotrebom određene opreme prije skladištenja, a smanjenje volumena omogućava smanjenje broja obilazaka tijekom sakupljanja PET ambalaže. Boce se također mogu skladištiti u formi u kojoj se ostave. Kapaciteti skladištenja variraju. Manje jedinice RVM's obično mogu prihvatiti 350-600 boca – 30kg što je usporedivo s 1.100 l kontejnerom. Veće jedinice zahtijevaju višestruko razdvajanje i mogu skladištiti do 1 t stisnutog materijala (17.000 dvolitarskih boca). Sustav depozita prema iskustvima zemalja EU pokazao se kao najkvalitetniji i najučinkovitiji jer se ovakvim sustavom prikupi preko 90 % otpadne ambalaže. Ovakav sustav gospodarenja ambalažnim otpadom odgovarajuće je uređen u Njemačkoj, Švicarskoj, Nizozemskoj i skandinavskim zemljama, u kojima je postotak povrata otpadne ambalaže iznimno visok (preko 90%). U zemljama EU koje nisu uvele ovaj sustav već su organizirale sustav na načelu dobrovoljnosti (sakupljanje po kućanstvima i sustavom kontejnera) rezultati sakupljanja su znatno niži, odnosno od 20 do 30%. Zakon o otpadu ("Narodne novine" br. 178/04) nalaže odvojeno sakupljanje i skladištenje otpada čija se vrijedna svojstva mogu iskoristiti, a Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu uređuje način postupanja s ambalažom i ambalažnim otpadom.

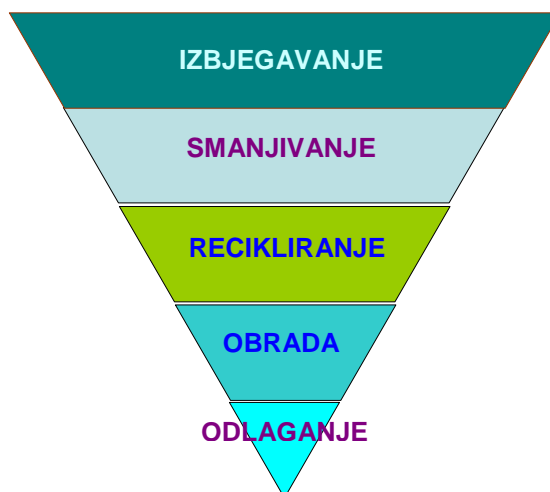
Pravilnikom o ambalaži i ambalažnom otpadu (dalje: Pravilnik o ambalažnom otpadu) propisuju se:

- obveze proizvođača, uvoznika, ambalažera i prodavatelja u proizvodnji, na tržištu i uporabi ambalaže i ambalažnog otpada,
- način naplate naknade za ambalažu i ambalažni otpad (naknade zbrinjavanja, povratne i poticajne),



- način prikupljanja i gospodarenja ambalažom i ambalažnim otpadom,
- način isplate naknada potrošačima za vraćenu jedinicu povratne ambalaže,
- te druga pitanja vezana za gospodarenje ambalažnim otpadom.

Izgradnja cjelovitog sustava gospodarenja otpadom obuhvaća nadzor nad tokovima otpada, a naglasak je na potrebi poduzimanja preventivnih mjera i davanja podrške nastojanjima da se količina otpada svede na najmanju mjeru. To bi trebalo izravno doprinijeti smanjivanju iskorištavanja prirodnih izvora, minimiziranju onečišćavanja okoliša te smanjivanju količina proizvedenog otpada.

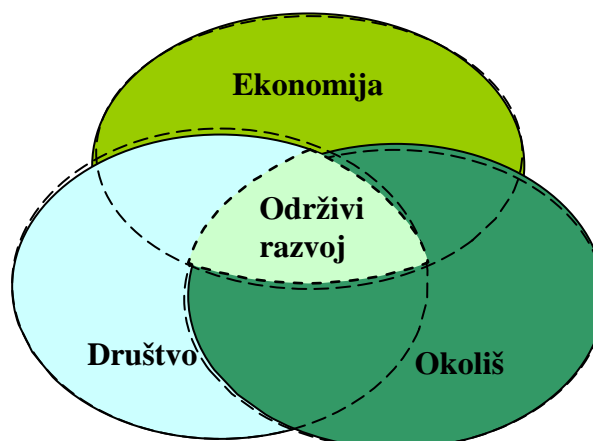


Slika 4. "Piramida" prioriteta u gospodarenju otpadom.

Otpad, posebice tehnološki otpad iz industrijskih postrojenja, specifično je opterećenje za okoliš i jedan od osnovnih onečišćavala okoliša. Postoji niz novijih pristupa ka procjeni i provedbi mogućih opcija smanjenja onečišćenja uz što manje troškove. Moguće uštede u troškovima poslovanja baziraju se na manjoj potrošnji sirovina, vode i energenata te smanjenju troškova za gospodarenje otpada. Novije strategije zaštite okoliša ističu potrebu štednje ograničenih prirodnih resursa. Svaki proizvod sagledava se kroz njegov ukupni utjecaj na okoliš, tijekom cijelog "životnog vijeka", od proizvodnje i primjene do konačnog zbrinjavanja. Kada se počelo ozbiljnije razmišljati kako umanjiti onečišćenje okoliša proizvedenim otpadom, počele su se razvijati i nove teorije upravljanja otpadom. Prve strategije su se temeljile na prikupljanju i kontroliranom odlaganju otpada dok su najnovije strategije usmjerene gotovo isključivo ka prevenciji. Određene razlike koje postoje u razradi i provedbi strategije postupanja s otpadom, posljedica su razlika u koncepcijama ukupne legislativne pojedine države. Strategije se mijenjaju sukladno dostignutoj razini tehnološkog znanja, gospodarskoj snazi i jačanju ekološke svijesti u pojedinom društvu.

3.2. ODRŽIVI RAZVOJ

Održivim razvojem smatra se uravnoteženi tehnološki napredak, održivi ekonomski razvoj i unapređenje socijalne jednakosti društva i kvalitetan okoliš. Osnovni koncept održivog razvoja sastoji se od tri komponente društvo, ekonomija i okoliš. Cilj održivog razvoja moguće je postići ako su zadovoljena sva tri uvjeta, a za njegovo postizanje potrebno je riješiti čitav niz globalnih i lokalnih problema. No, jedan od glavnih problema je globalna nejednakost i velika rasprostranjenost siromaštva, tako 20% svjetske populacije uzima skoro 83% ukupnog svjetskog dohotka, a 12% svjetske populacije konzumira 55 do 60% svjetskih resursa. Postoji vidljiva veza između siromaštva i kvalitete okoliša, znatno veće onečišćenje okoliša može se primijetiti kod bogatih i razvijenih zemalja. Drugi globalni problem okoliša je promjena klime što je posljedica prevelikog onečišćenja okoliša, tj. dolazi do prekoračenja kapaciteta apsorpcije onečišćenja od strane okoliša. Stoga se moraju rješavati problemi onečišćenja zraka i zbrinjavanja otpada na lokalnom ili regionalnom nivou.



Slika 5. Proces postizanja održivog razvoja – humanog razvoja.

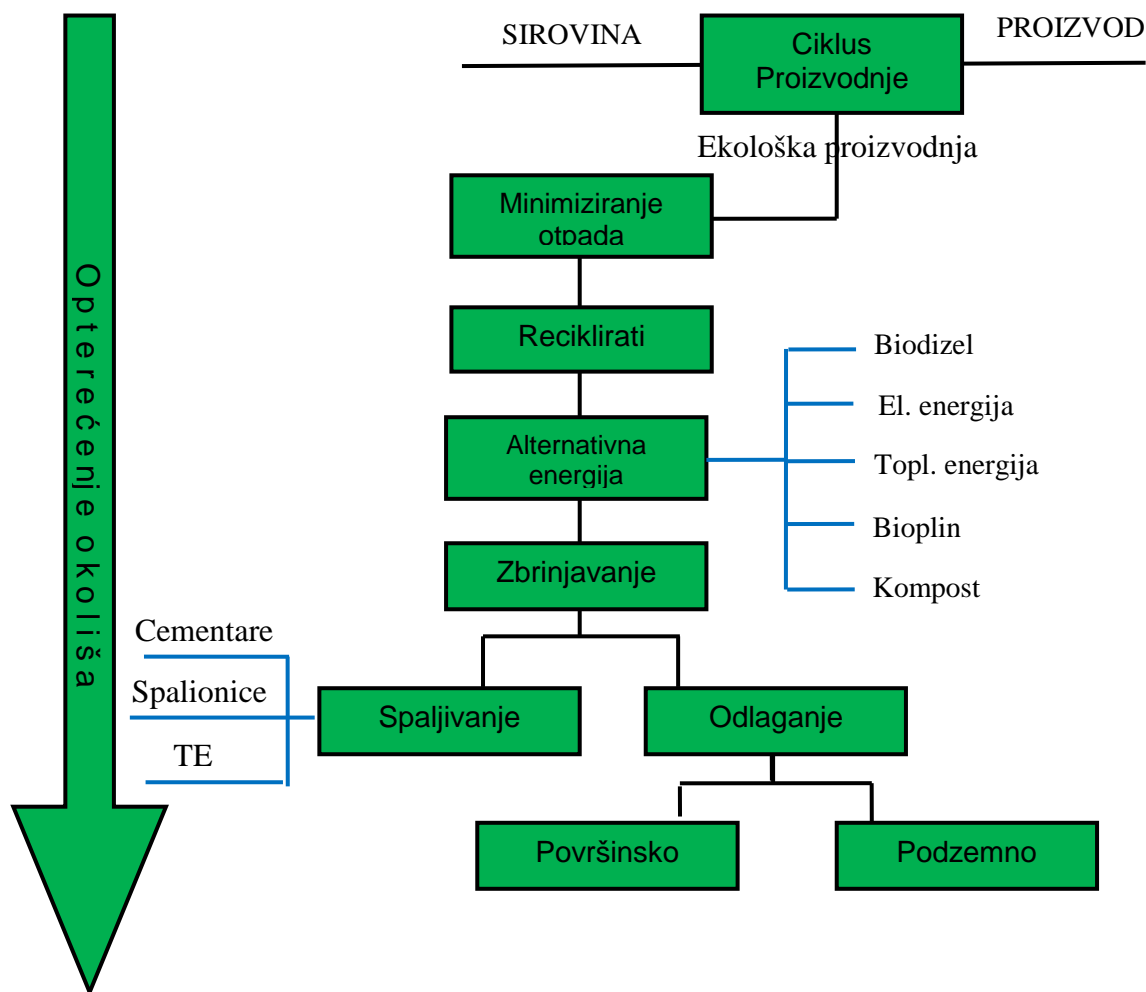
Za postizanje održivog razvoja društva neophodno je da sve djelatnosti u društvu primjenjuju kreativna, održiva rješenja svog djelovanja počevši od države kao zakonodavca do potrošača kao krajnjeg korisnika da bi se postigao cilj humanog razvoja društva.



Slika 6. Princip održivog razvoja uključen je u sve djelatnosti u društvu.

Najveći negativan pritisak na okoliš ima veliki prirast stanovništva budući da prema UN konvencijama svaki čovjek ima pravo na zadovoljavanje osnovnih životnih potreba što podrazumijeva određeni tehnološki razvoj društva. Na primjer izgradnja stambenog prostora, opskrba vodom, strujom, transport roba i ljudi, pružanje usluga ... S druge strane, kako sve ljudske aktivnosti generiraju otpad, nužno je da se gospodarenju otpadom pristupi cjelovito počevši na razini države, donošenjem zakona, potom na razini lokalnih zajednica – regija koje provode organizaciju zbrinjavanja, izgradnjom infrastrukture te gospodarstvenika koji provode zbrinjavanje- recikliranje.

Iz navedenih razloga vidljivo je da gospodarenje otpadom pa tako i plastičnim otpadom, zahtijeva cjelovit pristup. Cjelovit sustav gospodarenja otpadom, CSGO (eng. Integrated Waste Management, IWM) ujedinjuje tokove otpada, njihovo sakupljanje i obradu, kao i korist za okoliš, gospodarsko optimiranje i društvenu prihvatljivost, a sve to za pojedini sustav i područje. Taj sustav obuhvaća razne materijale (metal, papir, plastiku) kao i otpad iz drugih izvora (kućanstva, industrije) ili otpad iz različitih područja primjene. Cjelovit sustav gospodarenja otpadom ujedinjuje djelovanje svih čimbenika i svih aktivnosti koje doprinose održivom razvoju započevši tijekom primjene sirovina-materijala, tijekom proizvodnje, uključuje dobavljače, potrošače, zakonodavstvo, a sve u korist zaštite okoliša.



Slika 7. Shema cjelovitog gospodarenja otpadom.

Učinkovito i značajno smanjenje pritiska na okoliš u industriji postiže se primjenom čistijih tehnologija (uvriježeni izraz je čistija proizvodnja). Čistija proizvodnja i održivi razvoj pojmovi su koji označavaju najnoviji pristup u gospodarenju i zaštiti okoliša, a uključuje primjenjivanje preventivne strategije smanjivanja štetnog utjecaja na okoliš tijekom proizvodnih procesa, a ujedno omogućuju daljnji razvoj. Zasniva na smanjivanju otpada na mjestu nastanka, smanjivanju utroška sirovina i energenata, snižavanju troškova proizvodnje, snižavanju troškova obrađivanja otpada, smanjivanju opasnosti od onečišćenja okoliša te poboljšanju uvjeta rada. Čistija proizvodnja jedan je od pristupa koji problem sagledava i prije početka proizvodnog ciklusa, težeći usvajanju i razvitku takvih tehnologija i proizvodnih procesa u kojima nastaju što manje količine otpada, sa što manje štetnih svojstava za ljude i okoliš, uz proizvodnju proizvoda što više "prijateljskih" za okoliš. Kod proizvodnih procesa, čistija proizvodnja teži očuvanju sirovina i energije, zamjeni štetnih materijala te smanjivanju količina i razine štetnosti svih emisija i otpada, prije nego napuste proizvodni proces. Kod primjene na proizvod, teži se smanjenju utjecaja na okoliš tijekom čitavog životnog ciklusa proizvoda.

Procjena utjecaja na okoliš tijekom životnog ciklusa bazira se na analizi:

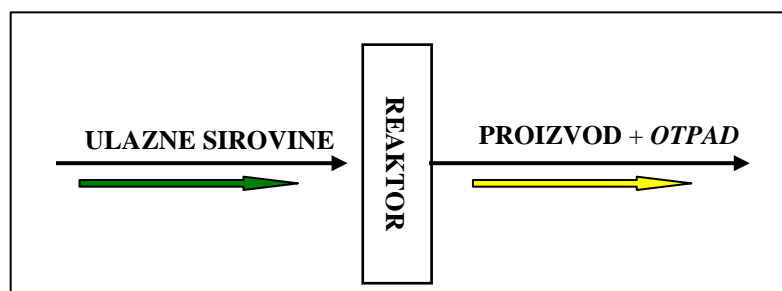
- ◇ količine materijala i energije koja se troši pri proizvodnji sirovina i sastavnih dijelova proizvoda te na analizi emisija u okoliš
- ◇ količine opasnih i/ili štetnih tvari koje se koriste pri proizvodnji
- ◇ količine materijala i energije koje se koristi pri raspodjeli i uporabi proizvoda
- ◇ količine energije i materijala koje se koristi pri recikliranju i odlaganju otpada.

Za realizaciju⁵ održivog razvoja i uspješnog gospodarenja otpadom neophodno je osigurati provedbu sljedećih osnovnih načela:

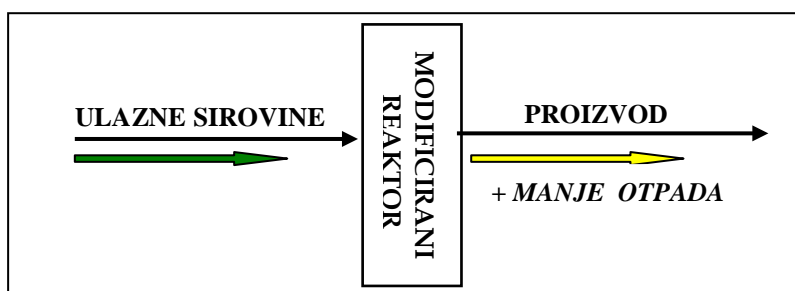


- ◆ prilagoditi politiku gospodarenja otpadom deklariranim osnovnim načelima politike zaštite okoliša
- ◆ voditi računa o prioritetima u postupanju s otpadom:
 - ⇒ prevencija izvora onečišćenja – source reduction
 - ⇒ recikliranje u procesu - in process
 - ⇒ recikliranje van procesa – on site
 - ⇒ recikliranje nakon procesa - off site
 - ⇒ obrada otpada koji je nakon obrade manje štetan – waste treatment
 - ⇒ odlaganje otpada – secure disposal
 - ⇒ direktno ispuštanje otpada u okoliš – direct release.

PROIZVODNI PROCES

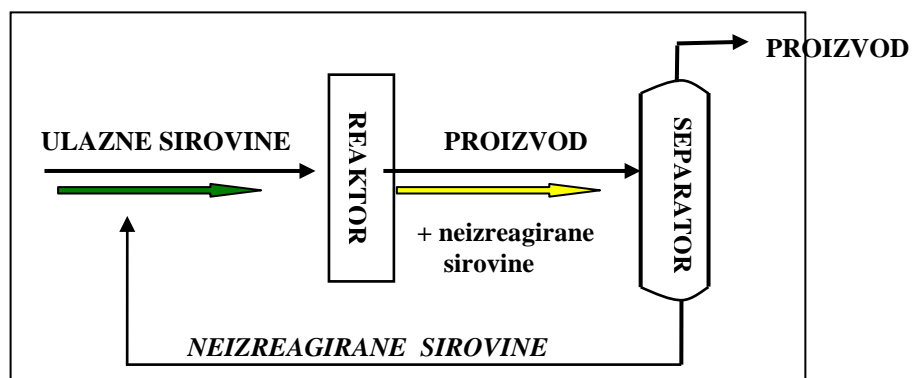


SMANJENJE IZVORA OTPADA



Slika 8. *Smanjenje izvora otpada* može se postići izmjenom samog procesa (upotreba manje otrovnih sirovina) ili unapređenjem izvedbe reaktora.

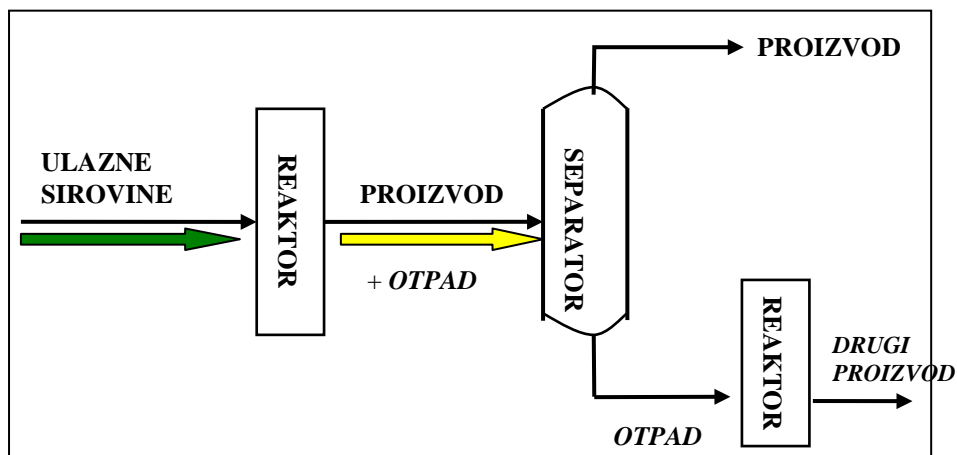
IN –PROCES RECIKLIRANJE



Slika 9. *In-proces recikliranje* podrazumijeva izdvajanje otpada na kraju procesa proizvodnje i njegovo ponovno vraćanje u proces.

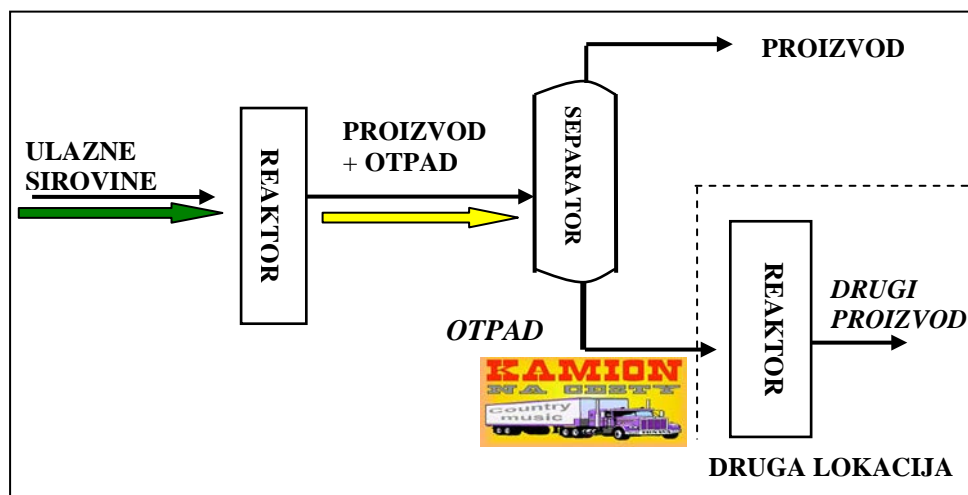


ON –SITE RECIKLIRANJE



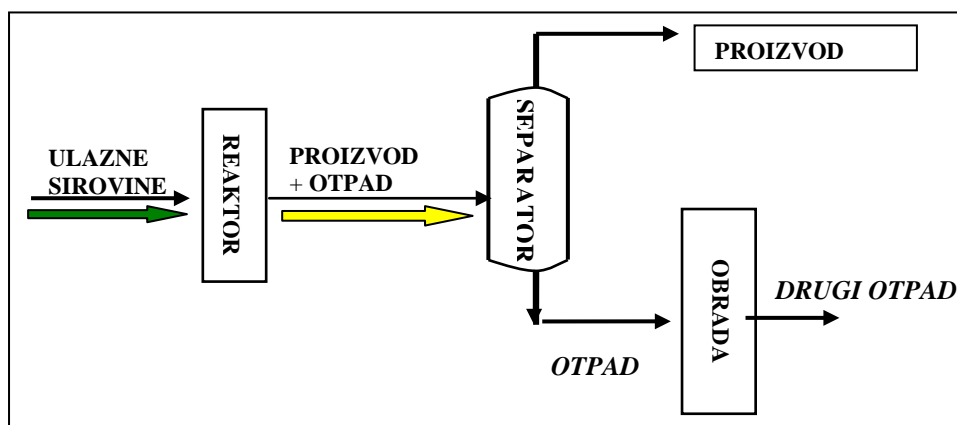
Slika 10. On-site recikliranje podrazumijeva izdvajanje otpada na kraju procesa proizvodnje i njegovo korištenje u drugom procesu za dobivanje novog proizvoda.

OFF –SITE RECIKLIRANJE

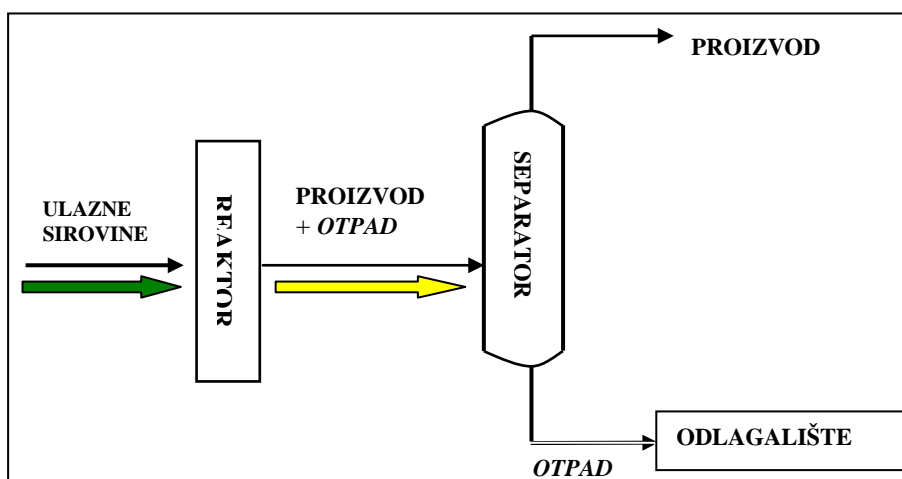


Slika 11. Off-site recikliranje podrazumijeva izdvajanje otpada na kraju procesa proizvodnje i odvoz s mjesta nastajanja te vraćanje u proces na drugom mjestu nastajanja novog proizvoda.

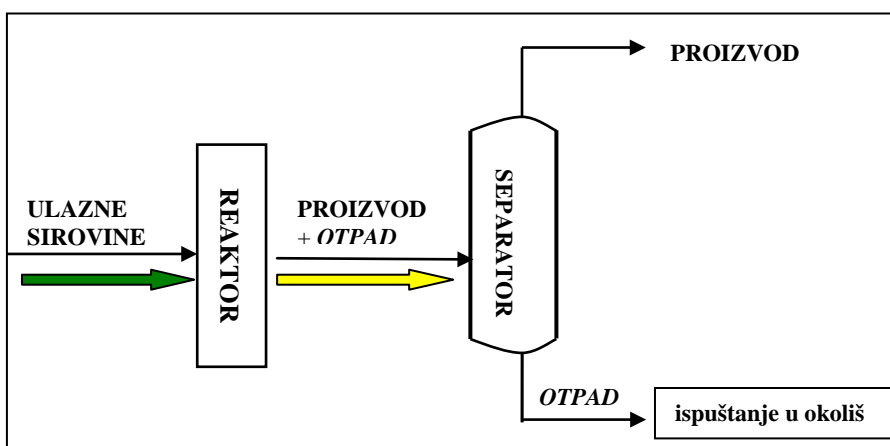
OBRADA OTPADA



Slika 12. Obrada otpada, otpad se obradi da se uklone štetni sastojci i nastaje otpad koji se smije ispuštati u okoliš.

**SIGURNO ODLAGANJE**

Slika 13. Sigurno odlaganje otpada- na kraju procesa proizvodnje nije štetan (otrovan) i siguran je za odlaganje na odlagalištu.

DIREKTNO ISPUŠTANJE U OKOLIŠ

Slika 14. Direktno ispuštanje u okoliš smatra se da otpad nije otrovan u tako malim i dozvoljenim količinama može se direktno ispuštati u okoliš.



3.3. SUDIONICI U GOSPODARENJU OTPADOM

Gospodarenje otpadom uključeno je u sve razine uprave (nacionalna, regionalna, lokalna, mjesna), gotovo sva područja gospodarstva-proizvodnje, potrošnje i svakodnevnog života te uključuje velik broj raznovrsnih sudionika. Sudionici u sustavu gospodarenja otpadom i njihove najvažnije zadaće koje proizlaze iz odgovarajućih zakonskih propisa prikazani su na slici 15.

A) UPRAVNE STRUKTURE

Državna razina

Hrvatski sabor

- Donošenje Zakona o otpadu i drugih relevantnih propisa
- Donošenje Strategije gospodarenja otpadom **saborski odbori**
- Davanje mišljenja o pojedinim zakonima i dokumentima

Vlada Republike Hrvatske

- Donošenje Plana gospodarenja otpadom
- Donošenje uredbi
- Mandatorno određivanje lokacija

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode (MZOP)

- Priprema novog zakonodavstva
- Priprema novih standarda
- Priprema strategije gospodarenja otpadom i plana gospodarenja otpadom RH
- Donošenje provedbenih propisa
- Priprema izvješća o stanju okoliša i programa zaštite okoliša
- Odobranje zahvata na temelju procjena utjecaja na okoliš
- Izdavanje dozvola za gospodarenje otpadom (osim za odlagališta inertnog otpada)
- Inspekcija i nadzor nad provedbom zakona i podzakonskih akata
- Gospodarenje opasnim otpadom (provedba mjera)
- Nadzor nad AZO-om i Fondom

Središnja tijela državne uprave

zadužena za:

- industriju, rudarstvo, energetiku,
- more, turizam, promet
- poljoprivredu, šumarstvo, vodno gospodarstvo,
- zaštitu prirode,
- zdravstvo,
- znanost, obrazovanje,
- financije,
- upravu,
- pravosuđe,
- europske integracije.

Sudjelovanje u rješavanju problema gospodarenja otpadom.

Regionalna razina

Županijske vlasti / Grad Zagreb

- Donošenje planova gospodarenja otpadom
- Određivanje lokacija u prostornim planovima i izdavanje dozvola za odlagališta neopasnog i inertnog otpada
- Osiguravanje uvjeta i provedba mjera za gospodarenje proizvodnim, ambalažnim, građevinskim i drugim otpadom
- Izdavanje odgovarajućih dozvola
- Prikupljanje podataka o otpadu (Katastar emisija u okoliš - KEO i dr.)



Lokalna i mjesna razina

Lokalne vlasti (općine i gradovi, uključujući Grad Zagreb)

- Donošenje planova gospodarenja otpadom i određivanje lokacija u prostornim planovima
- Provedba mjera za gospodarenje komunalnim otpadom
- Prikupljanje i dostavljanje podataka

B) OSTALI SUDIONICI

Proizvođači i uvoznici proizvoda i otpada

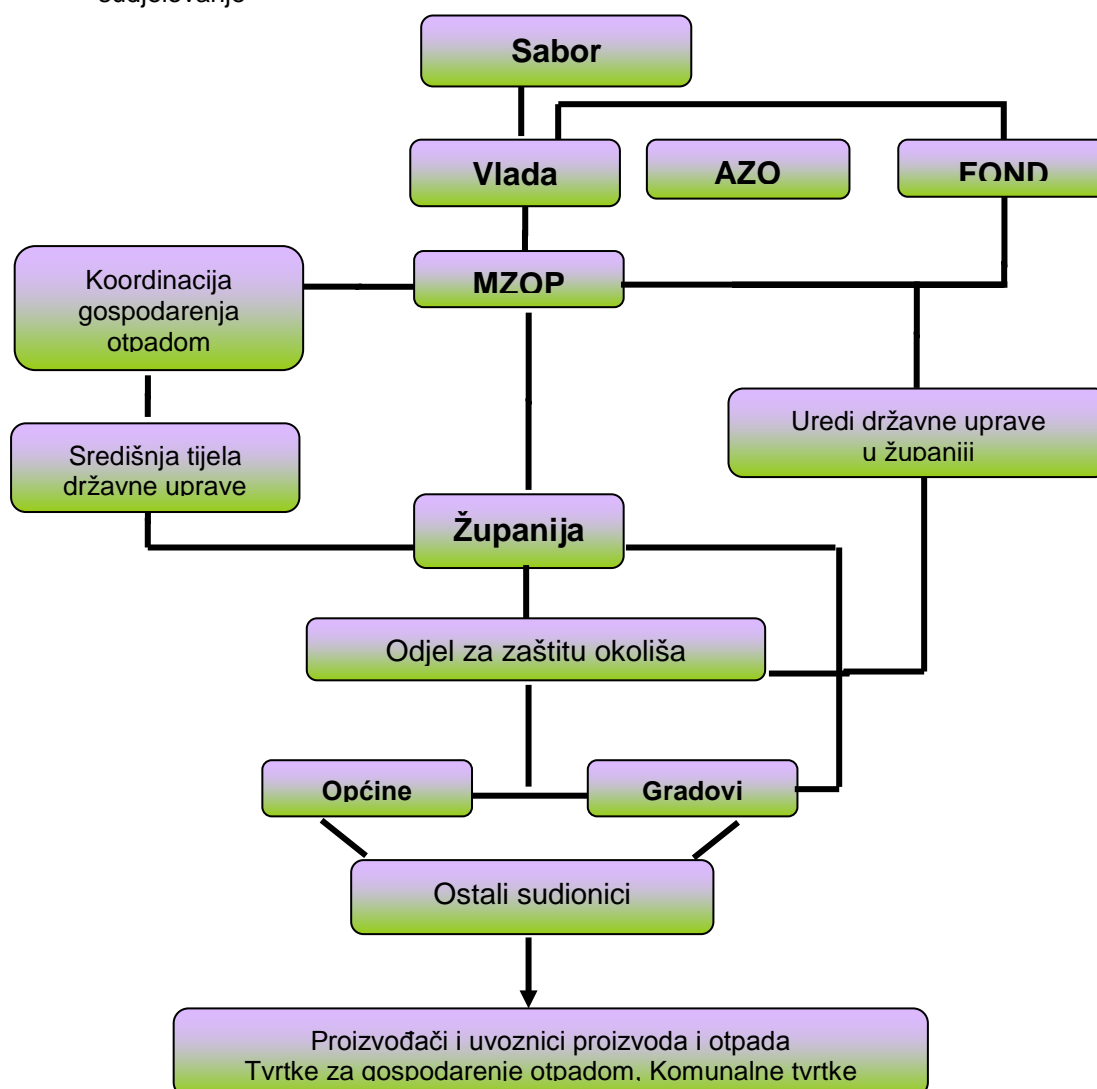
- Pravne i fizičke osobe svojim aktivnošću utječu na nastaje otpada (kućanstva, gospodarstvo, javni sektor) te na taj način sudjeluju u sustavu gospodarenja otpadom na razini države, jedinice regionalne i lokalne samouprave ovisno o načinu i stupnju organiziranosti te znanju, svijesti i informiranosti
- Donošenje planova gospodarenja otpadom
- Dostavljanje podataka odgovarajućim tijelima

Tvrtke za gospodarenje otpadom

- Sakupljanje i prijevoz otpada te upravljanje građevinama i postrojenjima za gospodarenje otpadom
- Dostavljanje podataka odgovarajućim tijelima

Konzultantske tvrtke, strukovne organizacije i udruge

- Provođenje aktivnosti kojima se unapređuju praksa, svijest, informiranost i potiče sudjelovanje



Slika 15. Sudionici u sustavu gospodarenja otpadom.



Europski trendovi u gospodarenju otpadom

Temelji politike gospodarenja otpadom u EU sadržani su u Rezoluciji Vijeća Europe o strategiji gospodarenja otpadom (97/C76/01) koja se temelji na Okvirnoj direktivi o otpadu (74/442/EEC) i ostalim propisima o gospodarenju otpadom u EU. Utvrđeno je pet osnovnih načela: hijerarhija gospodarenja otpadom, samodostatnost postrojenja za odlaganje, najbolja dostupna tehnologija, blizina odlaganja otpada i odgovornost proizvođača.

Ciljevi politike gospodarenja otpadom EU-a sadržani u Programu su:

- odvajanje nastajanja otpada od gospodarskog rasta i postizanje značajnog sveukupnog smanjenja volumena nastalog otpada,
- što se tiče otpada koji još uvijek nastaje, ostvariti stanje u kojem:
 - je otpad neopasan ili predstavlja samo vrlo nizak rizik za okoliš i zdravlje,
 - se većina otpada ili ponovno uvodi u ekonomski ciklus, napose recikliranjem, ili se vraća u okoliš na koristan (npr. kompostiranje) ili neškodljiv način,
 - količine otpada koje tek trebaju biti konačno odložene svedene su na apsolutni minimum te ih se ili uništilo ili odložilo na siguran način,
 - otpad se obrađuje što je više moguće blizu mjestu nastanka.

Težište treba staviti na izbjegavanje nastajanja otpada što je za kreatore politike unutar EU-a jedan od najizazovnijih aspekata problema otpada i zahtijeva odvajanje nastajanja otpada od gospodarskog rasta. Unutar opće strategije izbjegavanja nastajanja otpada, kako u smislu količine (tj. volumena) tako i kvalitete (tj. karakteristika koje ga čine opasnim) i povećanog recikliranja, cilj je postizanje značajnog smanjivanja i to:

- manje količine otpada koji se odlaže za oko 20% do 2010. u usporedbi sa 2000.;
- manje količine proizvedenoga opasnog otpada za oko 20% do 2010. u usporedbi s 2000.

Danas, visoko razvijene Europske zemlje odlažu na odlagališta svega 5% ili čak i manje (Danska, Njemačka, Norveška, Švedska, Švicarska, Austrija).

3.4. LEGISLATIVA NA PODRUČJU ZBRINJAVANJA OTPADA ³

Europska legislativa

Neophodno je bilo uspostaviti sustav zakonske regulative za gospodarenje otpadom jer je potrebno riješiti probleme, nedostatke, a ponekad i zloupotrebe s kojima se susrećemo u nadzoru nad otpadom. Tijekom niza godina u zapadnoj se Europi nastojalo zakonskim aktima povećati količinu reciklirane ambalaže. Vodeća uloga na tom području pripada Njemačkoj koja je postavila najviše ciljeve vezane uz recikliranje materijala. Godine 1995. postavljen je cilj da se reciklira 60% plastične ambalaže iz kućnog i industrijskog otpada. Tako se npr. u Njemačkoj organiziranim sakupljanjem putem DSD-a (Duales System Deutschland) skupljane su i veće količine od onih koje su se mogle obraditi stoga se neprekidno povećavaju kapaciteti za recikliranje sveg skupljenog otpada.

Zapadnoeuropske zemlje tom problemu prišle su na način da kao npr. u Italiji reciklira se 60% ambalaže za napitke i folija, od kojih se najmanje 40% mora reciklirati materijalno dok se preostali dio smije reciklirati energetski, a u Austriji se mora reciklirati materijalno 50% plastične ambalaže. S druge strane, recikliranje ambalaže u nekim Europskim zemljama bilo je iznimno slabo regulirano poput zemalja Portugala i Grčke. Stoga je EU potaknuta velikim zakonodavnim razlikama u pristupu recikliranja otpada donijela još 1994. godine smjernice za ambalažu i ambalažni otpad. Zajedničko stajalište EU bilo je da se do 2001. godine mora reciklirati 60% ambalaže, od čega 40% materijalno. Od svake vrste materijala (metala, stakla, papira, plastike) mora se reciklirati najmanje 15%, a gornja granica je postavljena na 65%, odnosno na 45% i ona se može prijeći ako u pojedinim zemljama postoje dostatni kapaciteti.

Legislativa na području zbrinjavanja otpada u Hrvatskoj

Postupanje s otpadom te uspostavu i rad postrojenja za gospodarenje otpada reguliraju i određuju 22 pravna instrumenta. Od njih su najvažniji **Zakon o otpadu**, prvi put donesen 2016. godine (koji se neprekidno unaprjeđuje i nadopunjuje prema potrebama), 4 **pravilnika o vrstama**



otpada s katalogom otpada, uvjetima za postupanje s otpadom i o postupanju s ambalažnim otpadom te **uredbom** o uvjetima za postupanje s opasnim otpadom. Usto, za komunalni je otpad važan i Zakon o komunalnom gospodarstvu.

RH je pristupila Bazelskoj konvenciji, izradila Zakona o otpadu kao i Strategiju gospodarenja komunalnim otpadom i pritom se u potpunosti uskladila s EU zakonodavstvom. Osnovni zakoni iz područja zaštite okoliša kao i neki međunarodni sporazumi koje je RH ratificirala su:

- ◆ Deklaracija o zaštiti okoliša
- ◆ Međunarodne obveze
 - Montrealski protokol
 - Bazelska konvencija
- ◆ Zakon o zaštiti okoliša
- ◆ Zakon o otpadu
- ◆ Zakon o zaštiti zraka
- ◆ Zakon o vodama
- ◆ Pravilnik o vrstama otpada.

RH donijela je "*Pravilnik o postupanju s ambalažnim otpadom*" koji govori o smanjivanju nastajanja ambalažnog otpada, odnosno o smanjivanju ukupne mase otpada odvajanjem, sakupljanjem i njegovom ponovnom uporabom kao vrijedne sekundarne sirovine. Pravilnikom su propisani načini i uvjeti sakupljanja ambalažnog otpada, vrste oznaka za označavanje ambalaže ovisno o vrsti materijala, način obrade i odlaganje ambalažnog otpada te kaznene odredbe za nepoštivanje odredbi ovog Pravilnika. U RH se za proizvode, postupke proizvodnje, programe i akcije koje su "prijateljske" za okoliš dodjeljuje znak "*Prijatelj okoliša*".



4. NAČELA I POLITIKA ZAŠTITE OKOLIŠA¹

4.1. ZADAĆA I CILJEVI POLITIKE ZAŠTITE OKOLIŠA

Zadaća politike zaštite okoliša i zaštite prirode je očuvati sve za (ljudski) život potrebne sastavnice žive i nežive prirode, zabraniti ili smanjiti štetne utjecaje na okoliš, osigurati trajno gospodarenje općim prirodnim dobrima, zaštititi vrijedne krajobrazne prostore od štetnih ljudskih djelatnosti, očuvati pojedine ekosustave, kao i ugrožene biljne i životinjske vrste. Za provedbu takve politike potrebni su:

- nedvojbene i dosljedno primjenjivi zakonski propisi
- učinkovita upravna, znanstvena i strukovna podrška
- osmišljena strategija prostornog uređenja
- izgradnja i održavanje tehničkih uređaja za smanjivanje štetnih utjecaja
- neprekidna kontrola kakvoće pojedinih sastavnica okoliša u prostoru i vremenu na osnovi izabranih pokazatelja
- dosljedna primjena postojećih normi i učinkovita provedba zakonskih propisa i kaznenih odredaba
- poticaji za trajno održivi gospodarski razvoj
- poticaji za korištenje obnovljivih energija i obnovljivih solarnih sirovina
- obavješćivanje javnosti o promjenama kakvoće okoliša
- mogućnost prosvjeda stanovništva i nevladinih udruga na kriznim žarištima i u sredstvima javnoga priopćavanja nesmetani pristup svim postojećim informacijama.

4.2. IDEJA ODRŽIVOG RAZVOJA

Prva međunarodna konferencija na kojoj su se tražila rješenja za usklađivanje gospodarskog razvoja, rasta svjetskog pučanstva i očuvanje okoliša održana je godine 1972. u Stockholmu u organizaciji UN-a (United Nations Conference on Human Environment) i na njoj je sudjelovalo 113 država i oko 400 nevladinih organizacija. Godine 1983. Ujedinjeni narodi osnovali su radnu grupu "World Commission on Environment Development" (UNCED) koja je četiri godine poslije pod vodstvom norveške predsjednice Gro Harlem Brundtland objavila izvještaj "Our Common Future" (Brundtland Report), čija je bit koncepcija trajno održivog razvoja. Godine 1992., od 3. do 14. lipnja, održana je u Rio de Janeiru povijesna konferencija UNCED-a o daljnjem razvoju cjelokupnog čovječanstva, na kojoj su sudjelovali izaslanici iz 179 država i više stotina predstavnika raznih nevladinih organizacija. Danas bi se moglo reći da je to bio pravi "karneval" globalne politike preživljavanja, "vatromet" ideja, optimizma, idealizma, humanizma i ekološki pojašnjenog bivanja. Na navedenom je skupu usvojeno pet dokumenata:

- 1) Rio deklaracija o okolišu i razvoju
- 2) Agenda 21 (radni program za 21 stoljeće)
- 3) Okvirna konvencija o klimatskim promjenama
- 4) Konvencija o biološkoj raznovrsnosti i
- 5) Deklaracija o šumama.

Rio deklaracija o okolišu i razvoju formulira 27 osnovnih načela globalne politike zaštite okoliša, od kojih npr. neke glase:

- «U održivom razvoju stoje ljudi u središtu pozornosti. Oni imaju pravo na zdrav i produktivan život u skladu s prirodom»
- «Pravo na razvoj i okoliš mora se ostvariti tako da se na pravičan način zadovolje potrebe sadašnjih i budući da h generacija»
- «Trajno održivi razvoj zahtijeva da zaštita okoliša bude sastavni dio razvojnog procesa i da se na zaštitu okoliša i razvoj ne smije gledati odvojeno».

Drugi spomenuti dokument Agenda 21 središnji je dokument koji obrazlaže politiku zaštite okoliša Ujedinjenih naroda u ova četiri poglavlja: (I) Socijalna i gospodarska dimenzija (II) Održavanje i gospodarenje resursima u službi razvoja, (III) Jačanje uloge važnih društvenih grupa, te (IV) Mogućnosti realizacije.

U preambuli tog dokumenta primjerice stoji:

«Čovječanstvo stoji na povijesnoj prekretnici. Suočeni smo s trajnim nejednakostima između i unutar naroda, porastom siromaštva, gladi, bolesti i neobrazovanosti i neprekidnim razaranjem ekosustava o kojima ovisi naš opstanak. Usklađenija povezanost sastavnica okoliša i razvoja, kao i veća briga o njima osiguravaju zadovoljenje osnovnih potreba, svima podiže životni standard, vodi



boljem gospodarenju i zaštiti ekosustava, te sigurnijoj i boljoj budućnosti. Ni jedan narod ove ciljeve ne može postići sam. Trajno održivi razvitak možemo postići samo zajedno u globalnoj suradnji.»

Republika Hrvatska kao suverena država potpisnik je dokumenata iz Rio de Janeira te se duh Agende 21 reflektira u hrvatskom Zakonu o zaštiti okoliša (članak 1,2,3), kao i brojnih drugih konvencija, protokola i međunarodnih sporazuma. Agenda 21 više je nego zaštita okoliša jer se njome nastoji osigurati ne samo zdravi okoliš, nego i trajno održivi i pravedni gospodarski, socijalni i kulturni razvoj na Zemlji, sada i u budućnosti. Tako se primjerice tvrdi da je cilj: «Održivi razvoj koji podmiruje današnje potrebe bez okrnjivanja mogućnosti budući da *h* generacija u zadovoljavanju njihovih potreba. U trajnom se svijetu skladno povezuju zaštita okoliša, gospodarski razvoj i društvena pravičnost. Zanimljivo je da su osnovne zamisli trajno održivog razvoja, na kojima se temelji Agenda 21, bile provedene na području velikih dijelova Hrvatske (i Srednje Europe), u šumskom gospodarstvu Uredbom o šumama carice Marije Terezije iz 1769. godine, u kojoj se propisuje:

- *trajno očuvanje šumske površine bez obzira na starost sastojina*
- *trajno iskorištavanje samo prirasle drvne mase tako da je ukupna drvna masa konstantna ili se povećava*
- *kontinuirani novčani prihod na temelju godišnjega prirasta*
- *održavanje svih funkcija šume radi opće dobrobiti.*

Ovi jednostavni principi pojašnjavaju ciljeve održivog razvoja na jednom posebnom strukovnom području. U trajnim i neminovnim sukobima između nekontroliranog, samo na dobit usmjerenog gospodarskog razvoja (shareholder-value-management), društvene pravičnosti i učinkovite zaštite okoliša preispituju se dosadašnji i stvaraju novi financijski i politički instrumenti koji bi trebali omogućiti trajno održivi razvoj. Tako primjerice Europska komisija, koja je potpisnik Konferencije u Rio de Janeiru, osnova nove institucije, komisije, savjetodavne forume za okoliš i održivi razvoj te je financirala veći broj znanstvenih programa.

Međunarodni forum za zaštitu okoliša

U skladu s UNCED-ovom "Deklaracijom u Rijju", industrijske zemlje priznaju posebnu odgovornost imajući u vidu njihovo sudjelovanje u uzrokovanju problema pa im stoga pripada i posebna uloga u rješavanju problema. U industrijskim zemljama živi petina svjetskog pučanstva koja je odgovorna za četiri petine svih faktora koji opterećuju okoliš. Među ostalim, to vrijedi za potrošnju energije i emisije CO₂, potrošnju drva, (iskorištavanje šuma), kao i za potrošnju ostalih sirovina. U potrazi za političkim rješenjima za globalne probleme okoliša često je riječ o pregovaranju, pronalaženju i dogovaranju obveza industrijskim zemljama, a da se pri tome zemlje u razvoju uključe u proces rješavanja problema što ranije. Učinjeni su veliki naponi u rješavanju nagomilanih prombela u zaštiti okoliša i tako je 2002. godine, tj. deset godina nakon konferencije u Rio de Janeira, održana je treća konferencija o okolišu („Rio 10“) u Johannesburgu u Južnoafričkoj Republici. U širokom procesu priprema ove konferencije sudjeluju brojne UN-ove organizacije i naravno, politički i diplomatski zastupnici zemalja članica UN-a. Primjerice, Gospodarsko i socijalno vijeće UN-a (ECOSCO) među svojim raznorodnim zaduženjima, osnovana je Komisija za održiv razvoj u kojoj sudjeluju 53 zemlje (Republika Hrvatska članica je član te komisije čiji su članovi izabrani na Općoj skupštini UN-a). Razvojni program UN-a (UNDP) s 134 regionalna ureda kao središnja agencija UN-a za planiranje, financiranje i koordiniranje među svoje aktivnosti ubraja i zaštitu okoliša. Program za zaštitu okoliša UN-a (UNEP) osnovan godine 1972. aktivan je na tri polja:

- poticanje međunarodnih sporazuma u svrhu stvaranja međunarodnog prava zaštite okoliša,
- razrada globalnih direktiva u zaštiti okoliša,
- pomoć pri izradbi nacionalnog zakonodavstva u zaštiti okoliša te izgradnja sustava praćenja okoliša i razmjena informacija o stanju okoliša.

Na prvoj UNCED-ovoj konferenciji u Rijju uloga UNEP-a ojačana je unutar UN-ova sistema. UNEP je, kao i UNDP i Svjetska banka, jedna od triju implementacijskih agencija dobrovoljnog fonda global environmental facility (GEF). Napokon, za Europu ključnu ulogu zauzima UNECE (Economic Council for Europe) kao dio ECOSOC-a. UNCE je odgovoran za niz konvencija u zaštiti okoliša u Europi. Republika Hrvatska preko Ministarstva zaštite okoliša i prirode sudjelovala je u radu svih nabrojanih UN-ovih agencija što znači na svim razinama: stručnoj, diplomatskoj i političkoj.

Ministarstvo zaštite okoliša i prirode RH dovršilo je sredinom godine 2001. *Nacionalnu strategiju zaštite okoliša*. Ovaj je dokument izrađen na temelju odredbe u Zakonu o zaštiti okoliša, ali i u skladu s očekivanjima međunarodnih institucija. Početkom devedesetih godina prošloga stoljeća



pod vodstvom UNCE-a započinje u tranzicijskim zemljama izradba nacionalnih strategija i akcijskih planova pod zajedničkim nazivnikom "Okoliš za Europu", a sve je popraćeno nizom ministarskih konferencija počevši od skupa u Dobišu (1991-Republika Češka), Luzernu 1993., Sofiji 1995. u Aarhusu 1998. godine i u Kijevu 2002. godine. Naime, očekivao se silan pritisak na okoliš uvjetovan naglim gospodarskim razvojem tranzicijskih zemalja (što se pokazalo pogrešnim očekivanjem).

Proces "Okoliš za Europu" temelji se na tri stupa: na Programu zaštite okoliša za Europu, Akcijskom programu za Srednju i Istočnu Europu (EAP) i na Paneuropskoj strategiji biološke raznolikosti. U Dobišu bila je predložena izradba "Izvešća o stanju okoliša za Europu" i to je izvješće predstavljeno u Sofiji 1995. Izvješće obuhvaća 46 zemlje i ocjenjuje stanje okoliša u njima do godine 1992. Na konferenciji u Aarhusu predstavljeno je izvješće "Okoliš za Europu – drugo izvješće" koje se koncentriralo na 12 najvažnijih problema okoliša. U godini 2000., prema podacima OECD-a, 16 od 24 zemlje u tranziciji dovršilo je svoje nacionalne akcijske programe. Izradba ovog dokumenta olakšava pristup kreditima Svjetske banke i drugim međunarodnim novčarskim ustanovama. Hrvatska strategija zaštite okoliša izrađena je po metodologiji Svjetske banke i time odgovara visokim standardima i djelom anticipira kriterije za izradbu Nacionalne strategije održivog razvoja. Gore opisana načela (ideja održivog razvoja, Local Agenda 21, Okoliš za Europu) kao i UNov institucionalni sustav koji uključuje konvencije i protokole, okvirni su uvjeti svake politike zaštite okoliša RH. Zamjetljivo je da prije opisani međunarodni sustav, načela, konvencije i protokoli globalnoga i regionalnoga karaktera (regija u američkome značenju – npr. Europa), osim ideje održivog razvoja, znatno promoviraju participativne procese u odlučivanju u politici zaštite okoliša (vidi Agenda 21). Valja na ovoj, globalnoj razini i u globalnim političkim okvirnim uvjetima imati na umu činjenicu da su političke tradicije, ostvarenje vladavine prava, privrženost liberalno-demokratskim načelima, osjetljivost na onečišćenje okoliša, kao i sama onečišćenost okoliša, u različitim zemljama bitno različiti. Republika Hrvatska kao relativno mala teritorijalna cjelina, s rijetkom gustoćom naseljenosti, kasno industrijalizirana, s 4.500 US\$ BDP-a po stanovniku i malom energetsom potrošnjom po stanovniku, s jedne strane, a s druge, dobrom tradicijom zaštite prirode i s 43% šumskog zemljišta, ne pridonosi znatno navedenim globalnim opterećenjima okoliša. Usprkos tomu, RH se u devedesetim godinama prošloga stoljeća suočila se sa značajnim problemima zaštite okoliša koji se nazivaju klasičnim. Okvirni uvjeti nacionalne politike zaštite okoliša, opisani u Nacionalnoj strategiji okoliša (2001.), jasno definiraju prioritete tehničke zaštite okoliša koja se u RH u brojnim sektorima.

4.3. STANJE ZAKONODAVSTVA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Europska zajednica, prema Ugovoru iz Maastrichta (1993.) koji su prihvatile sve ondašnje zemlje članice, slijedi ove ciljeve u pogledu zaštite okoliša:

- očuvanje i zaštitu okoliša i poboljšanje njegove kakvoće
- zaštitu ljudskoga zdravlja,
- pažljivo i razumno iskorištavanje prirodnih resursa,
- unapređenje mjera za rješavanje regionalnih i globalnih ekoloških problema.

Nove zemlje članice koje žele pristupiti Europskoj zajednici moraju prihvatiti cijeli niz u međuvremenu donesenih zakonskih odredaba i preporuka koje se odnose na zaštitu okoliša. Zakonski okviri i instrumenti pridruživanja za zemlje jugoistočne Europe u najkraćim su crtama prikazani na sljedećoj shemi.

Pravne osnove

Ugovor o Europskoj zajednici	Ugovor o stabilizaciji i pridruživanju
------------------------------	----------------------------------------

Strategija udruživanja

Odluke vijeća	Bijela knjiga 1995.	Partnerstvo pri pridruživanju	Agenda 2000	Izvešće o strategiji
Guide to Approximation		<i>Legal Gap Assessment</i>	Screening	

Instrumenti

CARDS	LIFE
-------	------



Postupak udruživanja konkretiziran je u članku 49. Ugovora u Amsterdamu (1997.) po kojem svaka država može postati članica EU-a ako ispunjava određene uvjete koji su propisani u članku 6. odsječak 1. **Zajednica počiva na temeljima slobode, demokracije, vladavini prava, temeljima koji su zajednički svim državama EU-a. Unija respektira nacionalni identitet svih članica.**

U višegodišnjem razdoblju pregovaranja u potpunosti mora biti usvojeno pravo zajednice (acquis communautaire), koje se na području zaštite okoliša sastoji od oko 300 direktiva, regulacija i odluka, pri čemu su mogući određeni prijelazni rokovi za pojedine odredbe. Traži se administrativna provedba zajedničkoga prava u državnim i komunalnim upravama COM (96) 500. Republika Hrvatska uskladila je s EU-om u ljeto 2001. godine s "Ugovor o stabilizaciji i pridruživanju". Tvrdi jezgra ugovora jesu slobodno tržišne institucije i mehanizmi, ali i sektor zaštite okoliša preuzima sasvim konkretne obveze. U posljednjih 30 godina izrađeno je u EU-u oko 300 direktiva, odluka i preporuka koje se tiču zaštite okoliša (od ukupno 800 direktiva, odluka i preporuka). Bijela knjiga ("White Paper on the Preparation of the Associated Countries of Central and Eastern Europe for Integration into Internal Market of the Union", COM(95) 163 final, 3.5.1995) određuje principe i zakonske akte koji omogućuju jedinstveno unutarnje tržište. Ona je element strategije pridruživanja ("pre-accession strategy"). Na području zaštite okoliša u Bijeloj knjizi navode se direktive koje imaju izravne implikacije na tehnološke procese i tržišne proizvode (EU ne dopušta dumping) što čini oko četvrtinu cjelokupnog acquis communautaire na području zaštite okoliša. Zakonodavstvo EU-a u zaštiti okoliša pokriva:

- proizvode, primjerice kontrolu buke u tehnološkom procesu, kontrolu emisija iz automobila, kontrolu rizičnih kemikalija u nekim tržišnim proizvodima, kretanje otpada
- aktivnosti ili proizvodni proces, primjerice one vrste koje imaju utjecaj na zdravlje u industrijskoj proizvodnji
- kvalitetu okoliša, primjerice zaštita od i kontrola opasnih supstancija u vodi, zraku, tlu, i njihovu kontrolu u zaštiti prirode i bioraznolikosti
- politički proces odlučivanja u zaštiti okoliša, primjerice procjena utjecaja na okoliš, pristup informacijama i institut javne rasprave.

Politika zaštite okoliša RH određena je procesom pristupanja Europskoj uniji gdje je Ministarstvo zaštite okoliša u očekivanom i dogovorenom razdoblju ispunilo definirane obveze koje proizlaze iz "Ugovora o stabilizaciji i pridruživanju". Većina se tih obveza odnosila na jačanje i izgradnju institucionalnog sustava, među ostalim i osnivanje Fonda za zaštitu okoliša te Nacionalne agencije zaštite okoliša.

Procjenjuje se da potpuna transpozicija, implementacija i institucionalno praćenje acquis communautaire u nacionalno zakonodavstvo i praksu zaštite okoliša zahtijeva ulaganja viša od pet milijardi eura. Ovi su izazovi nužan i neizbježan ulog za modernizaciju, a krajnji cilj politike zaštite okoliša je da se mora postići razvoj od 15.000 US\$ BDP po stanovniku, a manje opterećenja za okoliš nego danas.



5. UVOD U POLIMERNU KEMIJU

Povijesni razvoj polimera

Napredak tehnologije direktno je povezan s razvojem novih materijal, kako kroz povijest tako i danas. Zbog toga ne iznenađuje činjenica da su se u povijesti pojedini periodi razvoja društva nazivali po materijalima: kameno doba, brončano doba, željezno doba. Najvažniji materijali modernog doba su plastika, keramika i čelik.

Prirodne makromolekule

Poznato je da se živi organizmi u velikom dijelu sastoje se od makromolekula budući da u svom sastavu i tkivu sadrže: DNA, RNA kiseline, proteine, enzime, celulozu, škrob koji su po svojoj strukturi makromolekule. Makromolekule najčešće se sastoje od većeg broja istih ponavljajućih jedinica ili od više različitih ponavljajućih jedinica koje se ponavljaju u strukturi molekule. Primjerice, molekula celuloze u sebi sadrži glukozu kao osnovnu ponavljajuću jedinicu dok se svila sastoji od više od 20 različitih amino kiselina. Za svojstva materijala (koji se sastoji od određene makromolekule) od iznimnog je značaja veličina makromolekule, ali jednako tako je važna i njezina struktura. To podrazumijeva različit položaj osnovnih ponavljajućih jedinica u prostoru, kao i međusobno djelovanje ponavljajućih jedinica, koje onda utječu na stvaranje primarne, sekundarne, tercijarne i kvartarne strukture makromolekule koja se susreće npr. kod kolagen, kazeina, DNA kiselina i dr.

U najranijoj povijesti ljudi su tehnološkim postupcima prerađivali materijale kao što su koža, krzno, vuna, pamuk, svila, papir, prirodna guma, a koje se sastoje od makromolekula. Na ideji prirodnih makromolekula razvili su se sintetski materijali – polimeri. Za prirodnu gumu (prirodni kaučuk) možemo reći da je najjednostavnija makromolekula jer u svojoj strukturi sadrži jednu ponavljajuću jedinicu izopren i ona je poslužila kao predložak. Ovdje možemo vidjeti kratki razvoj sintetskih polimera kroz povijest.

Sintetske makromolekule

1839. - prirodna guma je po prvi put vulkanizirana i dobiven je visoko elastični materijal.

1870. - dobiven komercijalni celulozoid koji je 75 %-ni celulozni nitrat + 25 % kamfor.

1892. - dobiveno je prvo tekstilno vlakno, rayon (modificirana celuloza).

1910. - prvi put u potpunosti sintetiziran polimer - fenol –formaldehidne smole.

1920. - postavljena Staudinger-ova hipoteza o makromolekulama. Započinje snažniji razvoj gumarske industrije zajedno s razvojem auto industrije

1930. - započinje razvoj polimerne industrije.

1950. - snažan razvoj sintetskih polimera i njegove industrije

Izniman značaj polimernih materija vidljiv je u svakodnevnom životu (po njihovoj širokoj primjeni), ali i kroz dodjelu najviših priznanja za znanost, kao što je Nobelova nagrada, koju su primili 8 svjetskih znanstvenika. Zadnja je dodijeljena ne tako davno, 2000. godine.

Dobitnici Nobelove nagrade u znanosti polimera

1953. H. Staudinger - za osnovne postavke teorije polimera

1963. K. Ziegler i G. Natta - za otkriće koordinacijske polimerizacije s katalizatorima i za pripravu stereoregularnog polimera

1974. P. J. Flory - za teorijski i eksperimentalni doprinos osnovnim načelima polimerne znanosti

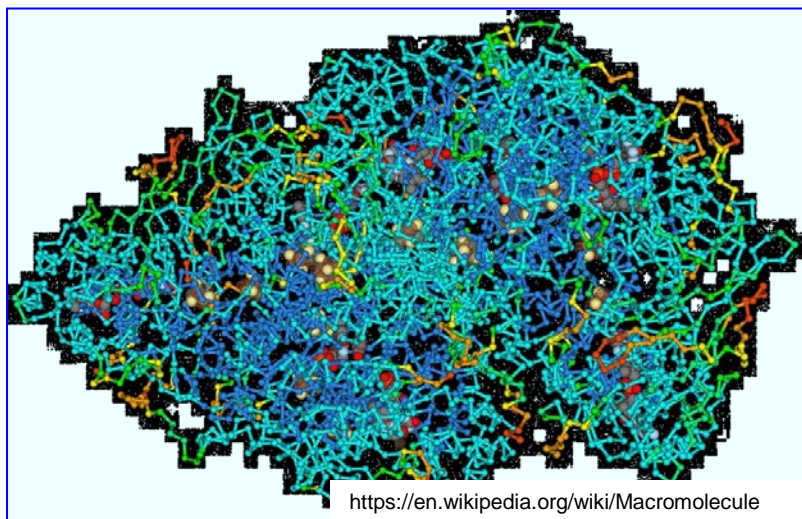
1991. G. de Gennes - za uspješan matematički opis fenomena faznog prijelaza kod polimera, tekućih kristala i super-vodljivih materijala

2000. A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid i H. Shirakawa - za otkriće i razvoj vodljivih polimera



5.1. SINTETSKI POLIMERI

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekularnih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Naziv *polimer* grčkog je podrijetla, nastao je od dvije riječi, poli, grč. što znači mnogo i meros, grč. što znači dio, a prvi put ga je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji se sastoje od istovrsnih ponavljanih jedinica (mera), tada se takva molekula naziva polimer. Razlikujemo prirodne ili biopolimere i sintetske polimere, prvi nastaju biosintezom u živim organizmima, a drugi nastaju sintezom niskomolekulskih tvari pri čemu nastaju makromolekule.



Slika 16. Shema makromolekule.

Potrošnja polimera svake godine raste pa se zbog toga današnje doba naziva i polimerno doba. Prema vodećim svjetskim znanstvenicima, polimerni materijali bit će „željezo i čelik“ 21. stoljeća, a našli su svoju primjenu u različitim djelatnostima.

Primjena polimera u svakodnevnom životu

Primjena polimera u svakodnevnom životu danas je vrlo široka i njihova primjena je nezamjenjiva. Njihova upotreba iznimno je utjecala na kvalitetu i standard življenja. Osim u direktnoj primjeni polimerni materijali se često upotrebljavaju kao sekundarni materijali koji su omogućili razvoj drugih industrijskih grana i tehnologija. Omogućili su napredak i razvoj informatičkih tehnologija kao nanomaterijali, razvoj i kvalitetu građevinske industrije (izolacija od buke i topline, boje za zidove, tepisi, tkanine, parketi, prozori). Znatno su unaprijedili pakiranje hrane čime su produžili trajnost hrane, zadržavanje njezine kvalitete kao i podizanje kvalitete i razinu higijene. U medicini jednokratnom upotrebom injekcija i drugih pomagala spriječili su mogućnost zaraze i prijenosa bolesti, koriste se zatim kao nosioci lijekova, kao transplantanti. U sportu pomiču granice ljudskih sposobnosti (različite podloge terena, skija, tenisica, sportska odjeća, lopte).

Odjeća se izrađuje od prirodnih ili sintetskih polimera koji se prerađuju u vlakana, sva obuća također je izrađena od neke vrste polimera. Cipele su izrađene od kože dakle, izrađene su od prirodnog polimera. Tenisice su izrađuju od kože, najlona, gume, đonovi se izrađuju od poliizoprena, prirodne gume ili poliuretana.

Sportska oprema. Teniska loptica izrađena je od više vrsta polimera, vanjski sloj je izrađen od kože, šavovi su od pamuka, a u unutrašnjosti se nalazi pamuk i prirodna guma. Košarkaška lopta izvana je izrađena od kože, unutrašnjost je izrađena od poliizobutilena. Okvir teniskog reketa izrađen je od čvrstog i tvrdog polikarbonata, a žice su izrađene od najlona.





Ovaj reket je znatno lakši u odnosu na prvotni izrađen od drva. Trenirke se izrađuju od poliestera i najlona, kratke hlače mogu biti izrađene npr. od poli(etilen tereftalata) (PET). Vanjski sloj loptice za golf izrađen je od surlina (surlyn), materijal koji je dobiven od ionomera i termoplastičnog elastomera.

Elektronika. Kada se govori o *elektronici*, obično se, tada misli o materijalima koji *provode elektricitet*, kao što je bakar i drugi metali ili poluvodiči kao što su silikoni. Većina polimera su izolatori, imaju primjenu u izradi kabela, kućišta različitih aparata. Kabele se izrađuju se od polietilena i poliizoprena, poli(viniliden klorida), a mogu se izraditi i od poli(viniliden florida) kad se zahtijeva velika toplinska postojanost.

Pakiranje hrane. Hrana se često pakira u kutije izrađene od ekspanzirajućeg polistirena, (HIPS) poznatog pod nazivom *stiropor*. Čaše se izrađuju također od PS zatim, *pladnjevi* (tacne) izrađuju se od polietilena, i polipropilena, isto kao i mnoge *zdjele i posude* za kućanstvo. Folije za pakiranje hrane izrađuju se od PE, bombonijere se pakiraju u PS podloške, mlijeko u poli(etilen tereftalatne), PET boce, margarin i drugi namazi pakiraju se u polipropilenske posudice.

Medicina. Kontaktne leće, zatim *vene*, kao i *kosti* izrađuju se od polimera npr. umjetni kukovi izrađuju se od polietilena ili danas sve više u kombinaciji s anorganskim materijalima. Umjetni zubi i zubne plombe (akrilati) kao i kapsule lijekova također su izrađene od polimera. Naočale se danas uglavnom izrađuju od specijalnih vrsta polikarbonata dok se mekane kontaktne leće izrađuju od poliakriloamida.

Igračke. Izrađene su od poliizoprena. Igračke se pune spužvom koja se izrađuje od poliuretana. Krzno im je izrađeno od poliakrilonitrila.

Boje, lakovi i dekori. Tepisi za kućanstvo izrađuju se od najlona, a mogu se obraditi s poli(tetrafluor etilenom) čime postaju otporni na mrlje, sprečava se njihovo upijanje. Tepisi se danas proizvode i od polipropilena, a naročito oni za vanjsku upotrebu. Linoleum, vrsta tepiha pogodna za primjenu u kuhinjama i kupaonicama, izrađuju se od poli(vinil klorida) (PVC).

Dijelovi za automobile i avione. Teško je zamisliti proizvodnju automobila, a naročito aviona i raketa bez polimernih materijala. Prednosti polimernih materijala su što su uz dobra svojstva, (kvalitetni), lagani, relativno jeftini. Da bi ukupna masa automobila bila što manja mogao bi se koristiti npr. aluminij. No, on je skup i za određene primjene nedovoljan tvrd. Zatim, određeni polimeri iznimno dobro podnose niske temperature (-50), a da pritom ne postanu kruti i lomljivi. U kombinaciji s drugim materijalima stvaraju kompozite što im omogućuje postizanje iznimne tvrdoće i primjenu na povišenim temperaturama, kao što su to silikonski polimer.



Slika 17. Različita primjena polimera u svakodnevnom životu.

Od ovdje navedenih polimera neki su prirodnog porijekla, a neki su sintetizirani te se ubrajaju u umjetne materijale. Sintetizirani polimeri ili oni prikupljeni u prirodi prerađuju se u polimerni materijal. Od prirodnih polimera kao materijal upotrebljava se prirodna koža, svila, celuloza i celulozni derivati te prirodna guma. Sintetski polimeri dobivaju se procesom polimerizacije i potom se uz različite dodatke (aditive) kao što su: punila, pigmenti, stabilizatori, antioksidansi, usporivači gorenja prerađuju u materijale i krajnji proizvod. Za dobivanje proizvoda može se upotrebljavati jedna vrsta polimera ili



više njih. Ukoliko se upotrebljava više vrsta polimera (dva ili više), tada se takva smjesa naziva polimerna mješavina (eng. blend). Ukoliko se u polimer umiješaju materijali anorganskog porijekla, npr. staklena vlakna, punila, tada nastaje polimerni kompozitni materijal.

Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog porijekla, a međusobno se značajno razlikuju po svojstvima. Najveću i najširu primjenu imaju polimeri organskog porijekla iz vrlo jednostavnog razloga jer su im polazne sirovine (monomeri) relativno jeftine, procesi prerade su im jednostavni, brzi i niske cijene, a svojstva iznimno dobra koja klasični materijali nemaju. Za proizvodnju svih plastičnih materijala koristi se 5 do 6% nafte kao osnovne sirovine iz neobnovljivih izvora za njihovu proizvodnju. Polimeri anorganskog porijekla svakim danom sve više istražuju i nalaze sve veću primjenu, smatra se da njihovo vrijeme tek dolazi. Naime, ideja je da se metalni vodiči mogu zamijeniti anorganskim polimerima ili vodljivim polimerima, koji su također organskog porijekla.

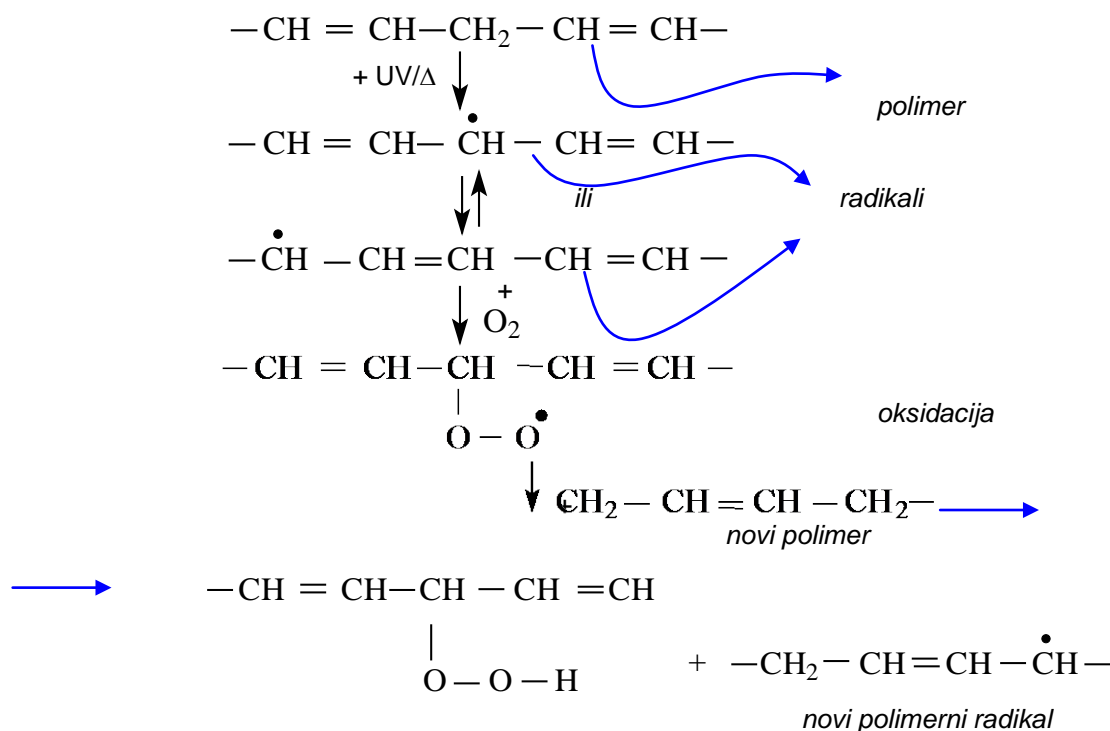
U tablici 1 dan je kratki pregled izvora sirovina za dobivanje sintetskih polimera zatim, vrste proizvoda kao i postupci prerade.

Tablica 1. Sirovine za dobivanje sintetskih polimera, područje primjene i postupci prerade

OSNOVNI IZVORI	MONOMERI	POLIMERI	KRAJNJI PROIZVOD	POSTUPCI PRERADE
SIROVA NAFTA	PROPILEN	PP	PLASTIKA	EKSTRUZIJA PREŠANJE
	ETILEN	PE	GUMA/KAUČUK	KALANDIRANJE PREŠANJE
PRIRODNI PLIN	STIREN	PS	VLAKNA	PREĐA VLAKNA
	VINIL KLORID	PVC	LJEPILA, BOJE I PREMAZI	PREVLAČENJE
KLOR DUŠIK FLOR	CIKLOHEKSAN	PA	CELULARNI MATERIJALI	EKSPANDIRANJE PJENJENJE

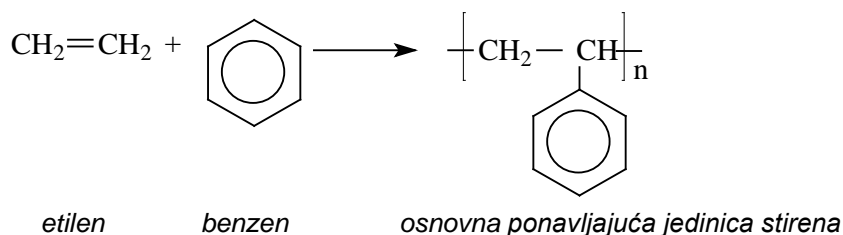


polimerizacije. Kod ovog tipa polimerizacije kemijski sastav monomera gotovo je jednak kemijskom sastavu polimera budući da nema izdvajanja drugih manjih molekula. Ovakvim povezivanjem nastaju linearni ili slabo razgranati polimeri. Donjim jednadžbama prikazan je mehanizam rasta lanaca (propagacija) uz inicijaciju kisikom, umjesto kisika može se upotrijebiti inicijator.



Slika 18. Prikaz mehanizma rasta lanaca uz inicijaciju kisikom.

Monomeri su niskomolekulski spojevi koji su osnovna ponavljajuća jedinica u polimernom lancu, a **mer** je radikal monomera. Do nastajanja monomernog radikala dolazi uslijed inicijacije toplinom, inicijatorom (peroksi ili azo spojevi) ili UV zračenjem koje uzrokuje pucanje primarnih najčešće dvostrukih veza inicijatora, a onda i dvostrukih veza u monomeru i time započinje polimerizacija. Monomer se može sastojati od jedne vrste spoja npr; etilena ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), zatim monomer može nastati povezivanjem dvaju spojeva pri čemu nastaje novi spoj, tj. novi monomer npr; stiren koji se sastoji od etilena i benzena.



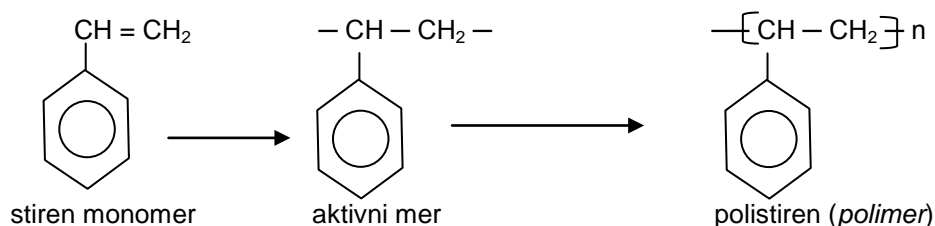
Slika 19. Nastajanje stirena kemijskom reakcijom etilena i benzena.

Zatim se adicijska polimerizacija dijeli na:

- homopolimerizaciju – sve monomerne jedinice identične
- kopolimerizaciju – sadrži različite monomerne jedinice



Homopolimerizacija

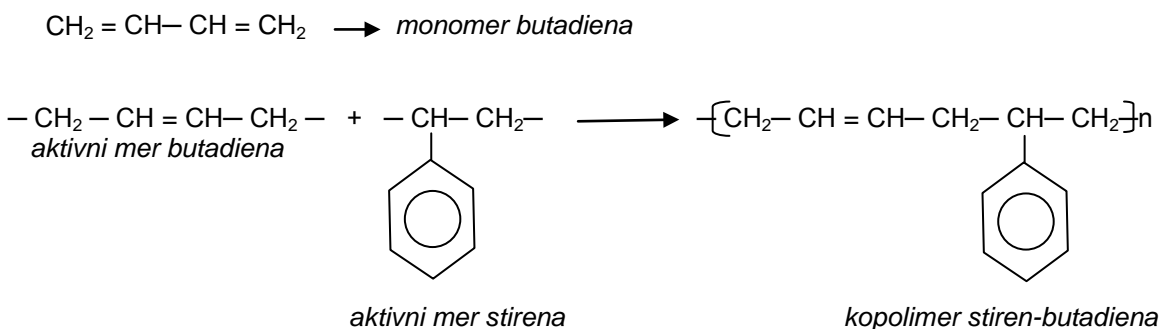


Slika 20. Dobivanje polistirena homopolimerizacijom.

Produkt polimerizacije jedne vrste monomernih jedinica npr. etilena (povezivanje *etilen-etilen* ili *povezivanje stiren-stiren*) naziva se **homopolimer** polietilena ili polistirena.

Kopolimerizacija

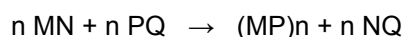
Kada se u polimernom lancu ponavljaju dvije ili više vrsta monomernih jedinica (npr. *etilen – propilen*, odnosno *stiren- butadien*), nastaje **kopolimer** *etilen–propilen*, odnosno *stiren-butadien*.



Slika 21. Dobivanje kopolimera stiren-butadiena kopolimerizacijom.

5.2.2. Kondenzacijska polimerizacija

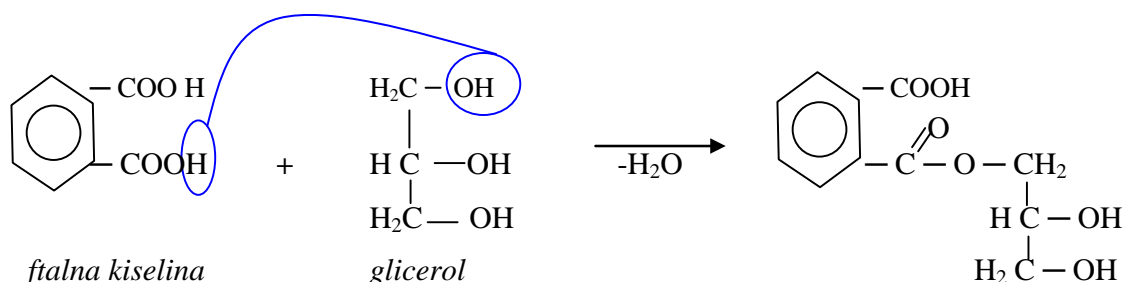
Kondenzacijska polimerizacija je takva vrsta polimerizacije gdje dolazi do povezivanja monomera u lancu preko funkcionalnih skupina pri čemu dolazi do izdvajanja malih molekula (npr. H_2O , CO_2). Za početak reakcije dovoljno je povećanje temperature ili samo dovođenje monomera u međusobni dodir budući da su monomeri lako reaktivni. Polimerizacija se naziva stupnjevitom jer se reakcija odvija u stupnjevima, tj. u prvom koraku nastaje monomer (sve prisutne polazne tvari npr. sve polifunkcionalne kiseline reagiraju s alkoholima) potom nastaje dimer (međusobno reagiraju svi monomeri u sustavu), zatim, nastaje trimer ili tetramer iz dimera i zato ova vrsta polimerizacije ima *stupnjeviti* mehanizam rasta lanca. Opći oblik jednadžbe kondenzacijske polimerizacije je:



Reakcija kondenzacijske polimerizacije je reakcija gdje dolazi do izdvajanja malih molekula kao što je to voda ili nekih druga molekula. Na primjer kod reakcije esterifikacijegdje međusobno reagiraju polifunkcionalne organske kiseline s alkoholima, nastaju smole (linearne ili umrežene), a koje nastaju prema dolje danim jednadžbama.

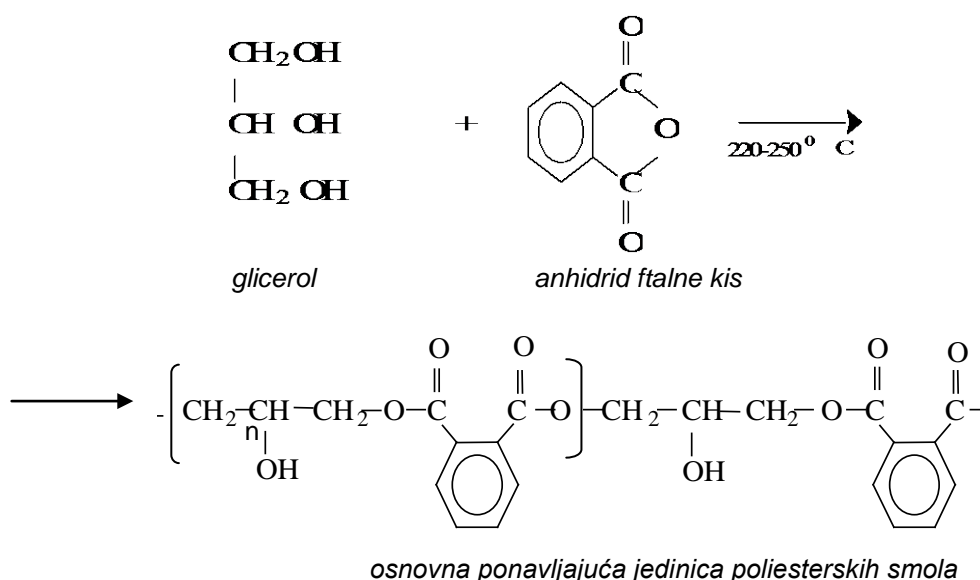


Nastajanje esterske veze tijekom polimerizacije



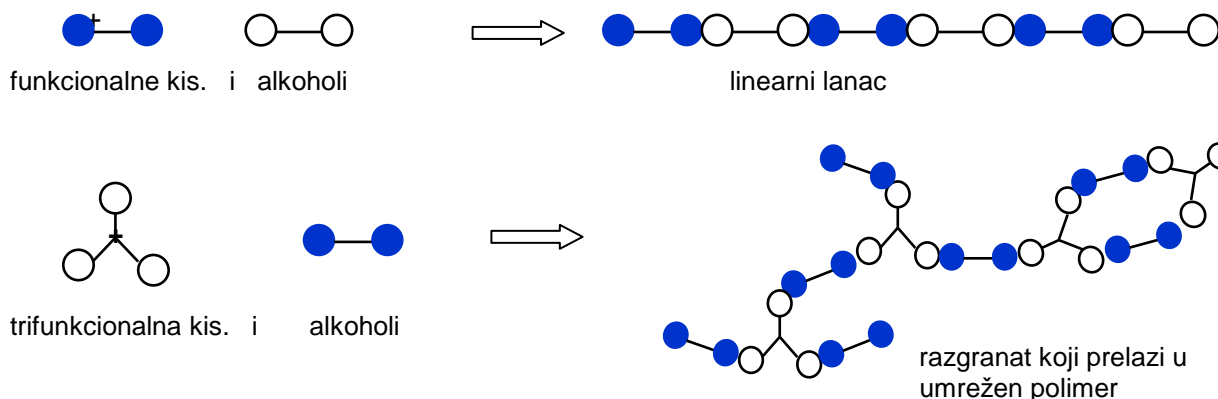
Slika 22. Reakcija esterifikacije polifunkcionalnih organskih kiselina s alkoholima.

Kondenzacijskom polimerizacijom dobivaju se poliesterske, fenolne te amino smole (urea i malaminske), na osnovi alkidnih smola nesušivog i polusušivog tipa, zatim epoksidne smole koje polimeriziraju u dodiru s poliamidima, poliaminim, izocijanatima. Poliesterske smole nastaju iz viševalentnog alkohola (glicerola) i dikarboksilne (ftalne) kiseline prema jednadžbi:



Slika 23. Nastajanje poliesterske smole kemijskom reakcijom glicerola i ftalne kiseline.

Osnovna razlika između stupnjevite kondenzacijske i radikalske adicijske polimerizacije je u tome što stupnjevita polimerizacija često ne zahtijeva prisustvo inicijatora jer su osnovne komponente vrlo reaktivne što nadalje znači da sve molekule monomera imaju istu vjerojatnost stupanja u reakciju. Iz tog razloga u prvoj fazi reakcije formiraju se kratki lanci budući da je brzina reakcije monomera veća od brzine reakcije nastalih kratkih lanaca. Tako u ranoj fazi uopće nema nastajanja dugih lanaca. Kako se koncentracija slobodnih monomera u sustavu smanjuje, započinje stupanjska reakcija između funkcionalnih grupa kratkih lanaca. Da bi se dobili vrlo dugi polimerni lanci, neophodno je da se stupanjska reakcija nastavlja sve dok je to moguće, do samog kraja. Ukoliko početna nisko molekulaska tvar u stupanjskoj polimerizaciji ima više od dvije funkcionalne skupine, tada tijekom reakcije polimerizacije dolazi do grananja lanca, a potom i do umreživanja. Umreženjem nastaju trodimenzionalne mreže u kojima su svi lanci međusobno povezani i možemo reći da je u cijeloj masi polimera jedna velika divovska molekula. Osnovna karakteristika tako nastalih mreža je da se one ne mogu taliti niti otopiti, takvi polimeri se nazivaju još i duromeri. Proces umreženja je ireverzibilan i zato je važno napomenuti da je proces prerade ujedno i proces polimerizacije (umreženja).



Postoje još i *ionske polimerizacije* gdje se uspostavlja povezivanje monomera preko kationskih i anionskih veza, a mehanizam rasta lanca je *lančasti*. *Koordinacijske polimerizacije* se odvijaju uz prisustvo posebnih inicijatora (Ziegler – Natta, metalocenski katalizatori) koji omogućuju sintezu koordinirajuće (stereoregularne) strukture pri čemu nastaju polimerne molekule velike strukturne pravilnosti i/ili ciljane strukturne građe.

Polimerizacije se dijele i s obzirom na medij polimerizacije u kojem se polimerizacija odvija pa tako razlikujemo homogene polimerizacije koje se odvijaju u masi i otopini i razlikujemo heterogene polimerizacije koje se nazivaju suspenzijske i emulzijske. Na konačna svojstva polimera utječe medij polimerizacije, ali i uvjeti polimerizacije, kao što su temperatura, tlak, koncentracija reaktanata i katalizatora. Tipičan polimer sastoji se od velikog broja monomernih jedinica (n), gdje broj n određuje *stupanj polimerizacije* (DP). Ako polimer ima nizak *stupanj polimerizacije*, to znači da je u molekuli međusobno povezan mali broj monomernih jedinica n , u tom slučaju polimer ima nisku molekulsku masu i obratno, polimer visokog stupnja polimerizacije ima visoku molekulsku masu. Ako se međusobno povežu dvije, tri, odnosno puno (*poli*) monomernih jedinica sukladno tome dobivaju naziv dimer, trimer odnosno polimer. Polimer niskih molekulskih masa (*svega nekoliko tisuća*) naziva se još i **oligomer** dok je uobičajena veličina molekulskih masa polimera od 20 pa sve do nekoliko stotina tisuća (sto, dvjesto, tristo tisuća, a može biti i do 2 milijuna). Veličina molekulskih masa određena je **prosječnom** molekulskom masom, \overline{M} . Za primjenska svojstva polimera osim kemijskog sastava od iznimne je važnosti strukturna građa te duljina polimernog lanca. Na strukturu, kao i na duljinu polimernog lanca, može utjecati odabirom različitih inicijatora polimerizacije, zatim odabirom monomera i vrstom polimerizacije.

5.3. NOMENKLATURA POLIMERA

Polimer dobiva ime prema svojoj osnovnoj monomernoj jedinici, dakle, prema *izvoru* nastajanja uz dodatak prefiksa poli-, npr.

Monomer	Polimer
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ <i>etilen</i>	$-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$ <i>polietilen (PE)</i>
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>propilea</i>	$-(\text{CH} - \text{CH}_2)_n-$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>polipropilen (PP)</i>
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$ <i>vinil- acetat</i>	$-(\text{CH} - \text{CH}_2)_n-$ $\begin{array}{c} \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$ <i>poli(vini- acetat) (PVAc)</i>



Naziv polimera, tj. ime polimera piše se sa zagradom kada iza riječi „poli“ slijedi više od jedne riječi, odnosno kada se ime monomera sastoji od više od jedne riječi. Svi polimeri imaju svoje kratice koje se koriste za označavanje polimera pri čemu se uglavnom upotrebljavaju velika početna slova imena polimera. Drugu grupu polimera čine polimer čije ime određuje karakteristična *strukturna skupina* u osnovnoj ponavljajućoj jedinici polimera, kao npr.:

Poliesteri	HO – R – OH + HOCO – R' – COOH	—————>	– (O – R – C O) _n –
	dialkohol dikiselina		esterska skupina
Polikarbonati	HO-R-OH + C O Cl ₂	—————>	– (O–R–O–C O) _n –
	dialkohol fosgen		karbonatna skupina
Poliamidi	NH ₂ -R-NH ₂ + HOCO-R'-COOH	—————>	– (NH–R–CO) _n – ili
	diamin diacid		– (NH–R–NH–CO–R'–CO) _n
Poliuretani	HO-R-OH + OCN-R'-NCO	—————>	–(O-R-O-CO-NH-R'-NH-CO) _n
	diol diizocijanat		uretanska skupina
Poliurea	NH ₂ -R-NH ₂ + OCN –R' – NCO	—————>	–(NH-R-NH-CO-NH-R'-NH-CO) _n –
	diamin diizocijanat		urea skupina
Polisiloksani	– (Si (R ₂)-O) _n – silikonska skupina		

Svaka grupa navedenih polimera sadrži veći broj različitih polimera koji se dobivaju kada se R ili R' zamijeni određenom spojem. Tako npr. poliuretani se sintetiziraju iz diizocijanata, postoji desetak različitih vrsta, a druga komponenta su dioli koji mogu biti alkoholi, esteri, eteri, amini. Točno određeni poliuretan nastaje iz jedne vrste poliola i jedne vrste diizocijanata što pokazuje da je moguće dobiti veći broj različitih poliuretana različitog kemijskog sastava i strukture, a to ima za posljedicu različita svojstva i različito područje primjene.

5.4. MOLEKULSKE MASE

Svojstva polimera između ostalog ovise o veličini molekulskih masa. Makromolekularni sustavi posebice sintetski polimeri **sastoje** se od molekula koje imaju različitu veličinu molekulskih masa, a ne sastoje se od molekula točno određene molekulske mase kao što je to slučaj s niskomolekulskim spojevima. Dakle, molekule polimera međusobno se razlikuju po veličini i gotovo da ne postoje dva polimerna lanca u sustavu koja imaju u potpunosti jednake molekulske mase. To znači da polimerni lanac sadrži različiti broj osnovnih ponavljajućih monomernih jedinica, *n* što je rezultat različitog stupnja polimerizacije. Zato se polimer sastoji i definira se **prosječnom molekulskom masom** i tada se govori o prosječnoj relativnoj molekulskoj masi polimera, odnosno prosječnom stupnju polimerizacije. Ovisno o vrsti i uvjetima polimerizacije polimerni lanci mogu biti svi približno jednake veličine ili mogu biti različitih veličina, od oligomera pa sve do polimera. Zato prosječne molekulske mase nisu uvijek odraz realnog stanja sustava. Ukoliko su svi lanci polimera približno jednake duljine, kaže se da polimer ima *usku raspodjelu molekulskih masa*. Ukoliko je raspon duljina lanaca velik (od vrlo kratkih do vrlo dugih), kaže se da polimer ima *široku raspodjelu molekulskih masa*. Određivanje vrijednosti molekulskih masa kao i njihove raspodjele od velike je praktične važnosti jer većina fizičkih, kemijskih i primjenskih svojstava polimera znatno ovisi o tim veličinama. Molekulske mase polimera kao i njihova raspodjela određuju se eksperimentalno i to kromatografijom na propusnom gelu, GPC, odnosno kromatografijom isključivanja po veličini, SEC. Kromatografija na propusnom gelu temelji se na smanjenoj topljivosti polimernog uzorka s porastom molekulske mase, provodi se tako da se razrijeđenoj otopini u pogodnom termodinamički dobrom otapalu postupno dodaje neotapalo, a s povećanjem njegove količine sve se više izdvajaju frakcije s nižim molekulskim masama. Ovom metodom određuje se brojčani prosjek molekulskih masa (M_n), maseni prosjek molekulskih masa (M_w)



i z-prosjek molekulskih masa (M_z). Najvažniji prosjeci relativnih molekulskih masa su: *brojčani i maseni prosjek molekulskih masa*.

Brojčani prosjek relativnih molekulskih masa

Kako su molekulske mase polimernih lanaca različite duljine u smjesi označe s $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$, a njihov broj u smjesi sa $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$, tada je **brojčani prosjek molekulskih masa** aritmetička sredina svih prisutnih molekula. Određuje se tako da se broj makromolekula svake skupine pomnoži s odgovarajućom molekulskom masom i njihovim sumiranjem dobije se zamišljena molekulska masa svih prisutnih molekula, prema jednadžbi

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_i M_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Maseni prosjek relativnih molekulskih masa

Maseni prosjek molekulskih masa određuje doprinos mase svake pojedine skupine makromolekula u uzorku. budući da je ukupna zamišljena molekulska masa svih prisutnih molekula $\sum n_i M_i$, tada maseni udio svake molekulske skupine iznosi

$$x_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}$$

zbrajanjem masenog doprinosa svake skupine prisutnih molekula odgovarajuće molekulske mase dobiva se

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

M_z prosjek relativnih molekulskih masa

Ultracentrifugiranjem vrlo razrijeđenih polimernih otopina određuje se **z-prosjek** relativnih molekulskih masa koji je definiran kao

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

Viskozni prosjek relativnih molekulskih masa

Vrlo jednostavna i često primjenjivana metoda određivanja molekulskih masa je mjerenje viskoznosti razrijeđenih polimernih otopina. Viskozni prosjek relativnih molekulskih masa prema definiciji je

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum n_i M_i^{1+\alpha}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

Molekulska masa povezana je s viskoznošću polimerne otopine preko graničnog broja viskoznosti $[\eta]$ prema Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžbi

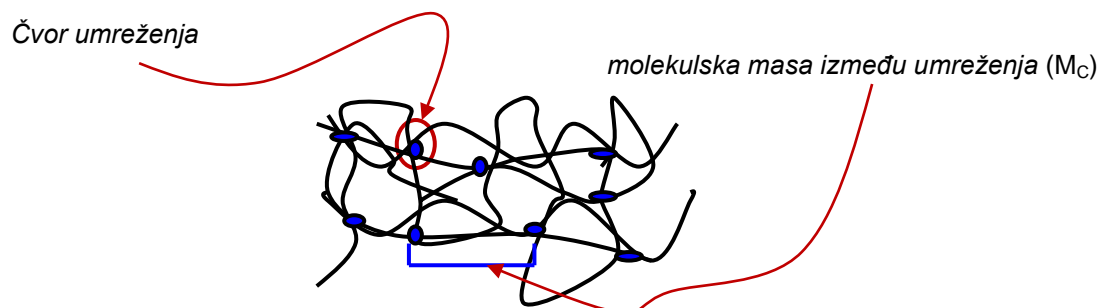
$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$$

gdje su K i α konstante definirane za određeni sustav polimer-otapalo, na zadanoj temperaturi.



Molekulske mase mreže

Molekulske mase mreže (M_c) su molekule polimera između dva čvora umreženja kod umreženih polimera, tj. kod gume koje se još nazivaju i labave mreže (iznimno elastične). Kada su molekulske mase mreže velike, to znači da je polimer slabo umrežen (sadrži mali broj čvorova umreženja) i jako je elastičan. Obratno male vrijednosti molekulske mase mreže označavaju jako umrežen polimer, manje elastičnosti i veće čvrstoće. **Čvor umreženja** je mjesto na kojem su dva polimerna lanca povezana kemijskim vezama i iz čvora se šire nova četiri polimerna lanca, kako je to prikazano na slici 24.



Slika 24. Umrežena struktura elastomera.

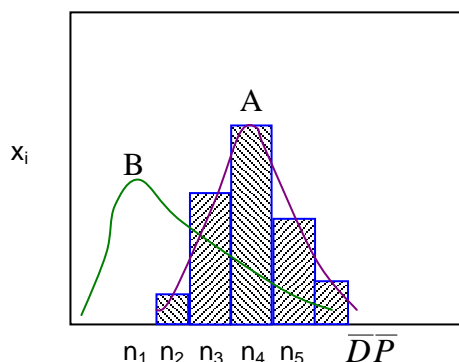
Molekulske mase mreže određuju se metodom ravnotežnog bubrenja i/ili metodom naprezanje-istezanje.

5.4.1. Raspodjela molekulske mase

Raspodjela molekulske mase polimernog uzorka opisuje se distribucijskim funkcijama, najčešće kao molni udio x_i ili maseni udio w_i , pojedinih molekula u ovisnosti o stupnju polimerizacije DP. Molni udio povezan je s masenim udjelom izrazom

$$w_i = x_i [(\overline{DP})_n] / (\overline{DP})_n$$

Teorijski sve su raspodjele molekulske mase diskontinuirane jer se polimerne molekule u nekom homolognom nizu razlikuju najmanje za jedinični stupanj polimerizacije, a molekulska masa za jednu ponavljajuću jedinicu. Diskontinuirana raspodjela može se u potpunosti zamijeniti kontinuiranom jer se polimerni uzorak sastoji od velikog broja molekula raznih stupnjeva polimerizacije pa su razlike u molekulske mase između M_i i M_{i+1} zanemarivo male u usporedbi s prosječnom molekulske mase.



Slika 25. Raspodjela molnog udjela ovisno o stupnju polimerizacije DP, A predstavlja usku raspodjelu, B predstavlja široku raspodjelu molekulske mase polimera.



Od većeg broja funkcija raspodjele nekoliko ih je vrlo primjenjivih, a nazvane su prema imenima njihovih autora **Schulz-Floryjeva** ili **najvjerojatnija raspodjela** prikladna je metoda za definiranje raspodjele molekulskih masa.

Maseni udio pojedinog stupnja polimerizacije definiran je izrazom:

$$w_i = (k / \overline{DP}_n)^2 DP_i [1 - (k / \overline{DP}_n)]^{X_i}$$

Stupnjevi polimerizacije povezani su izrazom

$$\overline{DP}_n/k = \overline{DP}_w/(k+1)$$

gdje **k** označuje stupanj povezanosti lančanih molekula u reakciji terminacije pa je u slučaju kad od dvije rastuće makromolekule nastaje jedna polimerna molekula, $k = 2$, kao u reakciji terminacije kombinacijom slobodnih radikala. U slučaju kada od dvije rastuće makromolekule nastaju dvije polimerne molekule, tada je $k = 1$.

Omjer masenog i brojčanog prosjeka polimerizacije ovisi o vrijednostima stupnja povezanosti, pa je za

$$\begin{aligned} k = 1, & \quad \overline{DP}_w / \overline{DP}_n = 2 \\ k = 2, & \quad \overline{DP}_w / \overline{DP}_n = 3/2 \end{aligned}$$

Poissonove raspodjele nastaju pri istovremenoj inicijaciji rasta makromolekula. Maseni udio molekula sa stupnjem polimerizacije DP_i dan je izrazom:

$$w_i = \frac{DP_i (\overline{DP}_n - 1)^{DP_i - 1} \exp(1 - \overline{DP}_n)}{(DP_i - 1)! \overline{DP}_n}$$

dok je međuovisnost masenog i brojčanog prosjeka stupnja polimerizacije:

$$\overline{DP}_w / \overline{DP}_n = 1 + (1 / \overline{DP}_n) - (1 / \overline{DP}_n)^2$$

Pri neizmjerenoj molekulskoj masi omjer masenog i brojčanog stupnja polimerizacije približava se jedinici, $\overline{DP}_w / \overline{DP}_n \approx 1$ pa je zato Poissonova raspodjela vrlo uska u usporedbi sa Schulz-Floryjevom raspodjelom.

Kubinova raspodjela je eksponencijalna raspodjela uz tri empirijska parametra, γ , ε , β , pa je maseni udio molekula u ovisnosti o stupnju polimerizacije dan izrazom

$$w_i = \frac{\gamma \beta^{(\varepsilon+1)/\gamma} \overline{DP}_n^\varepsilon \exp(-\beta \overline{DP}_n^\gamma)}{\Gamma[(\varepsilon+1)/\gamma]}$$

Kada je $\varepsilon = \gamma - 1$, dobiva se Tungova raspodjela, a kada je $\gamma = 0$ i $\varepsilon = \infty$, dobiva se logaritam normalna raspodjela.

Raspodjela molekulskih masa sintetskih polimera najviše ovisi o *mehanizmu i kinetici reakcije polimerizacije*, a može biti uska ili široka, ponekad poprima čak bimodalnu raspodjelu, tj. pokazuje novi maksimum u području niskomolekulskih oligomera. To zapravo znači da tijekom polimerizacije nastaju polimeri velikih, ali i polimeri nižih molekulskih masa. Tijekom polimerizacije različitim katalizatorima i inicijatorima polimerizacije direktno se utječe na duljinu, raspodjelu i konačnu strukturu polimernog lanca, a posljedice se očituju u primjenskim svojstvima. Raspodjela molekulskih masa ima jednako značajan utjecaj na konačan svojstva polimera kao što to imaju njegova duljina te razgranatost. Tako polimeri izrazito dugih polimernih lanaca imaju višu elastičnost dok razgratani polimeri imaju smanjuju elastičnost, a povećavaju viskoznost (npr. graft kopolimeri se koriste za reguliranje viskoznosti ulja), male bočne grane (npr. funkcionalne skupine) značajno utječu na nastajanje sekundarnih veza što može imati za posljedicu pojavu kristalnosti. Kemijski sastav polimera te duljina i raspodjela molekulskih masa odredit će područje njihove primjene.



Polidisperznost je svojstvo polimernog sustava, a označava molekule (polimerne lance) različitog stupnja polimerizacije, tj. različite duljine lanaca. *Polidisperznost polimernog uzorka* određena (definirana) je omjerom dviju prosječnih relativnih molekulskih masa (M_w/M_n) budući da se masena molekulska masa M_w može značajno razlikovati od brojčane molekulske mase M_n , zbog različite duljine bočnih lanaca. Prilikom određivanja brojčane molekulske mase određuje se njihov broj, a prilikom određivanja masene molekulske mase M_w njihova masa. Svi sintetski polimeri su **polidisperzni** i za njih vrijedi poredak veličine vrijednosti molekulskih masa $M_z > M_w \geq M_v > M_n$. Njihov omjer je približno $M_z/M_w/M_v/M_n = 3/2/1,9/1$.

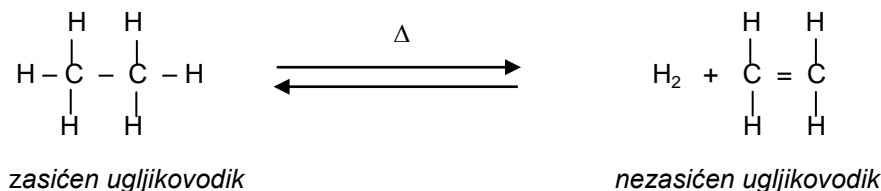
Utjecaj strukture polimernih molekula (lanaca) na omjer molekulskih masa je sljedeći:

$M_w/M_n=1$	monodisperzni polimeri (<i>duljina svih lanaca jednaka</i>)
$M_w/M_n=1,5$	lančani polimeri, reakcija terminacije rekombinacijom
$M_w/M_n=2$	polimeri dobiveni stupnjevitom ili lančanom polimerizacijom
$M_w/M_n=2-5$	polimeri dobiveni lančanom polimerizacijom s visokom konverzijom
$M_w/M_n=5-10$	polimeri nastali autoakceleracijom
$M_w/M_n=10-50$	polimeri s razgranatim molekulama

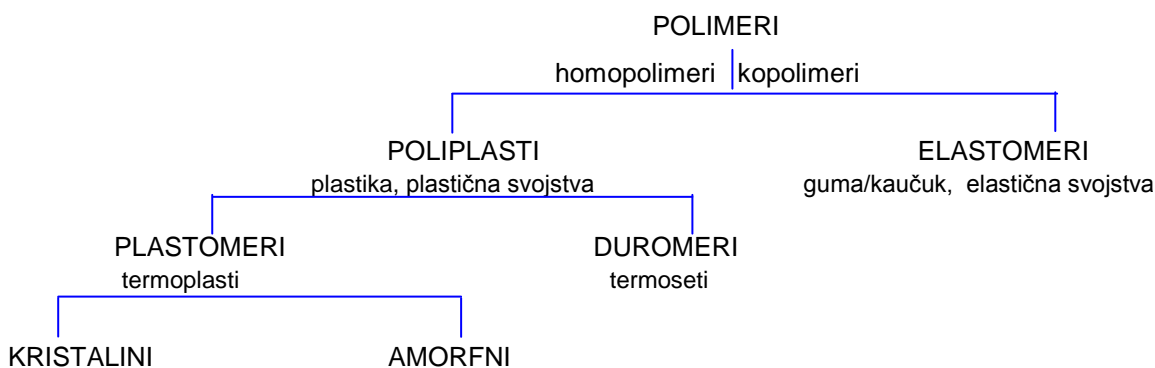


5.5. OSNOVNA OBILJEŽJA POLIMERA

Polimeri mogu biti zasićeni i nezasićeni ugljikovodici, zasićeni ugljikovodici su oni kod kojih je ugljikov C atom vezan za četiri druga atoma dok nezasićeni ugljikovodici imaju jednu ili više dvostrukih veza ugljik-ugljik.



Polimeri se međusobno razlikuju po kemijskom sastavu, **strukturnoj građi** monomernih jedinica kao i strukturnoj građi lanca, po veličini te po različitoj raspodjeli molekulskih masa. Sve to su osnovne značajke polimera koje će odrediti njihova svojstva kao i područje krajnje primjene. Tako, ovisno o **kemijskom sastavu monomera**, ovisi da li će tijekom polimerizacije nastati umreženi ili linearni polimer. Ovisno o **veličini molekule polimera** ovisi i njegova topljivost u otapalu, polimeri većih molekulskih mase teže su topljivi. Viskoznost otopine ili taljevine također se bitno mijenja sa strukturom i veličinom kao i raspodjelom molekulskih masa (ovisno da li je polimerni lanac linearan ili razgranat te ovisno o njegovoj duljini). Osnovna podjela polimera temelji se na njihovi svojstvima koja mogu biti plastična ili elastična pa tako razlikujemo polioplaste i elastomere. Uz klasičnu podjelu na polioplaste i elastomer danas su poznati i drugi polimerni materijali koji se neprekidno istražuju i razvijaju, kao što su: termopastični elastomeri (ionomeri, blok kopolimeri, ataktički-izotaktički polimeri), polimerne mješavine, polimerni (nano)kompoziti, polielektroliti, anorganski polimeri te biopolimeri.



Slika 26. Osnovna podjela polimera.

Plastomeri ili termoplasti (plastične mase) su polimerni materijali koji nastaju adicijskom polimerizacijom (linearne i razgranate makromolekule) koji se nakon sinteze prerađuju taljenjem. Topljivi su i mogu se višestruko taliti jer im se zagrijavanjem do temperature mekšanja i taljenja ne mijenja kemijski sastav i struktura te se mogu po želji oblikovati. Uzastopnim zagrijavanjem i hlađenjem ne mijenjaju osnovna svojstva. Mogu biti amorfni, za njih je karakteristično da su nepravilne strukturne građe, npr. sastoje se od ataktne i statističke strukture (čine meku nesređenu fazu) i mogu biti kristalni imaju pravilnu strukturnu građu kao npr. polimeri s isključivo sindiotaktičnom strukturom (čine sređenu tvrdu fazu).

Duromeri ili termoseti (termoreaktivne plastične mase) su polimerni materijali koji nastaju kondenzacijskom polimerizacijom tijekom prerade (oblikovanja) gdje se dobiva krajnji proizvod budući da se nakon oblikovanja ne mogu taliti niti otopiti jer najčešće nastaje umrežena struktura polimera. Nastaju iz višefunkcionalnih monomera što podrazumijeva da su im krajnje skupine lako reaktivne kiselinske i/ili alkoholne skupine (-COOH ili -OH), a dovođenje monomera u međusobni dodir ili povišenjem temperature dolazi do njihova povezivanja, tj. do polimerizacije pa otuda i naziv termoreaktivni polimeri. Poznato je da je proces umreženja ireverzibilan i da se jednom nastali umreženi polimer ne može više oblikovati budući da je netopljiv i ne može se taliti, a daljnjim



povišenjem temperature dolazi do degradacije polimera. Ova vrsta poliplasta ima znatno povećanu čvrstoću, a mehanička im svojstva ovise o temperaturnim promjenama.

Elastomeri su elastični materijali za koje je karakteristična povratna deformacija, tj. da podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile, pritom ne dolazi do pucanja materijala što više materijal se u potpunosti oporavlja i poprima svoj prvobitni oblik, nakon prestanka djelovanja sile. Osnovno svojstvo im je elastičnost po kojem su dobili i ime što podrazumijeva potpun oporavak materijala nakon deformacije. U ovu skupinu polimera ubrajaju se guma/kaučuci.

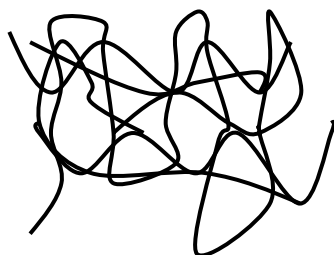
Navedene vrste polimera mogu biti «tvrdi», a mogu biti «mekani» polimeri. Razlog tome je što svi polimeri imaju točno određenu temperaturu iznad koje su «mekani» i temperature ispod koje su «tvrdi» i lomljivi, ta temperatura se zove temperatura staklastog prijelaza (T_g). Ukoliko je temperatura staklastog prijelaza polimera ispod sobne temperature polimeri su „mekani“ (gume/kaučuci) ukoliko je iznad sobne temperature polimeri su „tvrdi“ (tvrda plastika). Nadalje, polimeri se mogu podijeliti prema različitim osnovama: prema kemijskom sastavu, prema strukturalnoj građi lanca, prema području primjene.

Podjela polimera prema kemijskom sastavu

Kemijski sastav polimera određen je kemijskim sastavom monomera (homopolimeri) odnosno više vrsta monomera (kopolimeri), odnosno polaznih tvari iz kojih nastaju osnovne ponavljajuće jedinice u polimeru. Tako, razlikujemo olefinske polimere koji se sastoje iz ugljikovih i vodikovih atoma, poliamidne koji uz ugljik i vodik sadrže i dušikove i kisikove atome, poliuretanske koji sadrže karakterističnu uretansku skupinu koja se sastoji od dušika, vodika, ugljika i kisika, polieterske koji sadrže tipičnu estersku skupinu ugljik, kisik, ugljik. Vinilni polimeri kod koji je jedan ili više vodikovih atoma zamijenjen npr. s atomom klora kod poli(vinil klorida) (PVC) ili benzenom kao kod polistirena (PS).

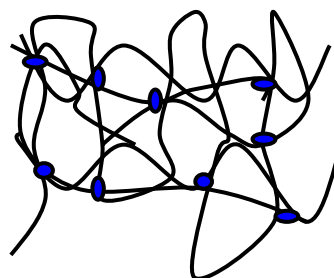
Podjela polimera prema strukturalnoj građi lanca

Polimeri mogu se podijeliti s obzirom na strukturu i građu polimernog lanca (molekule), odnosno njihova osnovan podjela je na neumrežene i umrežene polimere. Polimerni lanci mogu biti homopolimeri ili kopolimeri, mogu biti linearni i razgranati. Tako, molekula homopolimera sastoji se isključivo od jedne vrste monomera, a kopolimera od dvije ili više vrsta monomera. Sve navedeno utječe na nastajanje različite strukture polimerne molekule, a posljedica su značajno izmijenjena svojstva polimera.



Neumreženi

- a) Linearni
- b) Razgranati
- c) Kopolimeri
- d) Cijepljeni polimeri



Umreženi

- a) Gustih mreža
- b) Labavih mreža

Slika 27. Podjela polimera prema strukturalnoj građi lanca.



Linearni polimeri

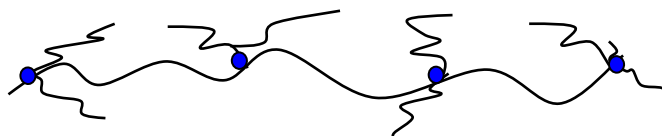
Mnogi veoma važni polimeri su jednostavne strukture, a njihov velik broj osnovnih atoma povezan je zajedno i čini **osnovni lanac** polimera. Linearni polimerni lanci su ili čisti ugljikovodici ili ugljikovodici sa supstutuentom koji nije ugljikovodik, razlikujemo sljedeće polimere: poli(vinil klorid), poli(vinil acetat), poli(etilen tereftalat) i drugi. Shematski prikaz linearnih polimernih lanca:



Slika 28. Linearni polimerni lanci.

Razgranati polimeri

Najčešće polimeri nisu strogo linearni već im je osnovni lanac razgranat što znači da sadrži kraće bočne lance ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ili bočne skupine ($-\text{CH}_3$). U većini slučajeva razgranatost se smatra nedostatkom, a može biti i prednost pa se ponekad uvodi namjerno, ovisno o veličini i koncentraciji bočnih grana mijenjaju se i svojstva polimera.



Slika 29. Razgranati polimerni lanci.

Kopolimeri

Kopolimeri su polimeri čije se molekule/lanci sastoje od dva ili više različita monomera. Takvi polimeri su: stiren-butadin, stiren-akrilonitrilni i dr. Osnovna ideja za nastajanje kopolimera je nastala zbog potrebe za dobivanjem novih drukčijih svojstava, a ponekad i u potpunosti novih materijala. Kopolimeri mogu biti linearni, razgranati i umreženi. Za kopolimere je neophodno definirati omjer dvaju monomernih jedinica u kojima su oni pomiješani u polimeru, a može se kretati od svega nekoliko postotaka 6% pa do 50%.

Najjednostavniji primjer kopolimera je:

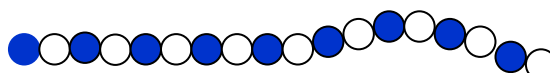
Statistički (random) kopolimer - monomerne jedinice dvaju različitih monomera međusobno se nepravilno izmjenjuju u nizu:



Blok kopolimer – je primjer kada su monomerne jedinice monomera A povezane međusobno u blok, a zatim se na njih nadovezuje niz drugih monomernih jedinica monomera B i međusobno se izmjenjuju A –B blokovi.

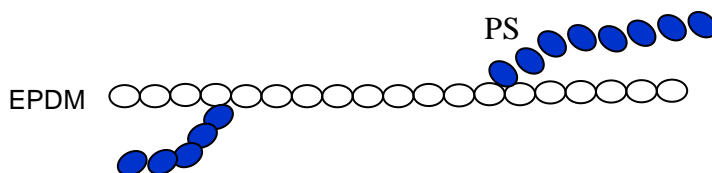


Alternirajući kopolimer – je primjer kada se monomerne jedinice dvaju monomera pravilno izmjenjuju jedna iza druge.





Cijepljeni kopolimeri (engl. graft) kopolimeri su polimeri kod kojih je osnovni lanac jedan polimer na kojeg je kemijski vezan drugi polimer, osnovni lanac sastoji se od monomera jedne vrste, a bočni lanac od monomera druge vrste. Najčešće se dobivaju na način da se monomer bočnih lanaca polimerizira u prisustvu osnovnog polimernog lanca.

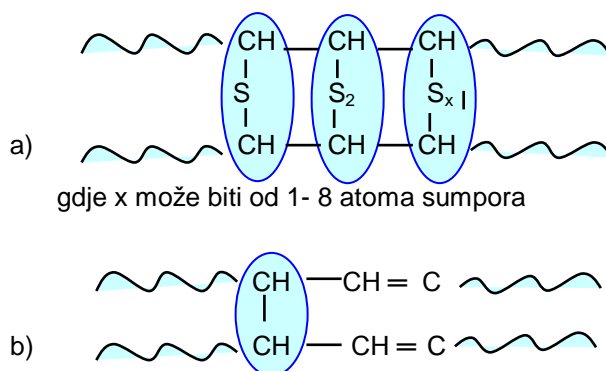


Osnovna ideja dobivanja cijepljenih kopolimera je nastala zbog potrebe za materijalima s novim boljim svojstvima za najrazličitije primjene. Budući da je većina polimera nemješljiva, njihovo je povezivanje kemijskim vezama jedna od metoda dobivanja polimernih mješavina.

Umreženi polimeri

Kada su polimerni lanci međusobno povezani kemijskim vezama, kao na primjer povezani međusobno preko funkcionalnih skupina monomera (tijekom polimerizacije) ili umrežavanjem dugih polimernih lanaca s umreživačem (tijekom vulkanizacije) u oba slučaja nastaju umreženi polimeri. Tako nastali umreženi polimeri tvore trodimenzionalne (prostorne) mreže čija svojstva su znatno izmijenjena u odnosu na neumrežene polimere.

Labave mreže – nastaju procesom umrežavanja (vulkanizacijom) polimernih lanaca sa sredstvom za umrežavanje. Polimeri koji se na ovaj način umrežavaju prvo su sintetizirani procesom polimerizacije, a potom se vulkaniziraju tijekom procesa prerade. Osnovno svojstvo takvih mreža je da su jako elastične i da podnose velike deformacije u širokom temperaturnom području primjene, na taj način dobivaju se proizvodi od gume. Vrste umreživača su: sumpor s ubrzivačima, različiti peroksidi te ostala sredstva za umrežavanje (fenolne smole, amini i metalni oksidi), radijacijsko zračenje.



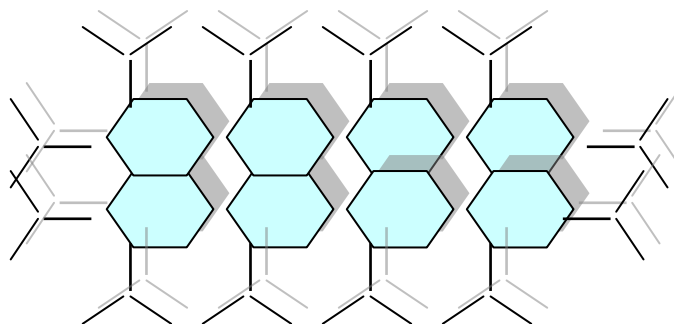
Slika 30. Grafički prikaz **a)** čvora umrežavanja sumporom, **b)** čvora umreženja peroksidom ili radijacijom.

Mjesta na kojima dolazi do umreženja nazivaju se čvorovi umreženja koje čine $-C-S_x-C-$ veze ili $-C-C-$ veze.

Guste mreže – tvore duromeri (termoreaktivni) polimeri koji se tijekom polimerizacije umrežavaju stoga, se polimerizacija odvija u kalupima (koji imaju oblik proizvoda) gdje se istovremeno oblikuje u krajnji proizvod ili na podlozi nakon nanošenja što je slučaj kod premaza (boje i lakovi). Osnovno svojstvo ovako nastalih polimera je da su vrlo kruti, nefleksibilni, lomljivi, ne podnose velike deformacije, na visokim temperaturama se razlažu. Na ovaj način umrežavaju se sljedeće vrste



polimera: poliesterske smole, epoksi smole, fenol formaldehidne smole, aminoplasti, urea formaldehidne smole, melamin formaldehidne smole.



Slika 31. Shematski prikaz umreženja gustih polimernih mreža.

Važno svojstvo po kojem se umreženi polimeri razlikuju od neumreženih je njihova topljivost odnosno netopljivost te nemogućnost višestrukog taljenja. *Umreženi polimeri* samo bubre i pritom stvara gel, ne otapaju se dok neumreženi polimeri se otapaju u odgovarajućem otapalu. Neumreženi polimeri se tale na povišenim temperaturama i pritom ne mijenjaju kemijski sastav dok umreženi polimeri se ne tale, ukoliko bi se jako povisila temperatura, tada dolazi do promjene njihovog kemijskog sastava jer se razlažu, tj. degradiraju.

5.5.1. Svojstva polimera

Polimerima se određuju različita svojstva koja im određuju područje primjene. Svojstva mogu biti: kemijska, fizikalna, mehanička, optička te električna. **Kemijska svojstva** određuju kemijsku postojanost npr. da li je neki polimer postojan na povišenim temperaturama, odnosno na sunčevo zračenje što je značajno kod vanjske primjene materijala, zatim gorivost, topljivost polimera te postojanost na različite agense (kisljine, lužine, organska otapala, kisik, ozon ...). Ukoliko materijal nije otporan na primjenske utjecaje, dolazi do degradacije materijala što ima za posljedicu gubitak primjenskih svojstava. **Fizička svojstva** su: gustoća, temperatura taljenja, viskoznost. Polimeri uglavnom imaju nisku gustoću, tj. lagani su, a to utječe npr. na masu automobila (sadrži veliki udio plastike) čime se znatno snižava masa auta, pritom se smanjuje potrošnja goriva i znatno se smanjuje onečišćenje okoliša. **Mehanička svojstva** podrazumijevaju mjerenje deformacije u ovisnosti o naprezanju; čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, žilavost, postojanost na habanje, zamor materijal... Čvrstoća je mehaničko svojstvo koje nam govori koliko je neki materijal «jak». Razlikujemo vlačnu čvrstoću koja je odraz djelovanja vlačne odnosno tlačne sile. Ukoliko je polimer kristalan, tada je lako lomljiv i lako puca poput stakla, znači da ima visoku tvrdoću i visoku čvrstoću, a malu elastičnost. Obrnuto vrijedi za elastične materijale koji imaju nisku čvrstoću, nisku tvrdoću i visoku elastičnost. Stoga se elastomeri upotrebljavaju gdje su materijali izloženi velikim naprezanjima, a velika im je prednost što ostaju elastični i kod velikih promjena temperature pa ostaju elastični i kod zimskih uvjeta primjene.

Deformacija je promjena oblika ili volumena nekog tijela koje je izloženo vanjskom naprezanju ili tlaku. Mehaničko testiranje obuhvaća primjenu djelovanja sile na uzorak materijala i mjerenje promjene deformacije i mjerenje potrebne sile da izvede mjerenu deformaciju. Rezultat mjerenja se izražava kao ovisnost naprezanja o istezanju. Naprezanje (σ) je sila (f) koja djeluje na jedinicu površine poprečnog presjeka uzorka (A_0), ($\sigma = f/A_0$). Istezanje (ϵ) je promjena deformacije (ΔL) po jedinici duljine uzorka (L_0), ($\epsilon = \Delta L/L$). Jedinica naprezanja je N/m^2 ili Pa, a istezanje je bez dimenzija.

Elastična deformacija je ona deformacija kod koje se materijal u potpunosti oporavi nakon prestanka djelovanja deformacijske sile.

Plastična deformacija je ona deformacija kod koje ne dolazi do potpunog oporavka materijala nakon prestanka djelovanja sile, već materijal ostaje trajno deformiran.

Točka popuštanja engl. yield point javlja se prilikom naprezanja, a to je mjesto popuštanja materijala, granica kad materijal prelazi iz elastične u plastičnu deformaciju.

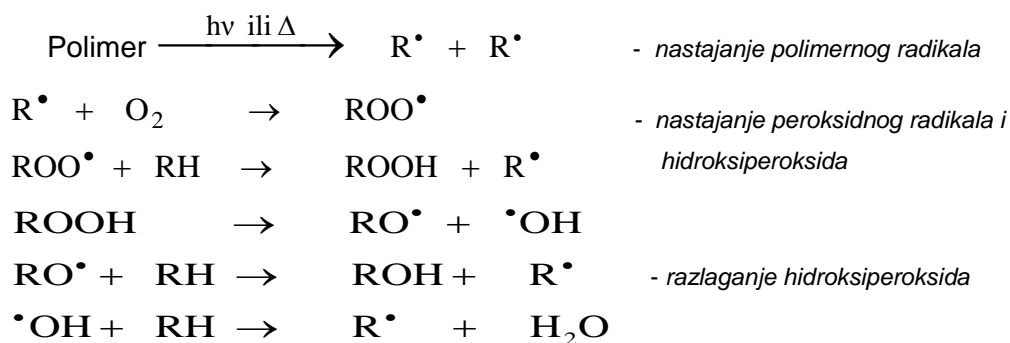


Postupak određivanja svojstava, čime se definira kvaliteta i područje primjene pojedinih vrsta materijala, naziva se karakterizacija. Karakterizacija polimera podrazumijeva opisivanje polimera i polimernih lanaca prema kemijskom sastavu, strukturnoj građi lanca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfnosti, kristalnosti te opisivanje morfologije. Za tu svrhu koriste se različite metode i tehnike, a većina tih tehnika zahtijeva pripremu uzoraka u otopini. Taj zahtjev je nemoguće udovoljiti kada se karakteriziraju umreženi polimeri pa su za njih razvijene posebne tehnike. Ukoliko se karakteriziraju molekule (polimerni lanci), tada se polimer karakterizira na molekulskom nivou, a pritom mu se određuje duljina polimernog lanca, konformacija, konfiguracija, strukturna građa i kemijski sastav. Za tu namjenu koriste se različite metode od kojih su najzastupljenije spektroskopske metode. Nuklearna magnetska rezonanca (NMR) omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu s obzirom na sastav monomera i njegovu konfiguraciju u polimernom lancu. Obje tehnike NMR krutog stanja i klasična otopinska tehnika omogućuju karakterizaciju gibanja molekula, fleksibilnost lanca, nastajanje umreženja uslijed zaplitanja lanaca. Infracrvena spektrofotometrija (IR) ili Fourier (FTIR) spektroskopija daju informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama. Ova tehnika omogućuje karakterizaciju polimera u tekućem, krutom stanju i pripremom uzorka putem pirolize. UV spektroskopija je tehnika koja se često ne primjenjuje u karakterizaciji polimera, a može se koristiti za praćenje procesa degradacije i određivanje aditiva i stabilizatora. Određivanje molekulskih masa i njihove raspodjele koristi se kromatografija na poroznom gelu (GPC).

Karakterizacijom poretka skupine molekula ili segmenta molekula polimera, tada se polimer karakterizira na nadmolekulskom nivou gdje mu se određuje amorfnosti, kristalnosti i/ili morfologija kod višefaznih sustava. Tako i vrlo male promjene veličine i distribucije poretka molekula (stvaranje domena) uzrokuju značajne promjene fizičkih i mehaničkih svojstava polimera. Na nadmolekulskom nivo značajan utjecaj na poredak molekula imaju sekundarne veze i intermolekulske interakcije, a one su posljedica kemijskog sastava polimera. Na interakcije utječu van der Waals-ove veze, dipol-dipol, ionske i vodikove veze. Sljedeće termičke metode koriste se za karakterizaciju nadmolekulskog nivoa: diferencijalna termalna analiza (DTA), termogravimetrija (TG), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), zatim skenirajući električni mikroskop (SEM) gdje se elektronska zraka reflektira od površine uzorka i daje sliku faza u polimera kao i X-ray analiza. Mikroskopske metode, naročito električni mikroskopi su važni za karakterizaciju molekulskog poretka i opisivanje morfologije ili definiranje morfologije višefaznih sustava.

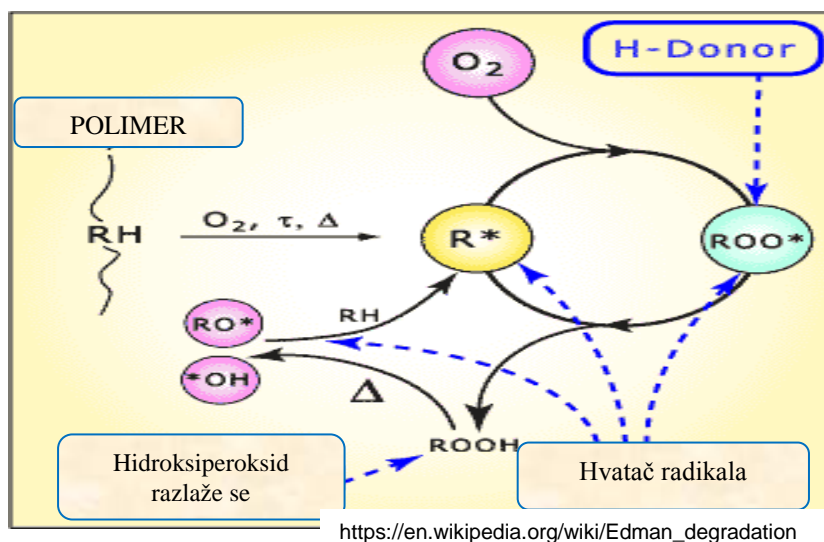
5.5.2. Degradacija polimera

Polimerni materijali izloženi su različitim utjecajima i djelovanjima, ovisno o njihovoj primjeni, kao npr; djelovanju različitog naprezanja (tlačne ili vlačne sile), promjeni temperature, UV zračenju (sunčeva svjetlost), utjecaju kemikalija, otapala, kisika, ozona.... Svi navedeni čimbenici djeluju tako da dovode do slabljenja kvalitete materijala u primjeni, dolazi do narušavanja svojstava koja su posljedica degradacije odnosno razlaganja polimernih lanaca. Degradacija podrazumijeva pucanje odnosno cijepanje polimernih lanaca, tj. dolazi do depolimerizacije i do nastajanja kraćih lanaca polimera odnosno nastajanja polimera niskih molekulskih masa, oligomera. Dugotrajno izlaganje polimera različitim utjecajima-inicijatorima degradacije uzrokuje razaranje kemijskih veza, a mjesta popuštanja su mjesta osjetljiva na oksidaciju. To su lako reaktivna mjesta u lancu: dvostruke veze, mjesta grananja (tercijarni C-atom), alilni vodik te lako reaktivne skupine (-COO, -OH, esterske, eterske, uretanske veze.....). S obzirom na inicijator degradacije razlikujemo: toplinsku, mehaničku, fotokemijsku, radijacijsku te biološko-kemijsku. Princip razlaganja kod svih vrsta degradacija je isti, a mehanizam degradacije dan je sljedećim jednadžbama:





ili shematski prikazano

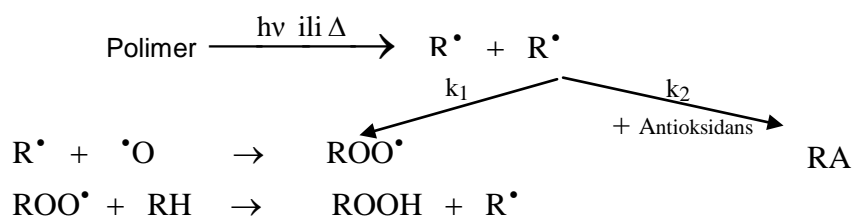


Slika 32. Degradacija polimera pod utjecajem topline, svjetla uz prisustvo kisika.

Do degradacije dolazi kada polimer apsorbira dio topline ili svjetla čime apsorbira dovoljno energije da na lako reaktivnom mjestu (npr. na dvostrukoj vezi) u polimeru dolazi do aktivacije (titranja elektrona) dolazi do buđenog stanja. Da bi se to stanje ponovno dovelo u ravnotežu, dolazi do pucanja veze, npr. dvostruke veze i nastajanje radikal. Kako je radikal jako reaktivan on na sebe veže kisik iz zraka i nastaje peroksidni radikal. Vrlo nestabilni i vrlo reaktivni peroksi radila, da bi se stabilizirao, na sebe veže atom vodika koji uzima iz novog polimernog lanca i pritom nastaje novi polimerni radikal. Kako su peroksidi spojevi vrlo reaktivni, nastali hidroksiperoksid brzo se razlaže na nove radikale koji napadaju nove polimerne lance oduzimaju im vodik. Na ovaj način dolazi do nastajanja velikog broja slobodnih radikala koji snažno ubrzavaju reakciju degradacije, tj. depolimerizacije. Dakle, nastajanje prvog radikala uzrokuje inicijator, a na nastajanje preostalih radikala bitno utječe uvijek prisutan kisik iz zraka i zato je mehanizam degradacije uvijek isti, oksidacijski. Potrebno je naglasiti da je tijekom životnog vijeka polimerni materijal obično istovremeno izložen djelovanju više različitih utjecaja. Na primjer UV zračenju, toplini i kisiku, koji u okolišu djeluju na materijal, kod upotrebe na vanjskim uvjetima. Toplinsko razlaganje većine polimera je iznad 250 °C, a nekih se razlažu i kod 100 °C. Promjenom veličine i strukture polimernih molekula znatno se mijenjaju svojstva materijala, tj kažemo da je materijal ostario. Nastajanjem manjih molekula polimera često dolazi do pojačane kristalnosti, polimeri poprimaju pravilniju (ragularniju strukturu) što povećava tvrdoću, smanjuje elastičnost i povećava lomljivost, postaju krti. Važnost poznavanja mehanizma degradacije je u tome kako bi se materijal zaštitio od prebrze degradacije u primjeni, ali i zato da bi se tijekom recikliranja utvrdila kvaliteta recikliranog materijala/proizvoda.



Mehanizam sprečavanja degradacije



Sprečavanje degradacije polimernog materijala je uspješno uz uvjet da je brzina reakcije polimernog radikala s antioksidansom (k_2) puno veća od brzine reakcije radikala s kisikom (k_1) koja inicira reakciju degradacije, dakle $k_2 \gg k_1$.

Da bi se proces degradacije usporio u polimerne materijale se dodaju antioksidansi i fotostabilizatori koji na sebe vežu nastale radikale već u fazi inicijacije ili sprječavaju nastajanje slobodnih radikala i na taj način znatno usporavaju proces.

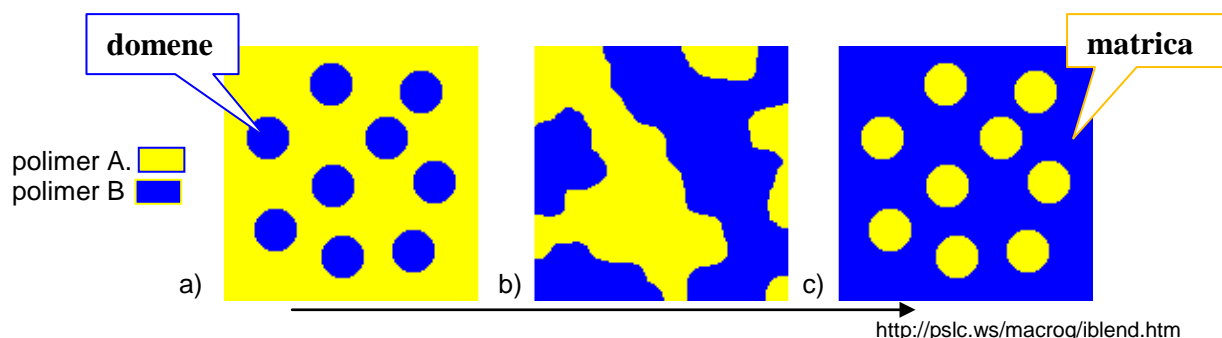
5.6. POLIMERNE MJEŠAVINE

Polimeri su međusobno najčešće nemješljivi što podrazumijeva njihovo međusobno razdvajanje, a rezultat su polimerne mješavine engl. *blend* nezadovoljavajućih mehaničkih, a samim time i primjenskih svojstava. Kod potpuno nemješljivih polimera dolazi do njihovog razdvajanja i nastaje heterogen materijal na makroskopskom nivou, okom vidljiv. Stoga svojstva polimernih mješavina ovise o stupnju mješljivosti i kompatibilnosti polimera od kojih se sastoji mješavina. Razlikujemo tri tipa polimernih mješavina; mješljive, djelomično mješljive i nemješljive.

Mješljive polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju polimera na molekularnom nivou što znači da dolazi do miješanja i ispreplitanja molekula jednog polimera s molekulama drugog polimera i pritom nastaje jednofazni homogeni sustav. Osnovni uvjet mješljivosti je negativna Gibbs-ova slobodna energija miješanja (ΔG_{mix}).

Djelomično mješljive polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju djelomično mješljivih polimera (polimeri su kompatibilni) pri čemu nastaje dvofazni sustav, heterogen na molekulskom i nadmolekulskom nivou, a homogen na makroskopskom nivou. Kompatibilnost podrazumijeva dobro međusobno povezivanje dviju faza uspostavljanjem sekundarnih veza, tj. interakcija što ima za posljedicu dobra mehanička svojstva takvog višefaznog sustava.

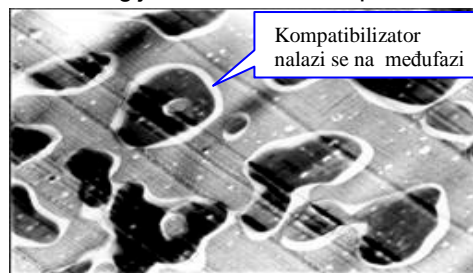
Nemješljive polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju u potpunosti nemješljivih polimera, a nastali dvofazni sustav je heterogen na molekulskom, nadmolekulskom i makroskopskom nivou. Takva polimerna mješavina je nezadovoljavajućih mehaničkih svojstva. Nemješljive polimerne mješavine mogu postati djelomično mješljive dodatkom kompatibilizatora čija je uloga da uspostavi interakcije s oba polimera, tj. s obje polimerne faze u mješavini, čime nastaju polimerne mješavine zadovoljavajućih mehaničkih svojstva. Na donjoj slici može se vidjeti morfologija polimerne mješavine (blenda) ovisno o koncentraciji pojedinih polimera. Polimer koji je prisutan u mješavini u nižoj koncentraciji obično čini disperznu fazu (domene) slika a) i c), a polimer prisutan u većoj koncentraciji čini kontinuiranu fazu odnosno matricu. Kad su polimer prisutni u približno istoj koncentraciji, tj. u omjeru 1:1, tada nastaje kokontinuirana morfologija slika b).



Slika 33. Utjecaj udjela polimera na morfologiju polimerne mješavine a) polimer B prisutan u nižoj koncentraciji (dispergirana faza) od polimera A, b) polimer A i polimer B prisutni u jednakoj koncentraciji (tvore kokontinuiranu fazu) c) polimer A prisutan u nižoj koncentraciji od polimera B.

Na donjoj slici (mikrografu) vidljiva je morfologija polimerne mješavine dvaju polimera pripremljena s dodatkom kompatibilizatora. Kao kompatibilizator najčešće se upotrebljava: neki treći polimer, kopolimer ili cijepljeni kopolimer (graft kopolimer) čija je uloga povezivanje dvaju različitih faza, slično kao ljepilo. Posljedica takvog povezivanja dvaju nemješljivih polimera je nastajanje fine morfologije pri čemu je jedna faza fino jednoliko dispergirana u drugoj polimernoj fazi. Takvo međufazno smanjene napetosti utječe na nastajanje stabilne morfologije blenda i takva polimerna mješavina ima zadovoljavajuća primjenska svojstva.

Polimerne mješavine se pripremaju prvenstveno zato što im se svojstva mijenjaju dodatkom već vrlo male koncentracije drugog polimera i znatno su drugačija od polaznih polimera pa se na taj način mogu dobiti u potpunosti novi materijali. Ukoliko se u polimer ili polimernu mješavinu dodaju punila ili vlakna, nastaje polimerni kompozit kojem svojstva također ovise o kompatibilnosti komponenata, ali isto tako dobivaju materijali u potpunosti novih iznimnih svojstava.

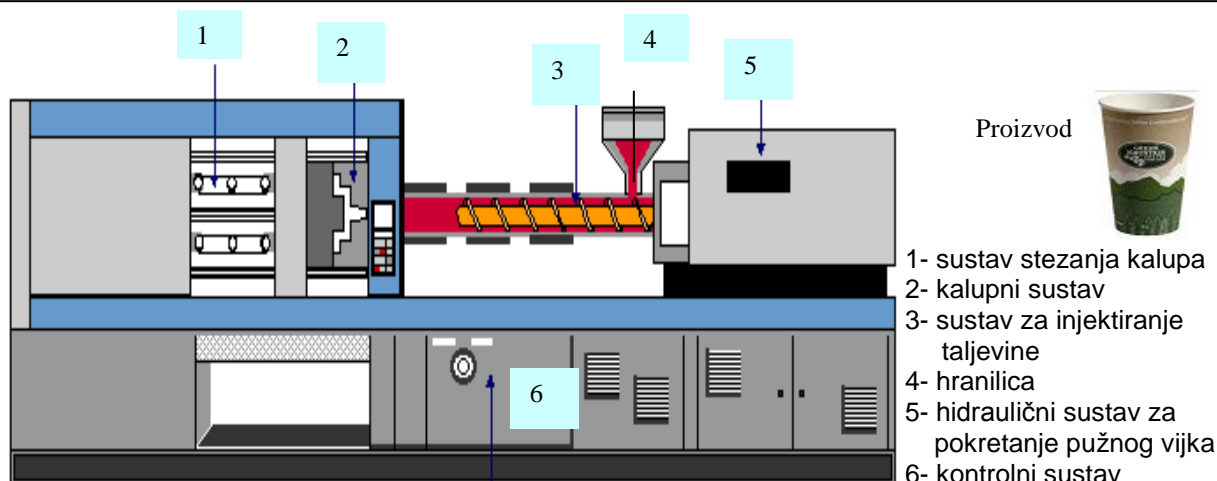


Mješljivost polimera kod polimernog otpada od iznimne je važnosti budući da se gotovi proizvodi nastali od polimernih materijala gotovo uvijek sastoje od više vrste polimera. Stoga je iznimno važan postupak prikupljanja polimernog otpada nakon upotrebe, tj. nakon odlaganja za kvalitetno recikliranje. Najkvalitetnije recikliranje se postiže ukoliko je polimerni otpad homogen (sastoji se od jedne vrste polimera) pa je potrebno provesti postupak razdvajanja već tijekom postupka prikupljanja. Kako je vidljivo kod polimernih mješavina, već i vrlo mala količina drugog polimera može uzrokovati značajno narušavanje svojstava pa onda i mogućnost primjene.

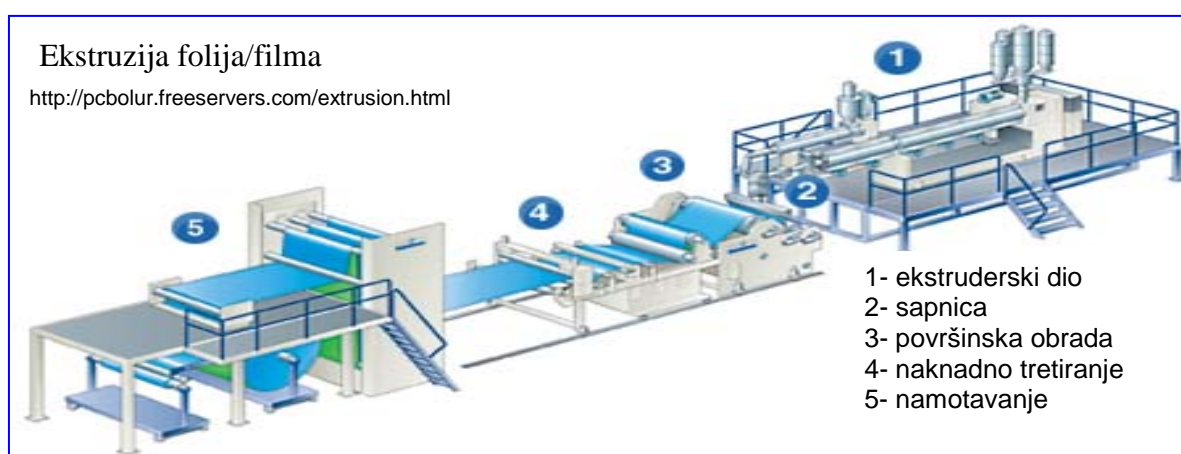
5.7. PRERADA POLIMERA

5.7.1. Prerada poliplasta

Osnovni postupci prerade, tj. oblikovanja polimera su: izravno prešanje, injekcijsko prešanje te ekstruzija. Postupci prerade razlikuju se s obzirom na vrstu polimera koji se prerađuje (termoplasti, termoseti, elastomeri), s obzirom na vrstu proizvoda koji se proizvodi iako su im osnovni principi prerade isti (prešanje, ekstrudiranje). Izravno prešanje i injekcijsko prešanje su tlačni postupci prerade polimera u taljevini, a međusobno se razlikuju po načinu punjenja kalupa. Kod izravnog prešanja smjesa se unosi ručno bez prethodnog zagrijavanja, a kod injekcijskog prešanja se ubrizgava već rastaljena smjesa. Ovim postupkom prerađuju se sve tri skupine polimera. Ekstruzija je postupak prerade polimera u taljevini. Granule polimera pune hranilicu ekstrudera koja dalje prenosi smjesu na pužne vijke, zagrijane na zadanu temperaturu taljenja polimera koji zatim prenose taljevinu do klupa. Navedeni postupak prerade razlikuje: ekstruziju cijevi i profila, ekstruziju filma, ekstruziju folija i ploča, presvlačenje žice kod proizvodnje kabela, ekstruzijsko oblikovanje upuhivanjem kod proizvodnje boca. Na donjoj slici prikazana je jedna vrsta injekcijske preše.



Slika 34. Injekcijska preša i princip rada.



Slika 35. Proces proizvodnje folija ekstrudiranjem.

5.7.2. Prerada kaučuka/gume (elastomeri)

Polimeri iz koji se dobiva guma mogu biti prirodni ili sintetski kaučuk, a osnovno im je svojstvo da su elastični. Prirodni kaučuk nastaje biosintezom u biljci. Skuplja se kao lateks iz različitih vrsta drveća, a najpoznatija vrsta drveta je *Hevea brasiliensis*. Poznato je da su ga koristili još narodi Maya i Asteci, skupljajući mliječni lateks za izradu voodotporne obuće i za izradu loptica za igru. Za industrijske potrebe stabla se uzgajaju na plantažama, a i njih se skuplja lateks koji istječe iz drveća nakon zarezivanja njegove kore. Sintetski kaučuk su polimeri velikih molekulskih masa koji se dobivaju procesima polimerizacijom, a procesom vulkanizacije postaju elastični i prelaze u gumu. Plantaže drveća kaučukovca, zarezivanje drveta i sakupljanje lateksa kaučuka.



http://vn109245441.trustpass.alibaba.com/product/112992050-103227226/GERUCO_PRODUCTS_NATURAL_RUBBER_.html

Slika 36. Dobivanje prirodnog kaučuka.

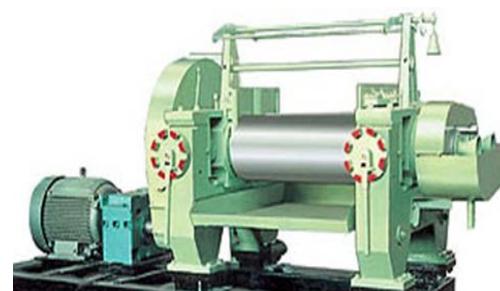


Prerada kaučuka

Suhi kaučuk predstavlja krutu fazu kaučuka čija se prerada dijeli u tri stupnja: masticiranje (gnječenje suhog kaučuka), umješavanje dodataka u suhi kaučuk i prerada / oblikovanje suhog kaučuka. Prerodom suhog kaučuka dobivaju se proizvodi debelih stijenki. Proizvodi tankih stijenki (baloni, kirurške rukavice i drugi) dobivaju se preradom lateks smjese ili emulzije koje sadrže cca 60% kaučuka.

Masticiranje je proces obrade kaučuka gnječenjem na dvovaljku ili u mikseru (gnjetilici). Pri tom se smanjuje elastičnost, a povećava plastičnost kaučuka. Ovim postupkom dolazi do omekšavanja kaučuka jer dolazi do cijepanja molekula polimera uslijed čega se oslobađa toplina i dolazi do povišenja temperature i do 40°C. U ovako obrađen kaučuk moguće je umiješati sve neophodne komponente prije procesa vulkanizacije.

Umješavanje je postupak koji slijedi nakon masticiranja, a odvija se na dvovaljku ili u mikseru. U ovom postupku umješavaju se potrebni dodaci za dobivanje gotovog proizvoda u kaučuk. Ovo je jedan od najvažnijih stupnjeva pripreme kroz koje prolazi smjesa budući da o njemu ovisi daljnji tok proizvodnje odnosno kvaliteta proizvoda. Primarni cilj umješavanja je postići homogenost i jednoličnost materijala, tj. jednoliko dispergiranje svih komponenta (umreživača, punila, aditiva, boja), izbjegavanje aglomeriranja pigmentata, punila te postizanje ujednačene viskoznosti smjese.



Dvovaljak za masticiranje
<http://www.rubberprocessingmachinery.com/mixing-mill/>

Pripremljena smjesa (kompozitni materijal) dobiven u mikseru ili na dvovaljku koristi se za daljnju proizvodnju, različitim postupcima prerade ili oblikovanja. Tijekom postupka prerade paralelno se odvija vulkanizacija i oblikovanje gotovog proizvoda. Najčešći postupci prerade su **izravno prešanje, injekcijsko prešanje i ekstruzija**.

Izravno prešanje u kalupima

Ovo je najstarija metoda oblikovanja, koja se još naziva i tlačno oblikovanje. Nevulkanizirani kaučuk se stavi u kalup koji se potom zatvara, a smjesa pod tlakom zauzima formu kalupa. Višak materijala izlazi u za to predviđeni žlijeb. Prednost ove metode je da se mogu vulkanizirati meke i tvrde smjese. Nedostaci su da se mora strogo kontrolirati količina smjese u kalupu te nešto lošije zagrijavanje smjese jer je proces diskontinuiran.

Preša za tlačno prešanje



<http://www.chap-machinery.cn/en/product/C->

Injekcijsko prešanje

Ova vrsta prešanja ima bočni injekcijski cilindar gdje se zagrijava veća količina smjese, a samo dio smjese se prenosi pomoću radnog klipa u kalup. Injekcijsko oblikovanje još je više ovisno o brzini vulkanizacije nego kod prethodnog procesa, zbog predgrijavanja smjese u cilindru, a vrijeme vulkanizacije može se mijenjati udjelom umreživača, temperaturom vulkanizacije i temperaturom smjese koja ulazi u kalup. Kalup mora održavati temperaturu ulazne smjese kako bi vulkanizacija bila jednolika i brza. Poželjno je raditi s vrlo viskoznim smjesama jer je bolji kontakt s kalupom i održavanje temperature je jednostavnije. Prednost ovog postupka nad prethodnim je što je vulkanizacija znatno kraća, postupak je u potpunosti automatiziran, ali je sama oprema znatno skuplja.





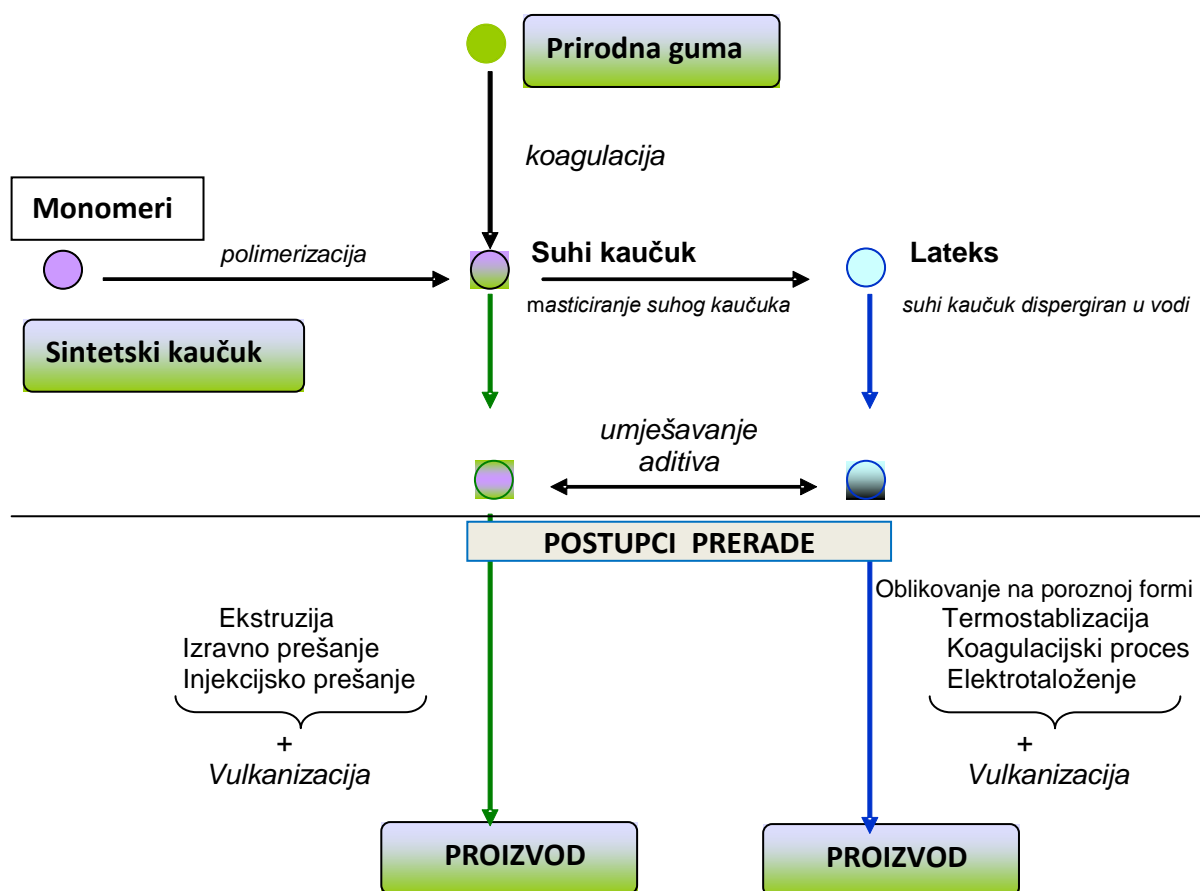
Ekstruzija

Ekstruzija je postupak prerade koji se odvija u ekstruderu koji se sastoji od pužnog vijka koji rotira u stacionarnom cilindru, na čijem kraju je glava na koju se mogu staviti različiti profili dize za postizanje željenog presjeka. Ekstruder se puni ranije pripremljenom smjesom kaučuka koja se prolaskom kroz ekstruder tali, umrežava i oblikuje tj. prevlači žicu na vrhu dize i na kraju ekstrudera izlazi žica presvučena gumom.

Priprema lateks smjesa

Iz suhog kaučuka priprema se lateks smjesa odnosno emulzija za daljnju preradu, čija je koncentracije obično oko 60%. Lateks ili emulzija znači da polimer nije otopljen u vodi (otapalu), već da je dispergirani u obliku finih malih čestica. Ukoliko je lateks smjesa nestabilna, dolazi do razdvajanja smjese na vodu i kruti polimer (kao što se razdvajaju voda i ulje). Lateks smjese mogu se pripremiti na nekoliko načina, a najčešći postupci su centrifugiranje i prevođenje u tzv. lateks kremu i to tako da se u lateks u koji je dodan amonijak dodaje sredstvo za stvaranje "kreme" kao što je Al-alignat s kojim se povećava viskoznost. Lateks za ovaj postupak sadrži 1,25 mas % NH_3 koji je potreban za stabilizaciju smjese, zbog dugog vremena stvaranja "kreme" (nekoliko tjedana). Prerada lateksa zahtijeva modificiranje lateks smjese dodatkom vulkanizacijskih sredstava (sumpor, peroksidni spojevi), punila (glina, vapno), aditiva (toplinski stabilizatori, pigmenti...). Da bi se dobila homogena i stabilna lateks smjesa, neophodno je da se komponente (dodaci), netopljivi u vodi, dobro dispergiraju pa se zato dodaju emulgatori. Punila se u lateks smjesu dodaju kako bi povećala viskoznost smjese koja daje lateks smjesi prikladna preradbeni svojstva. Od ubrzivača umreživača najčešće se upotrebljava sumpor s različitim organskim ubrzivačima te peroksidni umreživači (npr. dikumilperoksid).

Guma kao materijal ima vrlo široku primjenu, danas se od gume proizvodi više od 60.000 različitih proizvoda. Najpoznatiji elastomeri su: poliizopren ili prirodna guma, (NR) sintetski poliizopren, polibutadien, poliizobutilen, polikloropren, stiren- butadien-stiren, poliuretanski i silikonski kaučuk te etilen-propilen dien.



Slika 37. Postupci pripreme i prerade kaučuka.



6. POLIMERNI OTPAD³

Polimerni materijali koriste se od davnina, naravno kao prirodni polimerni dok je proizvodnja i upotreba sintetskih polimernih materijala značajno porasla nakon II. svjetskog rata. Proizvodnja polimernih materijala danas je oko 200 milijuna tona godišnje dok je 1979. godine nadmašila (volumno) proizvodnju čelika u SAD-u. Potrošnja polimera svake godine raste pa se zbog toga današnje doba naziva i polimerno doba. Prema vodećim znanstvenicima iz područja polimera, polimerni materijali bit će «željezo i čelik» 21. stoljeća, a našli su primjenu u različitim djelatnostima od građevinarstva (konstrukcijski materijali, izolatori zvuka, topline i vibracija) poljoprivrede (staklenici, prekrivne folije), pakiranja hrane i ostalih proizvoda, do proizvodnje odjeće, detergenata, lijekova, leće, implantati (medicinski), kozmetike, namještaja, igračaka, u proizvodnji automobila, električnih i elektroničkih proizvoda. Pod pojmom polimerni materijali najčešće se podrazumijevaju plastični materijali pa se ti pojmovi često se koriste kao sinonimi. U polimerne materijale ubrajaju se sljedeći materijali: plastika (termoplasti i termoseti), guma, termoplastični elastomeri, polimerne mješavine (blendi) i polimerni kompoziti. Plastični materijali su uobičajeni u našem svakodnevnom životu. Često se pogrešno shvaća da plastični materijali predstavljaju ozbiljan problem za uklanjanje što ipak nije tako. Primjerice, miješani komunalni kruti otpad, se može lako spaliti iako su pomiješane znatne količine plastičnih materijala pa čak uključujući i klorirane vrste plastičnih materijala.

Plastični materijali uglavnom se baziraju na ugljikovodicima i mogu bi biti reciklirani u novi plastični materijal ili se iz njih dobiva gorivo. Postupci recikliranja znatno smanjuju potrošnju energije u odnosu na novi proizvod i polimera. Iako većina plastičnih materijala može biti uključena u otpadno derivirano gorivo, više energije se uštedi materijalnim recikliranjem odbačenih plastičnih materijala. Ipak ovo nije tehnički izvedivo u mnogim slučajevima. Mnogi industrijski plastični otpad koji nastaje tijekom prerade također se reciklira. Međutim, neki otpad je teško ili nemoguće reciklirati zbog bitnih ograničenja u svojstvima plastičnih materijala, i zbog toga je otpadni materijal kombiniran sa srodnim, neplastičnim materijalima. Tehnološke teškoće u separaciji plastičnih materijala su većinom savladive. Recikliranje duromera mnogo je teže zbog njihovih svojstava, ali se recikliraju tako da se dobiva gorivo (energetski oporavak), a nekad se upotrebljavaju kao punila za novi proizvod jer se mljevenjem prevode u prah.

6.1. IZVORI POLIMERNOG OTPADA

Otpad dolazi iz trgovine, industrije, domaćinstava, građevinarstva ali i iz posebnih izvora – radioaktivni i medicinski otpad te se pojednostavljeno naziva plastični otpad. Plastični trgovački otpad dolazi iz trgovina na malo i ureda te se uspješno prikuplja skupa sa drugim otpadom iz ovih izvora i često kombinira sa otpadom iz domaćinstva.

Polimerni industrijski otpad uključuje otpad iz polimernih radionica i tvornica te se uglavnom sastoji od: otpada nastalog proizvodnjom koji se stvara na stjenkama reaktora i u sušionicima, talozi izdvojeni iz procesnih voda, off-grade proizvoda, ekstruzijskih pročišćivača, iz diza i sl., ostaci od filmova i plahti, podnog smeća i otpad od laboratorijskih ispitivanja. Većina termoplastičnog otpada iz industrijskih izvora je reciklirana on-site u obliku re-grind ili off-grind proizvoda. Specijalizirane tvrtke za recikliranje razvrstavaju otpad prema homogenosti i stanju. Off-grind proizvodi uključujući i podno smeće koje se upotrebljavaju u neopasnim primjenama. Procesirajući otpad je često recikliran jedino je izuzetak otpad iz radionica i određeni tvornički proizvodi, kao laminati ili drugi kompoziti koji je teško ili neekonomično razdvajati. U industrijskim pogonima nastaje otpad koji ne uključuje ponovno taljenje termoplastičnih materijala kao recimo prerada PVC plahti, lijepljenje ili prerada plastičnih materijala sa neplastičnim komponentama. Plastični materijali u automobilima su „of mixed“ vrste jer su onečišćeni različitim prljavštinom i sa drugim neplastičnim materijalima, staklom, gumom. S tom vrstom otpada postupa se tako da se razdvaja i taj dio se reciklira, a ostatak se odlaže, obično na odlagališta onesposobljenih automobila. Provedena su istraživanja o uporabi ovih smjesa za nove vrste kompozita i za polimerni beton. Domaćinstva sadrže plastični otpad koji je obično ambalažni. Većina ambalažnog materijala u miješanom komunalnom krutom otpadu je obrnuto proporcionalna većini otpada od hrane (vezan je uz način života i uz sustav distribucije hranom). Miješani kruti komunalni otpad u razvijenim industrijskim društvima sadrži više ambalažnog materijala i manje otpada od hrane u odnosu na manje razvijena društva. U SAD-u miješani kruti komunalni otpad značajno sadrži plastični otpad koji se uglavnom sastoji od PE-a, PP-a, PET-a, PS-a i PVC-a i to nekad u obliku laminata sa papirom, drugim plastičnim materijalima ili kombiniran sa drugim mješljivim tvarima. Manje količine tehničkih plastičnih materijala mogu se primijeniti za kuhinjske potrepštine, posuđe, a također kao i za različite dijelove i mehanizme. Otpad nastao u građevinarstvu i rušenjem zgrada



sadrži plastične materijale i to od električnih vodova i žica, podnih i zidnih izolacija i vodovodnih cijevi. Reciklažu svih pa i metalnih materijala kao i cigli, teško je postići, a zbrinjavaju se odlaganjem i to u posebnim kontejnerima.

Svaka proizvodnja povezana je s utroškom sirovina i energije, ali i s nastajanjem otpada tijekom same proizvodnje ili nakon iskorištena konačnog proizvoda. Pri proizvodnji polimernih materijala mogu se razlikovati dva stupnja proizvodnje i to:

- ❑ dobivanje polimernog materijala procesima polimerizacije monomera koji su dobiveni iz temeljnih sirovina kao što su naftni derivati i prirodni plin, a pri toj proizvodnji nastaju i otpad i sporedni proizvodi.
- ❑ prerada polimera u određene proizvode koji se nakon upotrebe mogu reciklirati ili zbrinuti posebnim postupcima.

Za proizvodnju monomernih jedinica potrebne su temeljne sirovine kao što su naftni derivati i prirodni plin, a to su **neobnovljivi izvori** što je glavni nedostatak kod proizvodnje polimernih materijala. No, za proizvodnju polimernih materijala troši se tek 5% ukupne količine nafte, a omjer vrijednosti utrošene sirovine i dobivenog proizvoda je često čak i 1:200. Preostali dio nafte troši se u druge svrhe, pretežno za potrebe izgaranja uz relativno nisku iskoristivost. To se odražava na emisiju CO₂ čije emisije značajno utječu na klimu. Tijekom proizvodnje polimernih materijala onečišćenje zraka i voda je manje od drugih izvora onečišćenja pa su emisije SO₂, NO_x i Cl₂ znatno niže u usporedbi s drugim materijalima dok su emisije ugljikovodika više. Konačni proizvodi od polimernog materijala su neotrovni materijali kako za ljudsko zdravlje tako i za okoliš. Polimerni materijali imaju značajnu ulogu u zamjeni prirodnih materijala. Tako npr. ugradnjom 100 kg polimernog materijala u automobilu umjesto metala smanjuje potrošnju goriva za pola litre na 10 km što izravno znači uštedu goriva, ali i smanjenje CO₂. Petina uštede energije u SAD-u od 1972. godine do 1985. posljedica je zamjene dijela metala s polimernim materijalima u vozilima.

U industriji plastične ambalaže također je učinjen značajan napredak zbog zamjene prirodnih materija, a direktne uštede nastaju uslijed transporta znatno lakše ambalaže. Plastična ambalaža za 80% je lakša od one prije 20 godina.

Primjena polimernih materijala, na raznim područjima, s motrišta zaštite okoliša, ima i svoje prednosti a to su:

- ❑ niska potrošnja energije za proizvodnju polimernih materijala i proizvoda te njihovo recikliranje
- ❑ manja onečišćenja okoliša pri proizvodnji i korištenju
- ❑ dugovječnost proizvoda
- ❑ materijali su pogodni za stupnjevitu primjenu uz mogućnost konačnog povrata utrošene energije za proizvodnju.

No usprkos svim iznesenim prednostima polimerni materijali i dalje su u javnosti prihvaćeni kao jedan od glavnih onečišćivača okoliša iz sljedećih razloga:

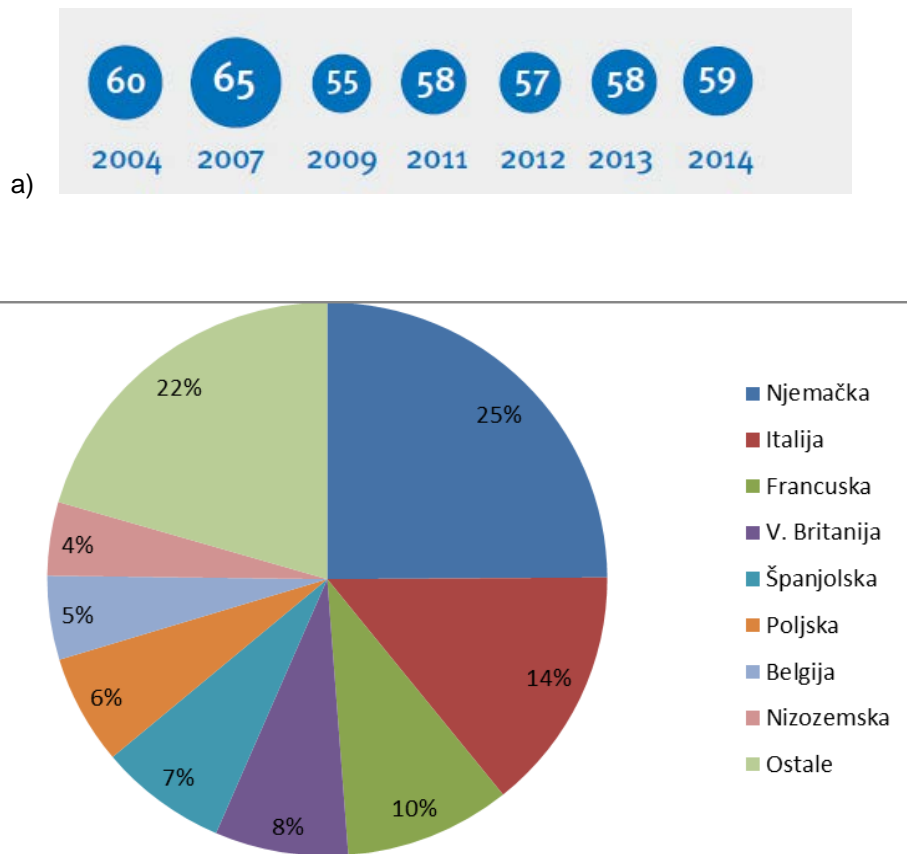
- ❑ za njihovu proizvodnju troši se nafta i plin koji su prirodni neobnovljivi izvori
- ❑ stvaranje velikih količina otpada
- ❑ nemogućnost uključivanja plastike i gume u prirodne kružne tokove zato što su umjeti materijali

Polimerni materijali i njihov problem u odnosu na okoliš prvenstveno se veže uz otpad i probleme odlaganja. S obzirom na nedostatne informacije, u javnosti najčešće prevladava mišljenje kako se treba što više smanjiti upotreba polimernih materijala u svakodnevnom životu i koristiti što više prirodnih materijala. Pri tome se zaboravlja da pri korištenju «prirodnih materijala» postoje procesi koji onečišćuju okoliš i proizvodi koje također nakon upotrebe treba zbrinuti. Zato je za donošenje prave odluke potrebno načiniti cjelovitu bilancu budući da se u suprotnom procjena donosi na osnovi osjećaja, kao što je to procjena javnosti.



6.2. UDIO POLIMERNIH MATERIJALA U OTPADU

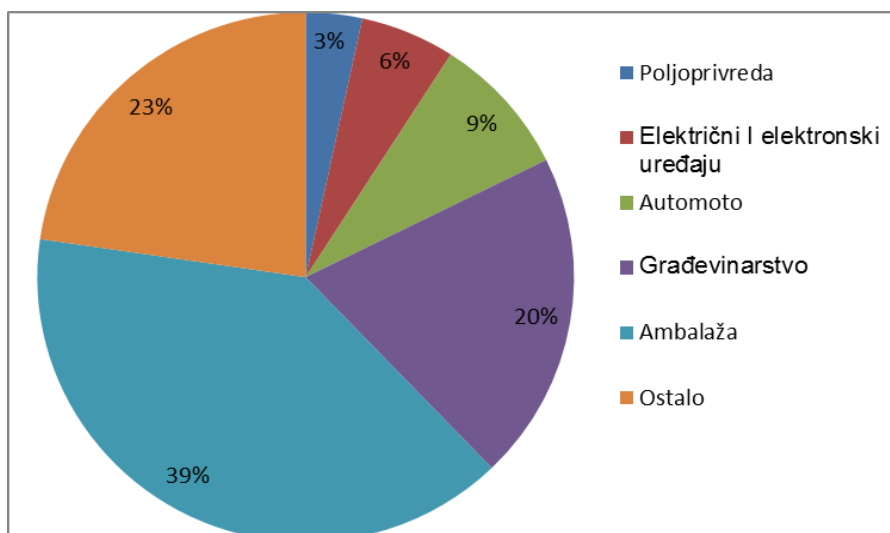
Prema posljednjim podacima o proizvodnji, upotrebi i recikliranju polimernih materijala koju je iznijelo Udruženje industrije plastike Europe (EuPC) (Plastic Europe, Association of plastics manufactural in Europe) za 2015. godinu vidljivo je da na svjetskoj razini vidljiv je stalni rast. Na razini Europe, zadnjih 10 godina zabilježen je blagi pad proizvodnje.



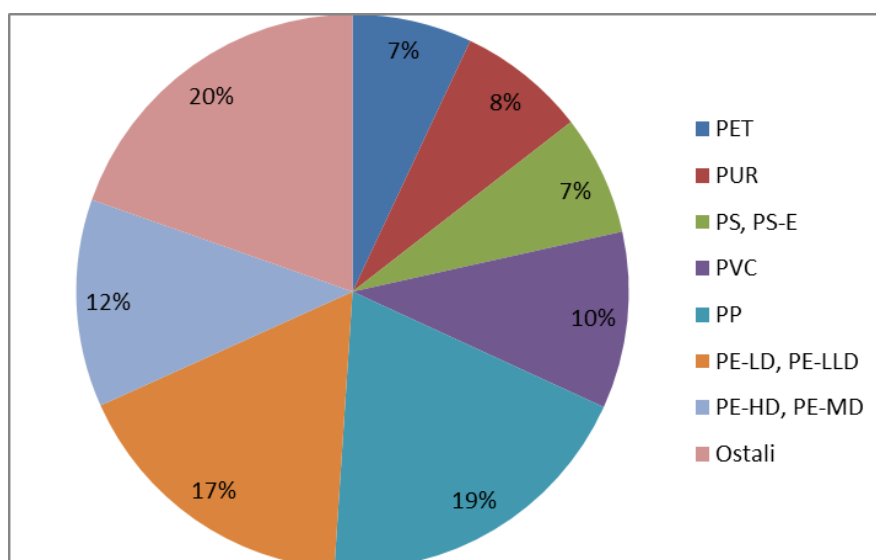
Slika 38. a) Proizvodnja plastike u EU u milijunima tona (Mt), b) potrošna plastičnih materijala po pojedinim zemljama EU, 2014.

Nadalje, industrija plastike u Europi zapošljava 1.45 milijuna ljudi u 62 000 tvrtki i pritom je obrtaj novca u iznosu od 350 milijardi eura što čini 2,4 % BDP. Potrošnja plastike u Europskoj Uniji iznosi 47,8 mt, a od toga pet zemalja troši dvije trećine, to su Njemačka, Italija, Britanija, Francuska i Španjolska. Njemačka i Italija su zemlje s najvećom potrošnjom plastike u Europi i na njih otpada gotovo 40 % cjelokupne potrošnje. Plastični otpad potječe iz svih područja primjene plastike, a vrijeme pojavljivanja otpada ovisi o roku upotrebe. Plastika nije isključivo kratkovječni materijal jer se čak 41 % upotrebljava u primjeni dulje od deset godina. Rok trajanja od jedne do deset godina im 28 % polimernih materijala, a 31 % upotrebljava se do jedne godine.

Prema podacima koje je 2015. godine iznijelo Udruženje industrije plastike Europe (EuPC) potrošnja plastike po različitim djelatnostima je prikazana je na slici. U poljoprivredi se troši 3 % ukupne plastike, u elektronici i električnim uređajima 5,7 %, za prijevozna sredstva (automobile, avione...) 8,6 %, u građevinarstvu 20,1 %, a najviše za ambalažne materijale, gotovo 40%. Najveći porast potrošnje u zadnjih 15 godina bilježi građevinarstvo s 5 % na 20%, automoto industrija s 4 % na 8% te ambalaža s 20% na 39,5%.



Slika 39. Potrošnja plastike u EU prema djelatnostima za 2014. godinu.

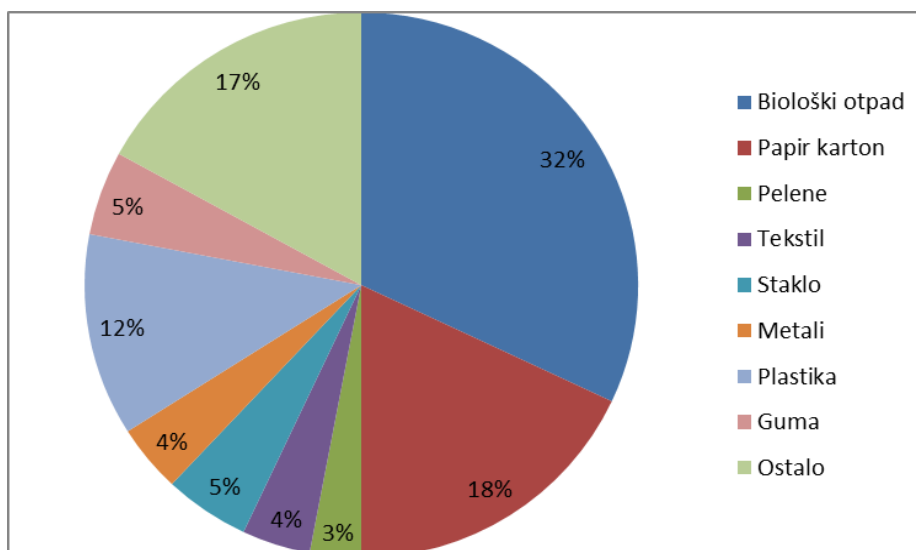


Slika 40. Vrste polimernih materijala i postotak njihove primjene u EU, 2014.

Na slici gdje je prikazana potrošnja vrste pojedinih polimera vidljivo je da je porasla upotreba poliuretanskih pjena (PUR) koje se koriste u građevinarstvu kao izolacijski materijali, zatim je tu porast PVC koji se koristi za izradu prozora i vrata, ali i za proizvodnju kanalizacijskih cijevi, koje se još izrađuju i iz HDPE i PP. Razumljiv je veliki porast primjene plastike u građevinarstvu. LPDE i PET se koriste najviše kao ambalažni materijali, ali za ambalažu se također u značajnim količinama koriste i PS, PVC, PP, HDPE.

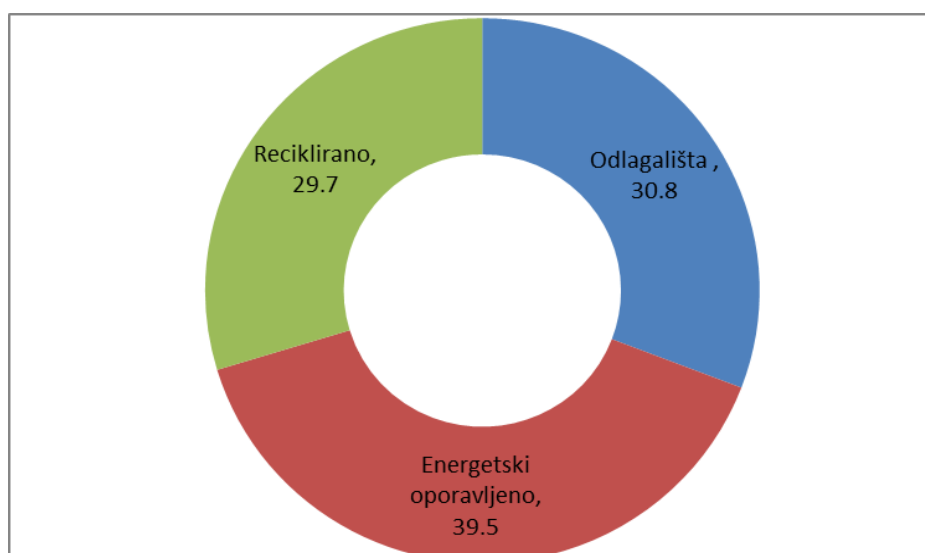
Udio polimernih materijala u otpadu u Europi

Udio polimernog otpada u komunalnom otpadu u zemljama EU iznosi 12%, a najveći udio čini biološki otpad 32 % što je organski otpad iz kućanstva, ali i vrtova. Papir i karton čine 18%, tekstil 4%, metal 4%, staklo 5%, gumeni otpad 5%. Potrebno je istaći da su podaci ovdje prikazani zapravo prosjek za 27 Europskih zemalja dok se on značajno razlikuje između pojedinih zemalja, kako je to dobro vidljivo na slici 38, na primjeru potrošnje plastike po pojedinim zemljama EU. Na količinu otpada u ukupnom otpadu pojedine zemlje utječu različiti faktori, kao što su gospodarske djelatnosti, BDP te organizacija gospodarenjem otpadom.



Slika 41. Sastav komunalnog otpada u EU, 2014.

Poznato je da neke gospodarske grane zahtijevaju veću potrošnju plastike, npr.; automobilska industrija, poljoprivreda, proizvodnja hrane koja koristi polimernu ambalažu, turizam gdje velik broj gostiju uglavnom troši hranu i piće. Isto tako, poznato je da Skandinavske zemlje imaju snažnu industrijsku proizvodnju drva i papira te se kao ambalažni materijali, kad je to moguće, koristiti papir i karton. Zatim, zbog svog podneblja, Skandinavske zemlje nemaju snažnu poljoprivrednu proizvodnju kao što je to slučaj u Francuskoj i Njemačkoj te upotrebljavaju znatno manje plastike. Istraživanja su također pokazala da što su zemlje više gospodarski razvijene generiraju veće količine otpada, odnosno s razvojem zemlja i s porastom njihovog BDP-a rastu i količine otpada. Tako visoko razvijeni gradovi EU proizvode približno 600 kg/osobi/godinu, a Zagreb približno 400 kg/osobi/godinu dok je u Dubrovniku približno 600 kg/osobi/godinu. Dobra organizacija gospodarenja otpadom je ključna za uspješno recikliranje različitih materijala iz otpada. U 2014. godini u EU od 25,8 milijuna tona plastičnih materijala reciklirano je 69,2 %, a 30,8% još uvijek se, nažalost, odlaže na odlagališta.

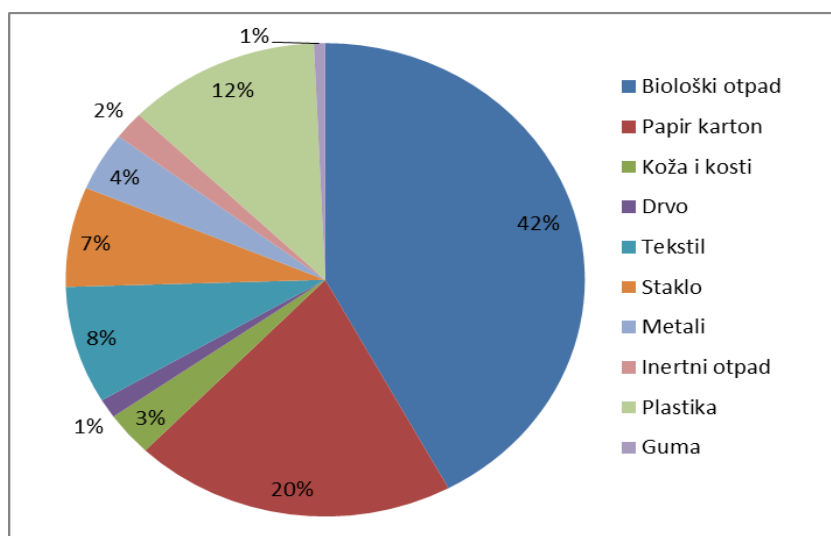


Slika 42. Udio reciklirane plastike za 2014 u EU-28 + Švicarska i Švedska.



Udio polimernih materijala u otpadu u Hrvatskoj

Ukupna evidentirana količina otpada (komunalnog i proizvodnog) u RH je 3,37 milijuna tona za 2013. godinu. Uspostavom sustava za gospodarenje šest posebnih kategorija otpada (otpadna ulja, baterije, gume, vozila, elektronički i ambalažni otpad), značajno je unaprijeđeno odvojeno sakupljanje i uporaba tih vrsta otpada. U svrhu recikliranja u 2013. godini odvojeno je sakupljeno najviše ambalažnog otpada (116.796 t), zatim otpadnih vozila (28.816 t), otpadnih guma (18.305 t), elektroničkog otpada (15.025 t), baterija i akumulatora (7.296 t), otpadnih mazivih ulja (6.309 t) te jestivih ulja (798 t). Udio komunalnog otpada koji se upućuje direktno na recikliranje u 2013. godini iznosi 258 056 t odnosno 15% ukupne količine proizvedenog komunalnog otpada. No, još uvijek se velik udio korisnog otpada (2/3) iz komunalnog otpada ne sakuplja odvojeno, uglavnom je to biootpad. Najveće stope komunalnog otpada upućenog na recikliranje u 2013. godini zabilježene su u Međimurskoj županiji (32,2%), Varaždinskoj županiji (15,7%), a najmanje u Splitsko - dalmatinskoj županiji (1,2%) i Vukovarsko - srijemskoj županiji (1,5%).



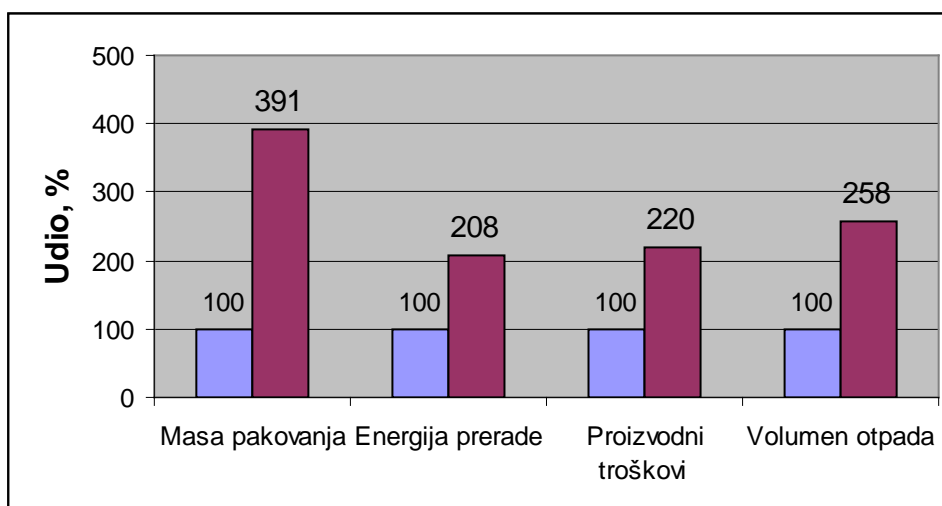
Slika 43. Sastav komunalnog otpada u Hrvatskoj 2010.

Udio kućnog otpada u komunalnom otpadu procjenjuje se na 70%, a prema europskim iskustvima moguće je procijeniti da je godišnji potencijal polimernog otpada u RH u kućnom otpadu oko 49 kt, a u komunalnom otpadu oko 70 kt. Za bolje razumijevanje udjela i sastava pojedinih vrsta otpada u ukupnom komunalnom otpadu dan je grafički prikaz na slici 43 za RH. Vidljivo je da u komunalnom otpadu veliki dio i dalje zauzimaju papir i staklo što ukazuje na još nedovoljno odvojeno prikupljanje tog otpada u gradu. Udio tekstila 8 % i kože od 3% u skladu je s europskim kretanjima. Udio organskih ostataka (biološki otpad) u komunalnom otpadu iznosi 42 % što pokazuje da niti kompostiranje kao metoda zbrinjavanja jednog dijela otpada nije u potpunosti započela. Polimernog otpada ima 12% i ako se on usporedi s udjelom polimernih materijala u kućnom otpadu u Zapadnoj Europi, vidljivo je da je taj omjer približno podjednak. Za uspješno gospodarenje otpadom, pa onda i plastičnim otpadom, od presudnog je značaja dobra organizacija razdvajanja-prikupljanja. Danas su u potpunosti razvijeni tehnološki postupci recikliranja polimernog otpada koji su uklopljeni u sustav gospodarenja ukupnim otpadom i zbog toga plastični otpad ne predstavlja problem, već korisnu sirovinu. Kao krajnji produkt recikliranja dobivamo novi materijal kod mehaničkog recikliranja, sirovinu ili gorivo kod kemijskog recikliranja ili energiju tijekom spaljivanja. Također, moguć je oporavak plastičnih materijala obradom otpadnih plastičnih proizvoda i njihova ponovna uporaba (reuse). Neki plastični materijali kao ambalaža u izvornom obliku mogu biti korišteni za ponovnu uporabu. No, kako plastični materijali u svom sastavu često sadrže aditive, kao što su toplinski stabilizatori, plastifikatori, punila, boje to neki takvi proizvodi mogu predstavljati opasni otpad, o čemu treba voditi računa tijekom recikliranja. Zatim, danas je sve više plastičnih proizvoda koji su napravljeni kao laminatni materijali (prevlačenjem ili koekstruzijom), tj. oni su kombinacija plastičnih materijala s papirom ili metalnom folijom te ih je ponekad teško ili nemoguće razdvojiti, čime se otežava njihovo recikliranje.



Usporedba utjecaja na okoliš

Posljedice ukidanja plastične ambalaže pokazala je studija načinjena u Njemačkoj. Ukidanje plastične ambalaže, kao posljedicu, imalo bi dramatično povećanje ukupne mase ambalaže i to od 291%, povećanje potrošnje energije od 108%, količina tako nastalog otpada porasla bi za 158%, a proizvodni troškovi porasli bi za 128%, slika 44.



Slika 44. Posljedice ukidanja plastične ambalaže (izračun proveden u Njemačkoj, 1998.).

ODLAGALIŠTA

Glavni način odlaganja gradskog mjesnog otpada kao i drugog otpada je ukopavanje. Sanitarno odlagalište lako funkcionira po točno određenim pravilima: vonj, požari, grabežljivci, insekti i vizualni izgled moraju biti svedeni na minimalnu mjeru; otpad mora biti zbijen, razvijanje plina (metan) ispuštanje vode (izlužena) moraju se kontrolirati; otpad mora biti svakodnevno prekriven slojem zemlje (približno 20cm) i debljine (cca 60 cm).

Odlagališta se mogu smatrati kao biološki reaktori u kojima se neki od otpada tokom vremena razgrađuju. Tijekom biološke aktivnosti u tijelu komunalnog odlagališta pri povišenom tlaku i temperaturi, nekontrolirano se odvija i niz fizikalno-kemijskih reakcija. S obzirom da je otpad mješavina različitih tvari, ta je razgradnja teško predvidljiva i još se teže može nadzirati. Neke se tvari kao što su ostaci voća i povrća brzo razgrađuju dok papir i drvo za razgradnju trebaju i nekoliko desetaka godina. Oborine i voda iz vlažnih dijelova otpada dodatno potiču biološku razgradnju, ali ispiranje teških metala i organskih otrova iz otpada. Materijali se raspadaju i pretvaraju u niskomolekulske tekućine, plinove ili krutine smještene na odlagalištima. Prekivanjem odlagališta otpada samo se djelomično mogu smanjiti količine procjednih voda i nepovoljnih utjecaja na okoliš. Produkti biološko-kemijskih procesa u odlagalištu su, uz više ili manje mineralizirane čvrste dijelove otpada, jako zagađene procjedne vode i opasni odlagališni plin.

Odlagališni (Deponijski) plin je produkt anaerobne biološke razgradnje otpada. Vrlo je sličan bio plinu. Sadrži metan (40-50%) i ugljikov dioksid (35-55%). Također sadrži još vodik, kisik, dušik i sumpor. Odlaze li se zajedno s komunalnim otpadom i tehnološki otpad, postoji mogućnost da se u odlagališnom plinu pojave i neki vrlo opasni plinovi (npr. različiti poliklorirani i poliflorirani ugljikovodici). Kod neuređenih deponija odlagališni plin slobodno izlazi u okoliš. Odlagališni plin je jedan od značajnih uzročnika stvaranja tzv. «efekta staklenika» koji sve više nepovoljno djeluje na klimatske promjene. Nekontrolirane emisije odlagališnog plina sprečavaju i ozelenjivanje vanjskih površina odlagališta otpada jer iz tla istiskuju, korijenju biljaka, neophodan kisik. Na uređenim suvremenim odlagalištima otpada provodi se kontrolirano prikupljanje plina. Prikupljeni odlagališni plin se zatim obrađuje na visokotemperaturnoj baklji ili, što je za okoliš povoljnije, energijski iskorištava za proizvodnju električne i toplinske energije. Iz jedne tone kućnog otpada nastane dvjesto Mm3 odlagališnog plina, dostatnog za proizvodnju 200 kWh električne i 400 kWh toplinske energije.



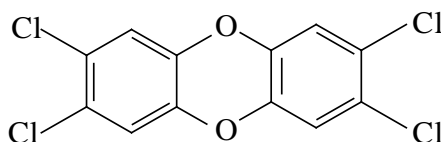
Procjedne vode su sve vode (oborinske, površinske i podzemne) koje su bile u kontaktu s otpadom. Redovito su procjedne vode jako zagađene produktima biološke i kemijske razgradnje otpada, teškim metalima i različitim organskim otrovima. Procjedne vode su tamnosmeđe boje i vrlo neugodnog mirisa, a zapravo su koncentrat svih ocijeđenih onečišćenja iz odlagališta otpada. Kako bi se spriječilo otjecanje procjednih voda u okoliš, suvremena odlagališta otpada izvedena su sa složenim sustavima brtvljenja dna i bočnih strana. U pravilu se ti sustavi izvode i kombinaciji prirodnih (npr. gline) i umjetnih (plastične folije) materijala. Prikupljene se procjedne vode najprije obrađuju u posebnim postrojenjima i tek zatim uz stalni nadzor ispuštaju u prirodu. Ispravno odlaganje otpada zahtijeva vođenje propisanih evidencija uz potpuni nadzor količina iz sustava otpada, i to na ulazu u odlagalište i na samom mjestu istovara - prihvata otpada. Nakon završetka dnevnog istovara dnevni se otpad mora prekriti inertnim materijalom (npr. zemljom) ili odgovarajućom folijom. Time se sprječava širenje neugodnih mirisa te najezda insekata glodavaca, ptica i drugih životinja. Pored toga odlagalište otpada je ograđeno i opremljeno cjelovitim sustavom motrenja stanja okoliša (voda, tla i zraka). Plastični materijali su inertni na odlagalištima, nisu biorazgradljivi i stabilni su na odlagalištu. Zato je odlagalište pogodno mjesto za odlaganje plastične materijale. Neki plastični materijali kao alifatski poliesteri mogu se biorazgraditi nakon hidrolize, izluženi plastifikatori mogu isto biti biorazgradljivi. Obični ambalažni materijali (PE, PS) mogu se uporabiti kao hranidbeni medij za bakterije ili gljivice, ali samo nakon prethodne oksidacije pomoću HNO₃.

Izvori i tok klora

U miješanom komunalnom otpadu je identificirano i kvantificirano približno 36% od ukupnog udjela klora (približno 0,6% mas.) iz plastičnog materijala, a 50-80% je prisutno u obliku NaCl. Analize sadržaja klora u njemačkim spalionicama pokazuju da 14% klora ostaje u pepelu a 86% je ispušteno u dimnom plinu prije provjera emisije. Nešto HCl-a u plinu (što je približno 1,030mg/m³ u STP-u) je prikupljeno na elektrostatskom precipitatoru. Ostatak od 72% se ispušta u atmosferu ili u mokri skruber. Iz četiri komunalne spalionice su dobivena izvješća da emisija HCl-a varira iz godišnjeg doba u godišnje doba i to od 0,7 do 3,4 kg/t otpada. Sadržaj HCl-a u dimnom plinu komunalne spalionice u Austriji je bio između 2,8 i 7,2 mg/m³. Dodatak od 5% PVC-a u 3,1% mas. udjelu plastičnog materijala povećao je sadržaj HCl-a s 7,2-10,9 mg/m³.

Ispuštanja dioksina

Dioksini su najotrovnije tvari koje su ljudi ikad stvorili. Radi se o 210 spojeva i to 75 dioksina i 135 furana. Važno je napomenuti da svi dioksini nisu jednako otrovni. Najotrovniji je tetraklordibenzo-p-dioksin (TCDD), čija je formula prikazana na slici 45. Spojevi su topivi u mastima i stoga se u organizmu najviše talože u masnom tkivu, jetri i bubrezima. Dioksini su kancerogene tvari prvog reda i dokazano izazivaju rak, kao i deformacije novorođenčadi. Osim što su kancerogeni, dioksini su odgovorni i za pad imunološkog sustava, razne hormonske poremećaje, a uzrokuju i neplodnost. Njihov učinak je ispitan na ljudima za vrijeme rata u Vijetnamu. Američka vojska je tad tretirala velike površine džungle herbicidom zvanim «Agent orange» u čiji sastav ulazi i znatna količina dioksina. Veliki broj tih vojnika obolio je od raka, a potomstvo im se rađalo s tjelesnim i mentalnim manama, kao i sindromom obiteljskog raka. Posljedice za stanovnike Vijetnama bile su neusporedivo veće.



2,3,7,8 TCDD

Slika 45. Strukturna formula tetraklordibenzo-p-dioksina.

Na belgijskim farmama je 1999. god. primijećena velika smrtnost pilića. Napravljene su analize i nakon dužeg vremena zaključilo se da koncentrat kojim su hranjeni pilići, ima količine dioksina koje su 1500 puta veće od dozvoljenog maksimuma. Ustanovljeno je da je izvor dioksina mast koja se dodaje koncentratu. Proizvođači masti koji snabdijevaju tvornice stočne hrane, tvrdili su da su za izradu masti koristili otpadno ulje iz friteza koje se sprema za recikliranje. Međutim, utvrđeno je da su na taj način reciklirana hidraulična ulja, motorna ulja, čak i najotrovnija od svih ulja trafo ulja koja sadrže veće koncentracije dioksina. Najveća količina dioksina nastaje nekontroliranim spaljivanjem otpada i to



plastične ambalaže, guma, kablova i medicinskog otpada. U Hrvatskoj neki deponiji otpada nekontrolirano gore, a nadležne službe brinu se isključivo za to da se vatra ne proširi. Jedini način da se dioksini unište je spaljivanje na visokim temperaturama (oko 900°C), a tolika temperatura se nikada ne stvara nekontroliranim gorenjem. Rješenje je u pravljenu spalionica otpada u kojima se razvijaju visoke temperature. Termodinamičke analize raspada dioksina na visokim temperaturama potvrđuju da se mogu uništiti kontroliranim izgaranjem u gorivim plinovima. Primjerice, na temperaturi od 977°C, raspad plina je 99,99% u toku 0,1 i 1,0 s. Uz pretpostavku da su dimnjaci visoki 30,5m i uz brzinu vjetrova od 5m/s, donja granica koncentracije na udaljenosti od 1 km je procijenjena na 0,1 pg/m³. Dioksina ima dosta i u pesticidima, tako da biljke koje se njima tretiraju sadrže znatnu količinu dioksina. Naravno, isto vrijedi i za biljke koje se koriste za prehranu stoke jer na kraju sve završi u ljudskom organizmu, bilo konzumiranjem mesa, bilo mliječnih proizvoda i jaja. Zemljišta tretirana pesticidima ispire kiša, tako da velike količine dioksina završe u rijekama i u konačnici se akumulira u masnom tkivu riba. Analize riječne ribe u nekim zapadnim zemljama pokazale su da je u njima akumulirana zabrinjavajuća količina dioksina.

Emisije drugih plinova

Plastični materijali se ne smatraju izvorima sumpora, dušičnih oksida ili toksičnih plinova koji se ispuštaju u okoliš, međutim izvješća pokazuju suprotno. U mnogim sustavima energetskog oporavka plastike prisutne su u niskim koncentracijama i zato se nalaze u tragovima u emisiji plinova.

Poljoprivredni kompost

Metoda reciklaže poljoprivrednog kompostnog otpada se razvila u Japanu. Ta masa se najprije pere vodom da se ukloni pijesak i druge strane tvari. Rastresena masa se opet pere da se izdvoji PE od PVC-a. Ove plastične mase se opet peru i suše, a otpadne vode se pročišćavaju.

Telefonska i električna oprema

Odbačena oprema može se ponovo samljeti i oblikovati te upotrijebiti za pripremu manje zahtjevnih materijala. Plastični električni otpad se spaljuje s otpadnim otapalima.

Žičane i kableske instalacije

Ostatak i otpad od žica i kabela se upotrebljava za obnovu metalnih vodiča usitnjavanjem (obično se usitnjavaju nožem), a postupak je popraćen s vibrirajućim stolom. Plastični dio se odjeljuje a dobije se metal koji se može ponovo upotrijebiti. Razdvajanje plastičnih materijala se provodi u rastućoj struji miješanjem da se izbjegne aglomeracija pa PE pluta dok PVC tone.

Plast olovno-kiselih baterija

Obnovljeni plašt od PP je 97% čist, ali testovi pokazuju da su neprikladni za reciklažu. U SAD-u postoje neki uspješni pokušaji da su reciklirajući obnovili PP. Prisutnost tragova metala u PP dovodi do oksidacijske nestabilnosti. Isti slučaj je i s PE koji se dobije guljenjem žica i kablova.

Ugostiteljski otpad

Otpad sadrži 35% plastičnog materijala, papir, laminat, staklo pa se taj otpad podvrgava procesu oporavka polistirena. Nakon što smjesa prođe kroz sito koje rotira, otpad je obogaćen sa udjelom od 74% plastičnog materijala. Smjesa se usitnjava, pere, uklanja se voda, ponovo pere kroz uređaj unutar kojeg materijal tone-pluta, suši se i granulira da se napravi smjesa sa masenim udjelom PS od 94%. Papir se odvaja iz obnovljenih papirno-plastičnih smjesa kiselom hidrolizom. Jedan od ciljeva je da se usitnjeni papirni dio obradi mineralnim kiselinama na povišenim temperaturama kako bi se celulozna vlakna usitnila u fine dijelove.

Oporaba plastičnog otpada iz domaćinstva

Plastični materijali u domaćinstvu se razvrstavaju na mjestu nastanka ili razdvajanjem miješanog gradskog otpada. U SAD-u razdvajanje na mjestu nastanka je bilo uspješno jedino u malim zajednicama iako su se plastični materijali rijetko skupljali. Odvajanje domaćinskog otpada je dosta proučavano u drugim zemljama, pogotovo u Danskoj gdje je uspješno, iako plastične mase nisu razdvajanje. Razdvajanje na mjestu nastanka je proučavano u Japanu. U jednom gradu plastični otpad se razdvaja na mjestu nastanka, skuplja u plastične vreće i prevozi u tvornicu gradskog komunalnog otpada. Zatim se otpad reže i otprilike 30% se oporavlja i šalje u tvornicu gdje se plastika regenerira, a ostatak se spaljuje. Metoda flotacije se primjenjuje za smjese koje su ručno razvrstane iz teških frakcija sa zračnim odjeljivanjem. Smjesa otpada siječe se u komadiće promjera oko 0,5cm i odvaja se u smeće i tri frakcije: poliolefini, polistiren koji su onečišćeni s nepoznatim materijalima i PVC onečišćen s gumom. U Zoetermeer-u u Nizozemskoj izgrađena je tvornica koja obnavlja 1%

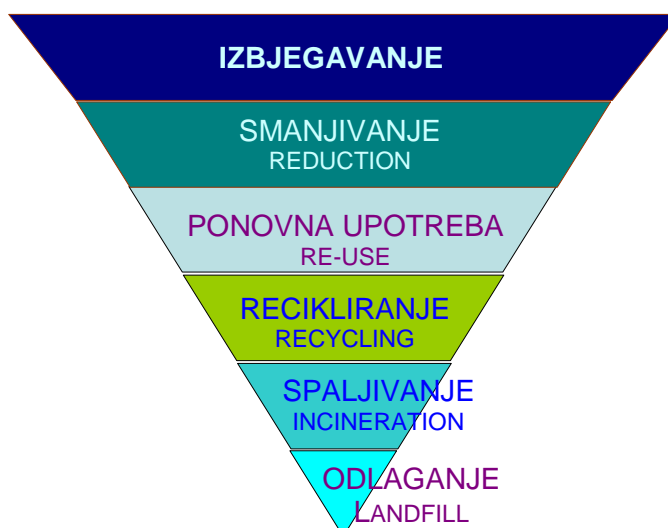


masenog udjela ulazne plastične sirovine iz drugog zračnog separatora teškom frakcijom, nakon lake frakcije iz prvog separatora gdje se razdvaja pomoću sile teže močeći papir. U Italiji u tvornici Sorain-Cecchini plastični filmovi se razdvajaju uporabom sita i zračnih puhača. Obnovljeni film se reže noževima u glodalici, pere, suši, ekstrudira i granulira. Tvornica je obrađivala plastični otpad od dostavljene hrane iz zrakoplovstva. Od plastični materijali koji se mogu dovesti u prvobitno stanje njih 30-50% mogu se upotrijebiti za nove vrećaste filmove, 30-40% za druge svrhe i 25% kao izvorna smola. U Japanu u Kusatsu plastične mase se drobe, peru te odjeljuju u dvije frakcije: poliolefinski i ekspanzirani PS i PS, PVC i duromerni materijal. Grad proizvodi sedam tipova oblikovanih proizvoda uključujući posude za cvijeće, čepove za odvod, tanjure, koje građanima besplatno dostavljaju.



7. GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM

Porastom primjene plastičnih materijala porasle su i količine plastičnog otpada, a time i problem njegovog zbrinjavanja jer neodgovorno odbačena plastika vidljivo i dugotrajno onečišćuje okoliš. Gospodarenje polimernim otpadom je poželjno budući da donosi ekonomsku dobit i štiti okoliš od onečišćenja. Uspješno i kvalitetno gospodarenje otpadom moguće je postići uključivanjem i promjenom ponašanja vlade i industrije jer njihovo povezivanje olakšava promjene i određivanje politike koja će maksimalno biti efikasna u smanjivanju nastajanja otpada. Napredni sustavi zbrinjavanja otpada u pravilu predviđaju različite tehnologije iskorištavanja svojstava (sirovinski, biološki, energetski), a u funkciji smanjenja količine koju se mora odložiti. Osnovni principi u zaštiti okoliša vezani uz gospodarenje otpadom, a koji dovode do smanjenja nastajanja otpada i onečišćenja okoliša dani su na donjoj slici, Piramida prioriteta, gdje je a) prvo pravilo izbjegavanje (supstitucija) upotrebe toksičnih tvari u procesima proizvodnje, b) smanjenje upotrebe prirodnih resursa c) ponovna upotreba proizvoda d) recikliranje d) energetski oporavak i e) minimalno odlaganje. Skraćeno se to često naziva i pravilo 3R, a uključuje postupak smanjenja (reduction), ponovne upotrebe (reuse) i recikliranja (recycle).



Slika 46. „Piramida“ prioriteta u postupanju tijekom gospodarenja otpadom.

Gospodarenjem otpadom pa tako i polimernim otpadom podrazumijeva po okoliš razumno upravljanje cjelokupnim životnim vijekom/ciklusom otpada. Podrazumijeva brigu o otpadu koji nastaje u svim faza nastajanja proizvoda (prerada sirovine, proizvodnja i prerada) te odlaganje nakon upotrebe što uključuje sakupljanje, skladištenje, prijevoz, uvoz-izvoz, recikliranje-iskorištavanje, obrađivanje i odlaganje, zatim zatvaranje i saniranje odlagališta.

Postupci pripreme polimernih materijala za gospodarenje i recikliranje uključuju:

- Predobrada plastike za recikliranje
 - Prikupljanje
 - Razdvajanje
 - Pranje
 - Usitnjavanje
- Recikliranje (produkata i energije) ⁴
 - Materijalni oporavak
 - Kemijski oporavak⁶
 - Energijski oporavak - spaljivanje
 - Biorazgradnja
- Odlaganje



7.1. Predobrada plastike za recikliranje ⁶

Postupak predobrade polimernog otpada prije recikliranja uključuje prikupljanje, razdvajanje, usitnjavanje i pranje. Da bi se polimerni otpad kvalitetno reciklirao, najbolje ga je skupiti na mjestu nastanka, po mogućnosti razdvojeno, što znatno olakšava i snižava cijenu zbrinjavanja. Tijekom nekvalitetnog sakupljanja dolazi do dodatnog onečišćenja otpada koji nije više moguće kvalitetno zbrinuti, tj. reciklirati. Dobar su primjer PET boce jer se prikupljaju samo boce od pića, vode i mlijeka. Na primjer, PET boce od ulja nije moguće zajedno sakupljati i reciklirati zbog onečišćenja PET-a uljem budući da zaostaju višemasne kiseline koje smetaju u postupku recikliranja narušavaju svojstva reciklata.

7.1.1. Prikupljanje i razdvajanje

Uspješno gospodarenje otpadom započinje dobro organiziranim prikupljanjem, a najpogodnije je na njegovom izvoru nastajanja na početku i kraju proizvodnog procesa, na kraju uporabnog vijeka u kućanstvu i industriji. Značajnije prikupljanje započinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća, kada se shvatilo da je otpad izvor osnovnih sirovina i energije. Smanjenje nastajanja otpada u proizvodnom dijelu te njegov povratak u proizvodni proces pokazao se ekonomski isplativim i doveo je do znatnog smanjenja troškova proizvodnje. Zbog različitih vrsta plastičnih materijala koji se danas nalaze u upotrebi, važna je činjenica da je većina polimernih materijala međusobno nemješljiva (nekompatibilna) te je razdvajanje osnova polimernog recikliranja.

Za odvojeno prikupljanje plastičnog otpada predviđene su žute posude ili spremnici. PET ambalaža se odvojeno prikuplja u posebnim spremnicima postavljenim na javnim površinama. PE folije i boce se odvojeno prikupljaju u reciklažnim dvorištima kao i PS te PVC, a prikupljaju se u reciklažnim dvorištima. Da bi se olakšalo njihovo razdvajanje i recikliranje, uvedeno je označavanje proizvoda izrađenih iz različitih vrsta plastike oznake su propisane u Normi ISO 14000. Plastični ambalažni proizvodi označavaju se brojevima i simbolima i to od jedan do šest dok se broj sedam odnosi na sve ostale vrste. Prerađena plastika uglavnom se koristi za izradu istih proizvoda kao i pri primarnoj proizvodnji.

Brojčane i slovne oznake koje se tiskaju na plastičnu ambalažu su:

Brojčana oznaka	01	02	03	04	05	06	07
Oznaka vrste plastičnog materijala	PET	PE-HD	PVC	PE-LD	PP	PS	O*

*ostali višeslojni materijali (laminirani)

Uz brojčane i slovne oznake postoje i ekološke oznake, simboli na ambalaži, prikazani na slici 47:



Slika 47. Ekološke oznake na ambalaži: a) i b) prikazuje simbol za recikliranje, sastoji se od povezanog kruga strelica koje pokazuju da je ambalaža prikladna za recikliranje (Möbius-ova petlja) ili da je izrađena od recikliranog papira, c) je znak koji je uvela Europska unija (EU) za proizvode s manje štetnim utjecajem na okoliš, d) je znak kojeg je uvela Republika Hrvatska za proizvode, postupke proizvodnje, usluge, programe i akcije koje su "prijateljski" za okoliš, e) Njemačka je 1978. godine uvela znak sustava zaštite okoliša na proizvodima Plavi anđeo, f) je



međunarodno normirani simbol koji znači da je proizvod moguće reciklirati, g) unutar i ispod znaka petlje su često upisani brojevi, h) je simbol Zelena točka koja označava ambalažu koja će se pod jamstvom prikupljati i dati na ponovnu uporabu ili na recikliranje kao sekundarna sirovina. Propisi koji su doneseni u Republici Hrvatskoj usklađeni su s preporukama, smjernicama i odlukama odgovarajućih tijela za zaštitu okoliša UN-a i Europske unije.

Tehnologije razdvajanja

Zbog različitih vrsta plastičnih materijala koji se koriste i činjenice sa nisu kompatibilni jedni s drugima, razdvajanje otpadnih plastičnih materijala predstavlja sastavni dio recikliranja polimernog otpada. Odvajanje je također potrebno kod različitih plastičnih produkata koji su povezani mehanički, kemijski ili termički. Cijena recikliranja ovisi o tržišnoj cijeni nekorištenog i recikliranog materijala te o kvaliteti sortiranog produkta. Razdvajanje se može provoditi ručno ili automatizacijom, vođenjem pomoću računala.

Automatizirano razdvajanje zasniva se na principu identifikacije otpadnih plastičnih materijala pomoću različitih vrsta senzora. Metode razdvajanja koriste različita svojstva polimernih materijala koja pri razvrstavanju identificiraju, kao npr. odvajanje flotacijskim taloženjem – razdvajanje prema gustoći dok napredne automatizirane «osjeti/odvoji» tehnologije – razdvajanja, razdvajaju polimere prema nekim drugim svojstvima. Baziraju se na različitim svojstvima: kemijskim, optičkim, električnim ili fizikalnim svojstvima plastičnih materijala. Većina fizikalnih procesa se oslanja na jedinstveno svojstvo nekog polimera: gustoća, hidrofobnost ili na specifično svojstvo polimera koje varira sa temperaturom: točka taljenja/mekšanja ili kemijska svojstva; prisustvo klora, topljivost polimera... Komercijalna metoda razdvajanja mora biti brza, pouzdana, ekonomična i fleksibilna kako bi dorasla različitim oblicima kontaminacije.

Metode odvajanja polimernog otpada – na temelju svojstava polimera

Fizikalna – gustoća

- | | |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| ○ flotacijsko taloženje mokri postupak | ○ flotacijsko taloženje uz hidrofobnost |
| ○ suho odvajanje | ○ flotacija pjenjenjem |
| ○ centrifugalno odvajanje | ○ prema veličini čestica |
| ○ odvajanje sa blisko i super kritičnim fluidima | ○ flotacijsko taloženje uz apsorpciju otapala |

Kemijska

- prema temperaturi taljenja (mekšanja)
- selektivno otapanje

Optička

- odvajanje prema boji i prozirnosti
- komercijalni modeli

Svjetlosno- spektroskopske metode

- MIR spektroskopija
- NIR spektroskopija
- Laseri
- Raman spektroskopija
- Laserski inducirana emisijska spektralna analiza
- Plazma emisijska spektroskopija
- Polarizirano svjetlo, UV, iluminacija, fluorescentna apsorpcija
- X-zračna fluorescencija

Električna - elektrostatičnost

- triboelektrična olovka
- elektrifikacija trenjem: triboelekt. bubanj, električki nabijena traka
- odvajanje metalnih nečistoća vrtložnom strujom



Metode razdvajanja na osnovi različite gustoće

Ovakvo razdvajanje se odvija u flotacijsko taložnim cisternama i hidrociklonima. Nedostatak je što mnogi polimeri imaju prividno istu ili sličnu gustoću. Npr. područja gustoće PE i PP se mogu preklapati te se ovi polimeri ne mogu odvajati hidrociklonom. Zbog istog razloga flotacijskim taloženjem i hidrociklonom se ne mogu odvajati PVC i PET. Daljnja ograničenja ovih metoda su kod plastike koja sadrži punila, pigmente i agense za ojačanje jer ovi aditivi modificiraju gustoću polimera.

Metode flotacijskog taloženja – mokra separacija

Bazira se na izboru fluida koji je posrednik između materijala koji se namjeravaju odvojiti. Tipični fluidi su:

- *Voda* - odvaja poliolefine od ostalih polimera npr. PVC i PET
- *Voda/metanol* – sortira polimere sa gustoćom manjom od poliolefina
- *NaCl, ZnCl₂* otopine – za polimere sa većom gustoćom od 1 gcm⁻³

Ovom metodom smjese poliolefina se teško odvajaju zbog malih razlika među njihovim gustoćama (LDPE, HDPE). Nedostaci postupka razdvajanja su sporo, teška kontrola, izlazni tokovi polimera niske čistoće. Plastični mljevenac (plastične pahulje) se razdvaja na principu gravitacije te su brzine taloženja niske. Da bi se postiglo dobro razdvajanje potrebno je veliko vrijeme zadržavanja što snižava protok i poskupljuje djelotvornost procesa. Također su potrebne velike cisterne i velike količine vode za razdvajanje smjese plastike. Na razdvajanje mogu značajno utjecati veličina i oblik pahulja. Modificirani procesi flotacijskog taloženja koristi se za razdvajanje PVC od drugih polimera tijekom recikliranja PVC filma. Također se koristi u odvajanju termoplastičnih elastomera od poliolefina. Nakon procesa razdvajanja onečišćena voda mora se regenerirati što je još jedan od nedostataka ovog postupka razdvajanja.

Suho odvajanje

Odvajanje zrakom zajedno sa oscilirajućom transportnom trakom može ukloniti grub materijal kao što su metalni fragmenti, staklo iz teško-membranske plastike. Ovako se mogu odvajati smjese poliamidnih pahulja od HDPE s dna cisterne za gorivo ili papir od pahulja s dna boce. Nedostatak je da recikliranom materijalu može ostati neugodan miris (smrad) zbog prisutnosti raspadnute hrane i masnoća koje priliježu na plastiku. U usporedbi s mokrim postupkom ovaj je djelotvorniji kod odvajanja zaostale hrane.

Centrifugalno odvajanje

Hidrociklon radi na principu centrifugalnog ubrzanja kako bi razdvojio smjesu polimera i kontaminiranih čestica. Iz onečišćenih polimera mogu se dobiti (tokovi) otpada visoke čistoće korištenjem kaskadno povezanih hidrociklona. Protoci su puno veći od odvajanja taloženje/flotacija-taloženje.

Censor sustav je napredni oblik hidrociklona i može razlikovati plastike po gustoći do 0.005 g/cm³, a rutinska izvođenja se mogu izvoditi sa razlikama do 0.05 g/cm³ u gustoći. Inače teške separacije PE od PP, ili PS od smjese PVC i najlona, mogu se izvoditi uz odabir dobrog medija za odvajanje. Osnova ove tehnike odvajanja je konačni dvostruki bubanj, sa centrifugalnim pužem koji selektivno odvaja, pere i ispire vodom, pomiješana plastična vlakna u jednoj operaciji. Čistoća vlakana je iznad 99.5%. Centrifugalno polje je od 1000 do 1500 puta veće od gravitacijskog što se postiže velikom brzinom rotacije koja konvertira tekućinu za odvajanje u anularan tok. Struja izmiješanih plastičnih strugotina, suspendiranih u tekućini, ulazi aksijalno u centrifugu kroz stacionarnu cijev i dolazi na površinu anularne tekućine. Čestice su podvrgnute snažnim turbulentnim silama koje razbijaju nakupine polimera 25 s i za to vrijeme zauzimaju svoje mjesto u centrifugi na temelju svoje gustoće. Laka i teška frakcija se transportira u suprotnim smjerovima sa dva puža koja se nalaze unutar tijela centrifuge. Nakon odvajanja, frakcije se dižu iznad prstena tekućine zbog konusnog oblika bubnja te se izbacuju. Nakon uklanjanja zaostale vode (do 5%) čestice se mogu ponovo prerađivati. Intenzitet turbulencije uklanja sav apsorbirani zrak. To je značajno budući da su plastični materijali hidrofobni, a prijanjajući mjehurići zraka ometaju sa svojom prirodnom silom lebdjenja, u mediju za odvajanje. Veliko centrifugalno polje osigurava odvajanje u kratkom vremenu s viskom selektivnosti, a



sustav je neosjetljiv na veličinu i geometriju vlakana. Nedostatak je visoka cijena od US\$ 1.6 milijuna za dvostupanjski sustav.

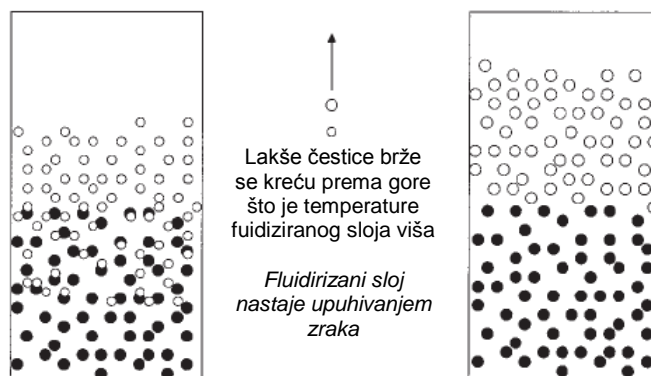
Ostale tehnike razdvajanja na osnovi gustoće su:

- Odvajanje prema različitim temperaturama taljenja (mekšanja)
- Odvajanje selektivnim otapanjem
- Razdvajanje prema veličini čestica
- Razdvajanje metalnih onečišćenja vrtložnom strujom

Ručno odvajanje se zasniva na principu vizualne identifikacije otisnutog broja na ambalaži te na osnovi nijansi i različitih obojenja. Tako se PVC boce uz otisnuti broj vizualno razlikuju od PET boca u mnogim karakteristikama kao što je plavkasta nijansa, vidljiv horizontalni «polumjesec» na dnu boce prilikom stiskanja, bjelkasta područja kod drobljenja. Ručno razdvajanje se poboljšava pri različitim uvjetima osvjetljenja. UV svjetlost može poboljšati razliku između PVC i PET boca. *Kissspotlight* sustav je poluautomatizirani sustav za sortiranje, nije skup, a koristi posebno disperzno osvjetljenje za razdvajanje PVC od PET kao i PS, PETG od PET i PVC. Postoje posebne polarizirane zaštitne naočale koje operater nosi, i odvaja zagađene polimere sa tekuće vrpce. Pod ovim svjetlom, PET se čini vrlo blještav, skoro užaren dok se PVC pokazuje kao tamnoplav. Sustav se koristi za oporavak materijala kako bi se povisio stupanj kvalitete produkta (za recikliranje PET). Za već korišteni polimer, ručno razdvajanje je laboratorijski zahtjevno i neefikasno. Povećanjem laboratorijskih troškova ručno razdvajanje je ekonomski nepovoljno.

7.1.2. Postupak pranja

Postupak pranja, osim što uklanja zaostale nečistoće od upotrebe, koristit se i kao postupak razdvajanja polimera, na principu različitih gustoća. U gornjem sloju suspenzije pahulja koje se peru nalaze se pahulje polimera niže gustoće i prelijevanjem se u gornjem dijelu, a pahulje koje se sedimentiraju u donjem izdvajaju se otjecanjem suspenzije.



Slika 48. Shema pranja i razdvajanja mljevenih čestica dvaju polimera (mjevenac ili pahulje).

Osim uklanjanja nečistoća od upotrebe, pranjem se uklanjaju i ljepljiva. Ukoliko su ljepljiva vodotopljiva, tada je to puno jednostavnije, a ukoliko nisu vodotopljiva, polimerne pahulje peru se u lužnatom mediju, dodatkom NaOH lužine što dalje povećava troškove recikliranja zbog pročišćavanja otpadnih voda. Ovdje se može napomenuti da je glavni sastojak svakog ljepljiva polimer koji je u pravilu teško topljiv. Nadalje, tijekom pranja se uklanjaju naljepnice bilo da su od papira ili polimera (PE, PVC) budući da sadrže „tintu“ i pigmente koji mogu sadržavati teške metale. Pigmenti u boja dodatno onečišćuju polimer bilo da se dodaju samom polimeru ili dijelovima proizvoda (čepovi, naljepnice). Također, neophodno je usitnjavanje otpadne plastike da bi bila prikladna za transport (manje voluminozna) i prikladnija za punjenje reciklažnog postrojenja. Usitnjavanje otpadne plastike neophodno je za mehaničko recikliranje, ali i za sve ostale oblike recikliranja: kemijsko i spaljivanje.



7.1.3. Postupak usitnjavanja

Mehaničke tehnike usitnjavanja su:

- a) mrvljenje i granuliranje,
- b) zgušćivanje i zbijanje,
- c) mljevenje u prah

Često se ovi postupci usitnjavanja kombiniraju sa procesom recikliranja. Postupak usitnjavanja otpadne plastike omogućuje odstranjivanje ostalih materijala sa proizvoda. Prvo se takav kompozitni materijal usitni na veličinu na kojoj plastika i drugi materijal više nisu međusobno povezani (dolazi do razdvajanja uslijed usitnjavanja). Tada se može provesti njihovo odvajanje primjenom struje zraka ili "zračnih" stolova i na principu različite gustoće i oblika čestica. Na takvom "zračnom stolu" lakše čestice će lebdjeti, a teže čestice ostaju ležati na stolu, na kojem ih pokretna traka prenosi dalje. Ovakva metoda je naročito prikladna za odvajanje gume ili aluminija od termoplasta.

Filtriranje taljevine

Većina naprednih procesa mehaničkog recikliranja uključuje filtriranje taljevine da se uklone čestice onečišćenja, a da se poveća kvaliteta recikliranog materijala. Tehnika filtriranja taljevine za recikliranu plastiku je posuđena iz industrije proizvodnje čistih polimera (npr. vlakana) gdje se ona koristi da se poboljša miješanje, izdvajanje gela, nedispergirane aglomerate tvari i uklone onečišćenja.

Mrvljenje - strojem za mrvljenje

Postoji veliki broj različitih strojeva za mrvljenje otpadne plastike (eng. shredder). Njihov princip rada se osniva na radu dvaju nesinkronizirana ili četiri sinkronizirana kontrarotirajuća valjka koji imaju mogućnost rezanja.



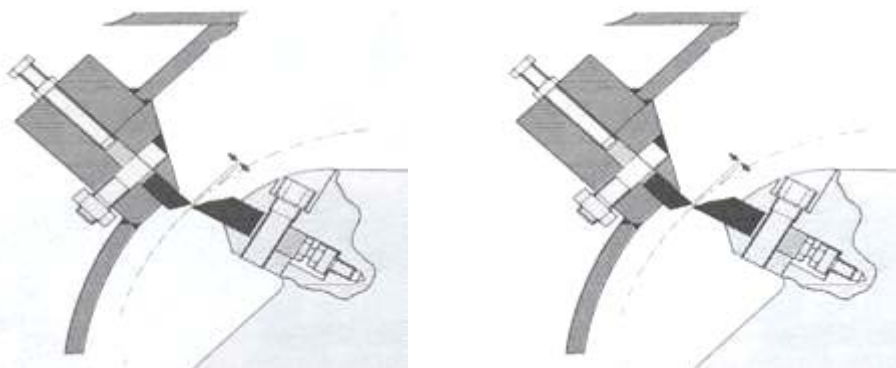
Slika 49. Industrijski stroj za mljevenje.⁶

Na taj način usitnjavaju se filmovi, ploče (plahte) kabeli i drugi šuplji proizvodi. Na kraju postupka usitnjavanja dobiju se čestice plastike veličine cca 50 mm ili manje. Veličina usitnjene otpadne plastike ovisi o:

- gustoći, obliku i prirodi plastičnog materijala
- karakteristikama stroja za usitnjavanje, njegova širina, broj zuba za rezanje na valjcima
- promjeni površine za prosijavanje

Rotirajući nož – rezač (granulator)

To je jedan od najčešće korištenih strojeva za usitnjavanje otpadne plastike u industriji recikliranja. Naziva se još i nož-mlin (knife mill) ili sjekač granulator (cross-scissor out granulat). Karakteriziraju višestruki rotirajući noževi. Noževi su postavljeni tako da su fiksni i rotirajući, nalaze se na suprotnim stranama i smješteni su pod istim kutom. Manji razmak između noževa daje manju veličinu čestice usitnjene plastike i snižava troškove usitnjavanja. Razmak noževa je obično od 0,2 do 0,3 mm, a može biti i do 0,8 mm što znatno povećava potrošnju energije (struje) granulata. Prikladan za usitnjavanje svih vrsta filma i plahti.



Slika 50. Rotirajući nož – rezač.⁶

Laminatni separator i rezač

Usitnjavanjem se mogu razdvojiti polimerni laminati, to su slijepljeni višeslojni filmovi koji se koriste u farmaciji za tablete, za tube za paste za zube i sl. Tehnika mehaničkog razdvajanja polimernih laminata na svoje komponente je znatno pogodnija od jednostavnog usitnjavanja polimernih laminata. Usitnjeni polimerni laminat vrlo je teško razdvojiti na zasebne komponente. Ovim postupkom dolazi do razdvajanja pod utjecajem velike brzine uslijed rotiranja (centrifugalne sile). Ova tehnika je razvijena na osnovi različitog ponašanja različitog materijala podvrgnutog akceleraciji. Različite komponente poprime različitu morfologiju (oblik) nakon tretmana u akceleratoru uslijed djelovanja centrifugalne sile. Npr. aluminijska folija će se zarolati u okrugli predmet, PE se ljušti u ljuške, PS u čips, a PVC u kocke. Kako različite komponente imaju različit oblik i različitu gustoću, njihovo razdvajanje se provodi kombinacijom struje zraka i razdvajanje po obliku. Za ovakvo razdvajanje polimernog laminata prvo se provede odgovarajuće usitnjavanje, a potom razdvajanje u akceleratoru. Ovu tehniku prvi je razvio Muther, Result Technology AG u Austriji.

Proces zgušćivanja

Plastični otpad kao što su filmovi, tekstilna vlakna i spužve su jako voluminozni materijali i potrebno ih je zgusnuti da bi se mogli pretvoriti u granule (Bulk density). Gustoća ovih materijala je niža za 40 kg/m^3 , a potrebno ih je prevesti u materijal gustoće od cca 400 kg/m^3 . Proces aglomeriranja podrazumijeva zagrijavanje polimera do točke mekšanja, ali ne smije se zagrijati do točke taljenja. Proces zbijanja postaje nestabilan nakon temperature taljenja.

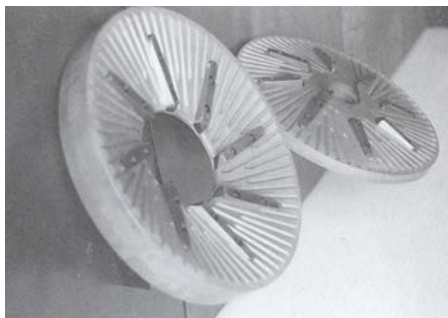
Prednosti aglomeriranja i zbijanja plastičnih otpada su:

- smanjenje prostora skladištenja
- smanjenje troškova transporta
- poboljšanje svojstava tečenja
- nema prašine

Postoje tri osnovna principa na osnovu kojih se plastični otpad može zgušćivati; zgušćivanje kod povišene temperature, zbijanjem i trešnjom.

Zgušćivanje

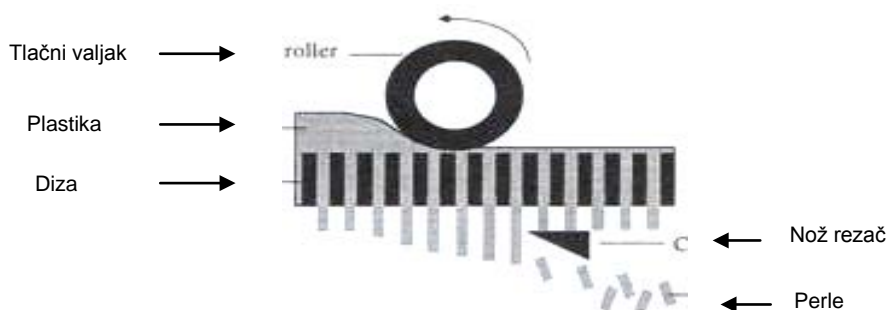
Voluminozna plastika kao što su tanki poliolefinski filmovi, PP ili poliamidna vlakna, PP vrpce, PS ili PE pjene mogu se zgusnuti tako da ih se provede u granule pomoću kompaudera s smičnim diskovima (friction disk compaunder). Mikser-kompaunder (MWK plasticoder) konvertira polimer u slobodno lebdeće visoko zgušćene granule tako što materijal prolazi između specijalno dizajniranih diskova za zgušćivanje na povišenoj temperaturi. Pritom se plastika blago zagrije što omogućuje njezino zbijanje, a ne dolazi do termičke degradacije. (Nastaje zbijena plastika u obliku diskova). Tako zgušćeni diskovi dalje se usitnjavaju sjeckanjem u granule. Na taj način se zgušćuju PP vlakna, poliesterski filmovi, PS pjene i PVC filmovi.



Slika 51. Diskovi za zgušćivanje plastike.⁶

Zbijanje

Zbijanje znači tlačenje materijala do te mjere da nastaju stabilne i čvrste kuglice. Prvi korak postupka je stavljanje granuliranog (usitnjenog) polimernog otpada u prešu s više diza. Preša se uključuje i tlači plastiku koja zbijena izlazi u obliku štapića/špageta kroz dize. Štapići se potom režu i dobiju se granule. Na ovaj način se zbija PU pjena (spužve).



Slika 52. Rezanje zbijene plastike iz «špageta» u perle (kuglice).

Zbijanje trešnjom

Zbijanje trešnjom je postupak kojim se polimerni otpad snažno tresu što utječe na aglomeriranje materijala i nastajanja zgusnutih čestica. U procesu dolazi do aglomeriranja plastike uslijed visokog smicanja između dvaju rotirajućih noževa, što dovodi plastiku skoro do stanja taljenja. Nakon što je plastika dostigla temperaturu taljenja materijal se hladi u vodi gdje se skvrči, a na kraju se dobiju čestice veličine 2-8 mm, a „balk“ gustoća materijala je i do 680 kg/m³.

Mljevenje u prah

Mljevenjem se čisti (homogeni) plastični otpad prevodi u prah, kao npr. PVC ili polietilen ultra visokih molekularnih masa (UHMWPE) nastali mljeveni prah direktno se preša u nove ploče/folije. Praškasti materijal karakterizira:

- odlična taljivost
- visoka „balk“ gustoća
- uska raspodjela veličine čestica
- homogen sastav

Mlinovi za prah kao što su pin-mill i disk-mill koriste se za usitnjavanje polimera osjetljivih na toplinu, a nastale veličine čestica praha manje su od 50 μm. Takvi mlinovi su idealni za polimere kao što su: poliolefini, poliamidi, poliesteri, poliuretani, kruti i fleksibilni PVC. Mljevenje u prah je korisna tehnika za uklanjanje nečistoća iz plastike, kada to nije moguće konvencionalnim tehnikama. Nedostatak ovog postupka je u tome što se mlin može dosta zagrijati pa se onda prah topi i zadržava na rubovima noževa što im smanjuje efikasnost mljevenja.



7.2. RECIKLIRANJE POLIMERNOG OTPADA

Glavni ciljevi recikliranja polimernog otpada kao načina zbrinjavanja su: smanjivanje upotrebe prirodnih resursa, smanjivanje količine otpada, ekonomska dobit i u konačnici zaštita okoliša. Ako je potrošnja resursa pri recikliranju otpadnih materijala veća od one za primarnu proizvodnju, tada recikliranje nema ni ekološko ni gospodarsko opravdanje. Pritom se ne smije zanemariti potrošnja energije koju je potrebno uložiti za sakupljanje i prijevoz otpada. To je posebno izraženo kod polimernog otpada i to kod ambalaže jer je ambalaža u 60% slučajeva lakša od 10g po jedinici proizvoda. Navedeni problem je moguće riješiti pažljivom analizom i planiranjem postupka zbrinjavanja polimernog otpada. Na primjer, da bi se smanjili troškovi transporta tijekom skupljanja, moguće je skupljati uz plastiku i drugu vrstu otpadnih materijala (metal, papir), a u reciklažnom postupku provesti razdvajanje. Ovakvo rješenje prikupljanja plastičnog otpada naročito je pogodno za slabo naseljena područja.

Pojam recikliranje ili oporavak označava ponovnu uporabu plastičnog otpada što podrazumijeva vraćanje polimera ponovo u proizvodni ciklus, depolimerizaciju, tj. nastajanje polaznih komponenata- monomera. Iskorištenje energije koja se dobije spaljivanjem otpada te uključivanje plastičnog i gumenog otpada u biološki ciklus ugljika u prirodi. Nakon upotrebe proizvoda on se odlaže na odlagališta ili se reciklira.

Načini oporavka (recikliranja) plastičnog otpada su:

- materijalni oporavak
- kemijski oporavak
- energijski oporavak
- otopinski oporavak
- biorazgradnja – kompostiranje

Tijekom termičke prerade polimera, odnosno recikliranja, dolazi do neželjenih degradacijskih procesa kao što su: toplinska degradacija, termo – oksidacijska degradacija, depolimerizacija, nastajanje nusprodukata, interakcija novonastalih nusprodukata s polimerom. Reciklirani polimer karakterizira se određivanjem fizikalno - mehaničkih svojstava kao što su: temperatura taljenja, temperatura staklišta, prekidna čvrstoća, modul elastičnosti te žilavost. Poznato je da zagrijavanje polimera iznad temperature staklišta može uzrokovati rekristalizaciju koja povećava točku taljenja te dovodi do promjene drugih svojstava: čvrstoće, prekidne čvrstoće, tvrdoće, promjene optičkih svojstava.

7.2.1. Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje je najpoznatiji i najjednostavniji oblik recikliranja polimera, a pridonosi smanjenju upotrebe prirodnih resursa, smanjenju nastajanja otpada te zaštiti okoliša. Predstavlja toplinsku preradu otpadnih polimernih materijala, taljenjem tj. ekstrudiranjem polimera u svrhu dobivanja novih polimernih proizvoda (industrija termoplasta). Tako se reciklirani termoplasti koriste samo kao smjesa s originalnim polimerom za primarnu namjenu jer sami otpadni polimeri najčešće ne bi zadovoljili mehaničke zahtjeve i izgled konačnog proizvoda.

Mehaničko recikliranje možemo podijeliti na:

- 1) primarno recikliranje čistog plastičnog otpada radi ponovne prerade
- 2) sekundarno recikliranje upotrijebljenog proizvoda.

Primarno recikliranje podrazumijeva upotrebu čistog plastičnog otpada, tj. regeneriranog otpada i otpada s proizvodne linije. Tijekom procesa recikliranja, temperatura i tlak mogu povećati termomehaničku razgradnju što uzrokuje promjenu molekulskih masa. Pri visokim temperaturama bitno se snižava molekulska masa dok kod nižih temperatura nema većih promjena. Utjecaj temperature kod višekratnog ekstrudiranja na degradaciju (na molekulske mase) polimera prikazano je na donjoj slici. Kada se reciklirani materijal pomiješa sa osnovnim polimerom, svojstva mješavine ovisit će o udjelu i svojstvima recikliranog polimera pa se njihovo dodavanje mora ograničiti ako se žele sačuvati svojstva izvornog materijala.



Slika 53. Ovisnost molekulske mase o broju ekstrudiranja uzorka polikarbonata.

Sekundarnim recikliranjem reciklira se heterogeni i homogeni otpad, a podrazumijeva opravak polimernog otpada nakon uporabnog vijeka, odnosno nakon korištenja proizvoda. Svojstva polimera recikliranih sekundarnim načinom ne ovise samo o načinu reciklaže, već i o proizvodnoj prošlosti polimera. Otežavajuća okolnost je izloženost polimera fotooksidaciji tijekom uporabe, pri čemu dolazi do razgradnje i gubitka određenih svojstava polimernog materijala. Pri recikliranju heterogenih polimernih materijala osnovni je problem nekompatibilnost (nemješljivih) različitih polimera, PE, PVC, PET. Poznato je da je samo nekoliko polimernih materijala kompatibilno (mješljivo). Stoga se u većini slučajeva kod recikliranja heterogenog polimernog otpada dodaje treći polimer (kopolimeri, graft kopolimeri), u malim količinama, kako bi se povezala dva nekompatibilna polimera.

Važnije mješljive smjese su:

Poli(vinil klorid)	- poli(metil metakrilat)
Poli(viniliden fluorid)	- poli(metil metakrilat)
Poli(vinil klorid)	- poli(ε kaprolaktan)
Poli(vinil klorid)	- poli(metil metakrilat)
Poli(metil metakrilat)	- poli(etilen oksid)
Polistiren	- poli(2,6-dimetil-1,4-fenil-oksidi)
Polistiren	- poli(vinil metil eter)

Recikliranje homogenog otpada

Recikliranja homogenog polimernog otpada podrazumijeva recikliranje samo jedne vrste polimera. Najznačajnija su postrojenja za recikliranje PE filma i folija i postrojenja za recikliranje PET boca. Oprema za recikliranje homogenog otpada sastoji se obično od tri cjeline: postrojenja za mljevenje, pranje i ekstrudiranje/peletiranje, nastajanje perli. Takva se oprema primjenjuje kod recikliranja PVC i PS folija dok kod recikliranja PET-a recikliranje započinje mljevenjem, pranjem i razdvajanjem, ali bez ekstrudiranja/peletiranja. Dobivene se pahulje prosljeđuju na daljnje mehaničko recikliranje, tj. ekstrudiranje boca ili vlakana. Različita postrojenja za recikliranje PE filma uključuju svu opremu, tj. sve tri cjeline, a međusobno se mogu razlikovati u fazama pranja što ovisi o tome koji se tip filma reciklira. Operacije pranja vrlo se razlikuju ovisno o tome pere li se film za pakiranje, koji je uglavnom čist, ili poljoprivredna folija za pokrivanje komposta koja je znatno onečišćena prašinom i zemljom.

Općenito se može reći da se ta postrojenja sastoje od jedinice za mljevenje, jedne ili više jedinica za pranje, jedne ili više jedinica za sušenje, ekstrudera koji omogućavaju bolju homogenizaciju materijala i bolje filtriranje materijala te smanjivanje nečistoća/primjesa. Postrojenje za recikliranje PET boca razlikuje se od onih za recikliranje PE filmova i folija jer se boce od PET-a moraju izdvojiti od boca koje su napravljene od drugih polimernih materijala i moraju se očistiti od naljepnica. Nakon što se očiste i samelju, pahulje se peru da bi se odstranili ljepilo, papir i dr. Ostatak nakon pranja se sastoji od PET-a i PE, a oni se odvajaju postupkom flotacije gdje se izdvaja PE (lakši je od vode) koji se suši i ponovno koristi, kao i PET. Faza



ekstrudiranja nije potrebna jer se na taj način pahulje manje izlažu razgradnji. Iz ovih primjera vidljivo je da nije moguće imati jedan sustav postrojenja za recikliranje ili samo jedan postupak recikliranja, već je potrebno sastaviti sustav recikliranja za svaki polimer i svaki proizvod koji će se proizvoditi želi li se postići maksimalna proizvodnja uz potrebnu kvalitetu i minimalne troškove obrade polimernih materijala.

Recikliranje heterogenog polimernog otpada

Recikliranje heterogenog polimernog otpada podrazumijeva zajednički oporavak više vrsta različitih polimera i dobivanje novog polimernog materijala. Sedamdesetih godina razvijeno je nekoliko industrijskih postupaka recikliranja heterogenog polimernog otpada, a neki od njih našli su primjenu i u praksi. Pri tome je utvrđeno da ni jedna smjesa PE, PS i PVC-a ne pokazuje bolja svojstva od pojedinih sastojaka. Tako dodatak već od 5 % PVC-a ili PS-a znatno snižava savojnu žilavost PE-LD. Kada se u mješavinu PE-LD/PVC ili PE-LD/PS doda kompatibilizator kao što je klorirani polietilen (PE-C), bitno se poboljšaju mehanička svojstva. Također utvrđeno je da PE-C poboljšava žilavost mješavine PE/PVC ako je udio PVC-a veći. Najbolji rezultati se postižu s PE-C-om koji je priređen kloriranjem PE-HD u disperziji. Kako se koloriranjem u čvrstom stanju kloriraju samo amorfnе faze, to se u konačnom proizvodu kristalne faze sastoje od $-CH_2-$ ponavljajućih jedinica i kompatibilne su s polietilenom dok se amorfnе faze sastoje od $-CHCl-$ jedinica i kompatibilne su s PVC-om.

Drugi postupak kojim se mogu poboljšati svojstva mješavina nemješljivih polimernih materijala je umrežavanje. Leidner je opisao postupak umrežavanja plastomera pomoću dikumilperoksida (DCP) te je pokazao da umreženi materijal postaje savitljiviji, a rastezanje i žilavost se poboljšavaju. Leidner je također opisao i pripremu pjenastih umreženih materijala priređenih od mješavine raznih plastomera i pokazao je mogućnost njihove primjene kao izolacijskih materijala i kao zaštitne ambalaže. Scott i suradnici opisali su nekoliko kompatibilizatora koje je Scott nazvao dispergantima u čvrstoj fazi za dvokomponentne i trokomponentne mješavine nemješljivih polimera. Mogućnost oporavka mješavine polimernih materijala bitno je unaprijeđena boljim poznavanjem zakonitosti kompatibilizacije. No, još uvijek nije moguće na osnovi poznavanja strukture pojedinih sastojaka u mješavini sa sigurnošću predvidjeti svojstva koja se mogu postići dodatkom kompatibilizatora. Paul i suradnici zapazili su sličan slučaj neočekivane kompatibilizacije mješavine PE-HD/PET te su pretpostavili da je to posljedica preplitanja polimernih lanaca. Scott i suradnici smatraju da je riječ o kemijskim, a ne o fizikalno -kemijskim interakcijama jer je utvrđeno da uz veliko smicanje taljevine dolazi do nastajanja blok kopolimera mehanizmom mehano-kemijske izmjene blokova. Tako, smicanjem smjese homopolimera A-A-A-A- i B-B-B-B- nastaju slobodni radikali $-A-A\bullet$; $\bullet A-A-$; $-B-B\bullet$; $\bullet B-B-$. Terminacijom ne nastaju samo blokovi A-A-A-A- i B-B-B-B- nego i blok kopolimeri A-A-B-B- koji imaju kompatibilizirajući učinak na smjesu homopolimera A-A-A- i B-B-B-. Mehanička svojstva trokomponentnih mješavina također se mogu poboljšati dodatkom dispergatora u čvrstoj fazi. Npr. mješavina PE-LD/PP/PS u omjeru 50:30:20 uz dodatak 20% SBS-a ima i poboljšanu žilavost.

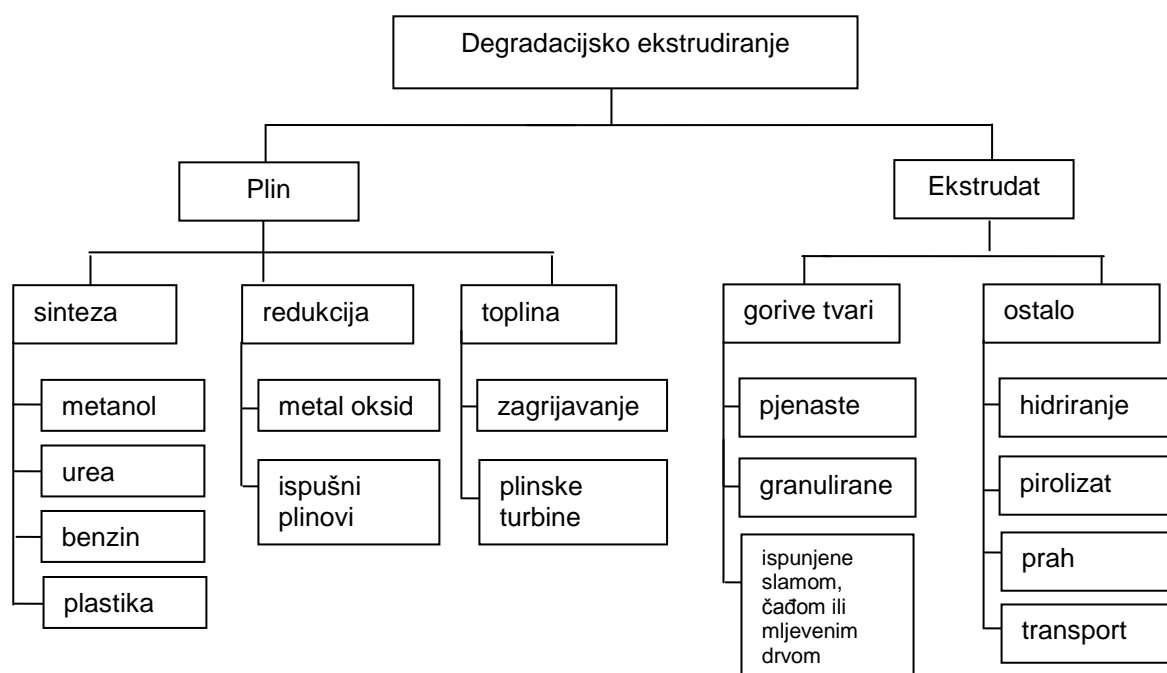
Postrojenja za recikliranje heterogenog polimernog otpada sastoje se od tri osnovne jedinice: a) jedinice mljevenja, b) jedinice pranja i c) jedinice preradbe. Za razliku od postrojenja za preradbu homogenog polimernog otpada, ova postrojenja nemaju fazu ekstrudiranja i tabletiranja. Materijali koji se dobiju recikliranjem heterogenog polimernog otpada niskih su mehaničkih svojstava pa zbog toga proces recikliranja sličan onome za homogeni otpad nije moguć. U ovom slučaju proizvodi moraju biti izrađeni u tijeku faze recikliranja. Tim načinom uglavnom se proizvode predmeti velikih dimenzija koji nisu u daljnjem korištenju podvrgnuti velikim naprezanjima (kalemi, stupovi, ograde...). Najčešći postupci i postrojenja za oporabu raznovrsnih polimernih otpada su:

- WKR- postupak (Wormser Kunststoffrecycling GmbH)
- ART – postupaka (Advanced Recycling Technologies)
- Converter (britanske tvrtke Regal Packing Ltd.)
- Remarker (Krupp-Werner & Pfeiderer)
- Revive – System
- Superwood



7.2.2. Kemijsko recikliranje

Kemijsko recikliranje je materijalni oporavak pri čemu se polimerni otpad pretvara u polaznu sirovinu, monomer, sirovinu za dobivanje drugih kemikalija ili gorivo (plin, ulja). Pod kemijskim oporavkom podrazumijevaju se postupci kod kojih tijekom recikliranja dolazi do promjene molekulske strukture, promjene oblika i funkcije primarnog proizvoda. Plastični i gumeni materijal razgrađuje se do niskomolekulskog produkta koji se koristi u rafinerijama ili u kemijskim postrojenjima. Kemijski se mogu oporaviti plastomeri, duromeri i elastomeri, a najvažniji postupci oporavka su: hidriranje (hidrogenacija), piroliza (termoliza) te rasplinjavanje plastičnog otpada (plinifikacija). Plastični otpad mora se pripremiti za kemijski oporavak, a prikladan postupak je degradacijsko ekstrudiranje. Ponekad su troškovi takvog recikliranja vrlo visoki, a za ekonomsku opravdanost kapaciteta potrebni su velika populacija i dobro organiziran sustav prikupljanja otpada. Pod pripremom otpada za kemijski oporavak podrazumijeva se čišćenje i sterilizacija kako bi se otpad mogao bez opasnosti skladištiti ili uporabiti za neku drugu primjenu. Osim toga, otpad treba biti oslobođen primjesa koje bi mogle ometati daljnje procese razgradnje. Degradacijsko ekstrudiranje uključuje razgradnju otpada u niskomolekulske plastomerne taljevine niske viskoznosti.



Slika 54. Primjena degradacijskog ekstrudiranja tijekom recikliranja.

Razgradnja se postiže djelovanjem toplinske ili mehaničke energije ili pod utjecajem reaktivnih plinova. Dodatne tvari koje se koriste za razgradnju su zrak, vodena para te metalni oksidi koji kao katalizatori ubrzavaju razgradnju. Produkti razgradnje koji ometaju daljnje procese razgradnje, uklanjaju se izgaranjem ili povezivanjem sa drugim spojevima. Heterogena smjesa plastičnog otpada se homogenizira u kapljevinu ili se granulira na izlazu ekstrudera gdje se raspada. Zbog toplinske razgradnje, plastični se otpad u ekstruderu dehidroklorira u zoni otplinjavanja čime se istodobno uklanjaju i ostali plinovi. Postoji širok niz reciklata dobivenih degradativnim ekstrudiranjem.

Hidroliza

Hidroliza je kemijska reakcija u kojoj voda reagira s jednim spojem pri čemu nastaju dva ili više novih spojeva dakle, podrazumijeva cijepanje spoja hidrolizom pri čemu dolazi do pucanja kemijskih veza. Zato je hidroliza pogodan proces razgradnje (depolimerizacije) poliestera odnosno termoseta uz prisustvo katalizatora (lužine). Ovim postupkom kemijskog recikliranja polimer se depolimerizira do polaznih komponenata -monomera. Postupak hidrolize pogodan je

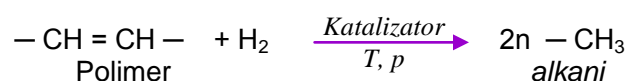


za kemijski oporavak PUR-pjena pri čemu se kao konačni proizvodi dobiju polioli i diizocijanati. Hidrolizom PUR-pjena uz visok tlak vodene pare i visoku temperaturu dobije se diamin koji se destilira i izdvaja iz pare, polioli, te kao nusprodukt CO₂. Razgradnja PUR-pjena ubrzava se uporabom vrlo male količine litij-hidroksida. Filtriranjem čvrstih ostataka hidrolize dobiva se izoftalna kiselina i nehidrolizirani početni materijal. Temperatura hidrolize znatno utječe na kvalitetu i iskoristivost polimera. Ovaj postupak kemijskog recikliranja također je vrlo pogodan za recikliranje PET polimera. Postupci slični hidrolizi jesu alkoholiza, metanoliza i glikoliza.

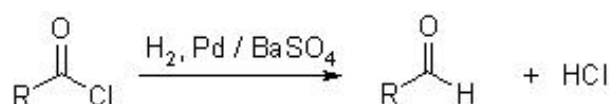
Hidriranje

Hidriranje je adiranje (kemijsko vezanje) vodika na nezasićene organske spojeve, kao na primjer adicija vodika na dvostruke C = C veze. Proces hidriranja povodi se tako da se prvo polimer (ugljikovodik) degradira na produkte nižih molekulskih masa (ugljikovodike), koji postupkom hidriranja prelaze u kapljevita goriva. Iz otpadne mješavine polimera, tj. posebno izmiješane otpadne plastike, pri visokim tlakovima i temperaturi 450 - 500 °C dolazi do degradacije, a uz prisustvo vodika do hidriranja. Na ovaj način moguće je proizvoditi benzin, dizelsko ulje, plin, koks i druge petrokemijske proizvode. Princip razlaganja je da se u makromolekulama cijepaju veze, na lako reaktivnim mjestima (npr. dvostrukim vezama) nastaju slobodni radikali koji reagiraju s vodikom, daljnjim cijepanjem polimernih lanaca dolazi do nastajanja oligomera, odnosno nastaju zasićeni alkani. Kvaliteta hidriranja procjenjuje se udjelom nastalih zasićenih alkana što je glavni faktor doprinosu poboljšanja kvalitete proizvoda recikliranjem. Drugi važan kriterij kvalitete za daljnju petrokemijsku preradu je cijepanje većeg dijela heteroatomnog klora, kisika, dušika i sumpora, odnosno cijepanje vodika pa su tako dobivena ulja oslobođena su navedenih hetero-elemenata koji sprečavaju reakciju hidriranja, ali i doprinose onečišćenju tijekom izgaranja ulja. Osnovni produkti hidriranja su ulja i plinovi koji se koriste kao pogonska goriva. Ovako dobiveno hidrirano ulje je u pravilu visoke čistoće, znatno je čistije od pirolitičkog ulja dobivenog rafinacijom nafte.

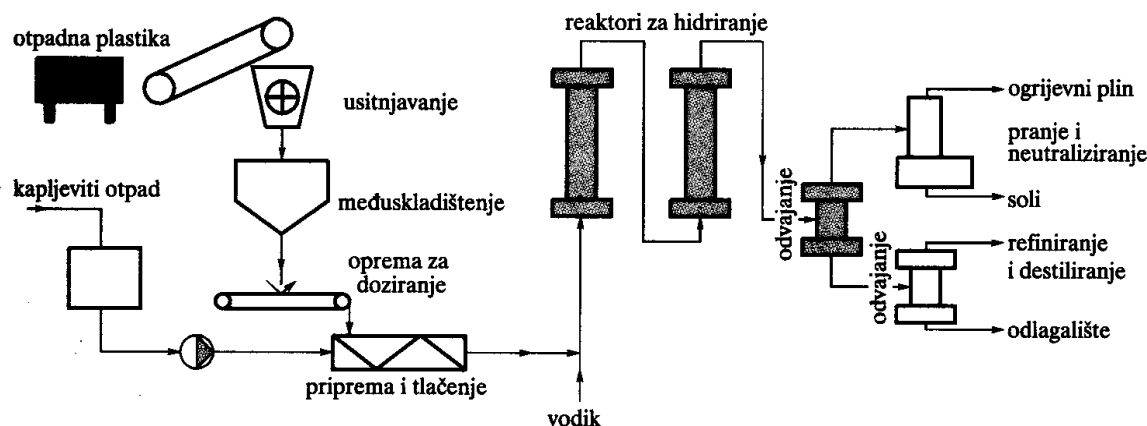
Hidriranje



Katalitičko hidriranje kiselinskih klorida prema Rosenmundovoj redukciji:



Mineralna ulja su produkti dobiveni destilacijom nafte, katrana i ugljena, osnovni sastojci su im parafini, a to su različiti zasićeni ugljikovodici, odnosno alkani.



Slika 55. Shema postupka hidriranja otpadne plastike.⁴

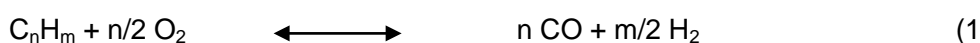


Rasplinjavanje plastičnog otpada

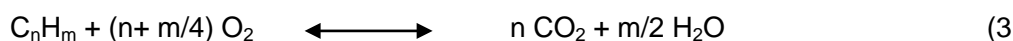
Rasplinjavanje je jedna mogućnost recikliranja plastičnog otpada pri čemu se nastali proizvodi mogu ponovo upotrijebiti kao sirovine u kemijskim procesima. Rasplinjavanje je postupak toplinske razgradnje materijala pri visokim temperaturama s nedovoljnom koncentracijom kisika za potpuno izgaranje pri čemu dolazi do djelomične oksidacije ugljikovodika (prelazak iz krutog u plinovito stanje). Reakcije se odvijaju u prisutnosti vodene pare i kisika pri temperaturi od 1600 °C i tlaku od 150 bara gdje se ugljikovodici najprije razlažu na ugljični monoksid (CO) i vodik (H₂). Ova smjesa još se naziva i vodeni plin. Ovim postupkom dobiva se plin koji se, ovisno o sastavu, toplinskoj vrijednosti dijeli na:

- slabi vodeni plin
- sintetizirani reduksijski plin
- gradski jaki plin
- bogati sintetizirani plin

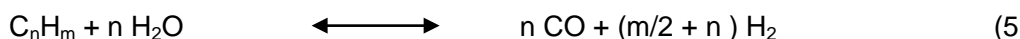
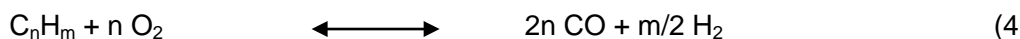
Reakcije do kojih dolazi prilikom rasplinjavanja:



U fazi oksidacije i rasplinjavanja, kada je postignuta temperatura zapaljenja, jedan dio ugljikovodika reagira s kisikom uz nastajanje ugljičnog dioksida (CO₂) i vode (H₂O).

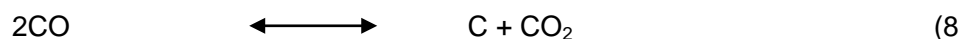


Ovo je egzotermna reakcija u kojoj je ravnoteža pomaknuta na desno i u potpunosti je utrošen sav kisik. Preostali nepotrošeni dio ugljikovodika, tj. oni ugljikovodici koji nisu oksidirali reagiraju endotermno s CO₂ i vodenom parom prema jednadžbi:



Da bi se održala toplinska ravnoteža pri 1300 – 1600 °C, egzotermne i endotermne reakcije moraju biti u ravnoteži.

Nusprodukti koji nastaju u tim reakcijama su metan i čađa.



Kao sredstva rasplinjavanja, koriste kisik, zrak, dimni plin, vodena para i CO₂, pojedinačno ili u kombinaciji. Važan uvjet kod svih djelomičnih (nepotpunih) izgaranja je da omjer atom kisika i ugljika mora biti veći od jedan kako bi se smanjio nastanak pepela. Za postupak rasplinjavanja postoji nekoliko procesa i postrojenja, a najpoznatiji su Union-carbide, SFW-funk, Kiener, Babcock-Rohrbach i Eisenmann-ov postupak rasplinjavanja. Kod svih je postupak sličan, tj. usitnjeni otpad ulazi u reaktor, nastali plinovi se odvajaju ili potpunosti izgaraju.



Piroliza

Piroliza je postupak toplinske razgradnje materijala pri visokim temperaturama bez prisustva zraka (kisika). Kod ovog postupka materijal prelazi iz krutog u plinovito stanje, potom se hladi i kondenzira. Reakcije pirolize mogu se podijeliti na:

- niskotemperaturnu pirolizu ili bubrenje (do 500 °C)
- srednjetemperaturnu pirolizu (500-800 °C)
- visokotemperaturnu pirolizu (> 800 °C)

Kao reaktori za pirolizu polimernog otpada koriste se kotlovi za taljenje, autoklavi (hermetički zatvorene posude), cijevni reaktori, bubnjevi za tinjanje i reaktori s vrtložnim slojem koji su se pokazali kao najpodobniji. Razvijeno je više vrsta postrojenja za pirolitičku razgradnju polimernog (kao i komunalnog otpada), niže su navedena neka od njih.

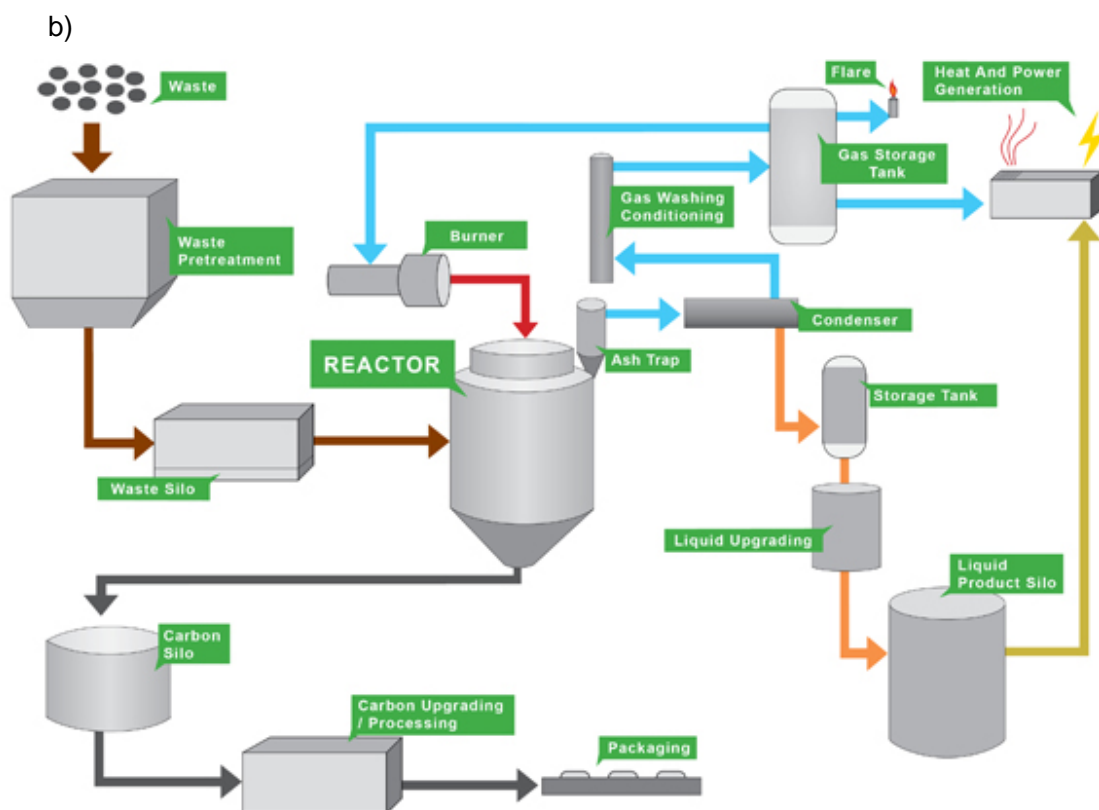
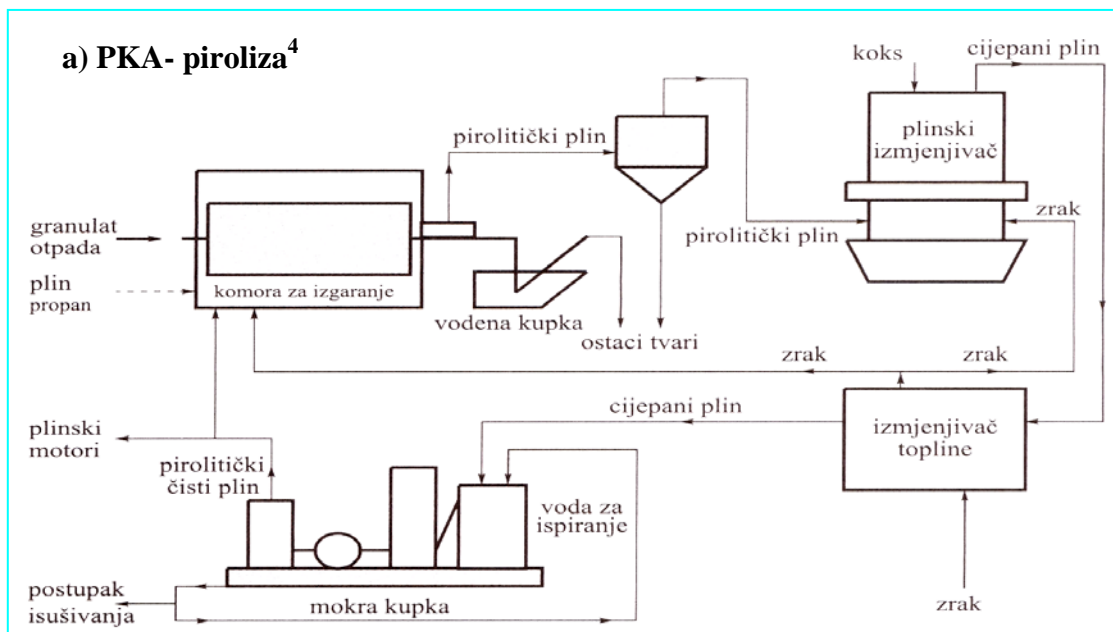
PKA piroliza

PKA-piroliza je srednjetemperaturni pirolitički postupak (550-600 °C) koji je razvila njemačka tvrtka PKA Aalen prema ideji K. Kiensera. Postupak PKA-pirolize, prije svega, pogodan je postupak za obradu energetski visokovrijednih vrsta organskog otpada s vrlo malo vlage i inertnih tvari. Pojednostavljeni shematski prikaz dan je na donjoj slici. Za predobradu otpada (razvrstavanje, sušenje i homogenizaciju) tvrtka PKA Aalen patentirala je vlastiti postupak. Razvrstavanje se provodi u uređaju s češljastim valjcima, zatim slijedi sušenje pirolitičkog materijala (uklanja se otprilike 15 mas% sadržaja vlage). Pri sušenju otpada na temperaturi od 120-140 °C nastaje vodena para koja može biti opterećena štetnim tvarima te ju je neophodno dodatno obraditi. Takvom se pripremom otpada energijska vrijednost pirolitičkog materijala gotovo udvostručuje. U postupku PKA-pirolize razlikuju se četiri osnovne faze:

- predobrada otpada (usitnjavanje, razvrstavanje, sušenje, homogenizacija)
- piroliza-suha destilacija
- obrada i vrednovanje pirolitičkog plina (krekiranje, pranje, filtriranje)
- obrada, vrednovanje i zbrinjavanje čvorastih ostataka (razvrstavanje metala, filtriranje, odlaganje)

Proces započinje s homogeniziranim granulatom koji se može lako skladištiti, transportirati i brzo rasplinuti. Granulat se rasplinjava pri srednjim temperaturama pirolize u posredno grijanom rotirajućem bubnju pri temperaturi od 550 do 600 °C, tako da nema isparavanja teških metala ni oksidacijskih procesa, vrijeme obrade je od 45 - 90 min. Obrada pirolitičkog plina započinje u visokotemperaturnom ciklonu uz odvajanje prašine. Plin zatim odlazi u izmjenjivač za plin odnosno reaktor za krekiranje. To je zapravo cilindrični prostor za rasplinjavanje s posteljom od koksa i djelomično petrolkoksa. Pirolitički plin pri temperaturi od 1100 do 1200 °C i uz trajanje obrade od 1.6 sekundi prelazi preko posteljice od koksa i izgara uz što je više moguće konstantan stehiometrijski omjer, čime se uspješno razgrađuju viši ugljikovodici, a pirolitički se plin oslobađa nepoželjnih organskih tvari (npr, katraskih komponenata). Na vrućoj koksnoj posteljici ugljik se ne troši samo u tzv. Bourduardovoj reakciji, već i u reakciji vodenog plina što se očituje kao sniženje temperature na 850 do 900 °C.

Iz reaktora za krekiranje izlazi znatno veći volumen plina koji još uvijek sadrži aromatska i druga onečišćenja kao; HCN (cijanovodična kiselina), CS₂ (ugljikdisulfid), plinove teških metala, prašinu i nešto ugljika. Šljaka koja se iznosi iz reaktora sadrži teške metale koji su bili sadržani u granulatu. Toplinski obrađeni plin odvodi se u uređaj za čišćenje odnosno pranje. Glavni problem svih postupaka pirolize je upravo pranje plina i pritom nastale otpadne vode. Ostaci pranja odnosno čišćenja plina sadrže štetne tvari i to je zapravo opasan otpad. Naglim hlađenjem plina u uređaju za pranje izbjegava se stvaranje dioksina. Ovako dobiven očišćeni plin može se dalje koristiti kao i svako drugo plinsko gorivo. Pri izgaranju i vrednovanju plina nastalog u postrojenju za PKA-pirolizu štetne emisije otpadnih plinova znatno su niže od dopuštenih prema njemačkim standardima.



<http://eng.marmore.com.tr/marmore-pyrolysis-system>

Slika 56. a) PKA pirolitički proces, b) općeniti pirolitički postupak recikliranja otpada.



7.2.3. Energetski oporavak

Energetski oporavak polimernog otpada ili spaljivanje polimernog otpada s iskorištavanjem energije, značajan je postupak zbrinjavanja polimernog otpada. Na taj se način obrađuje 39,5% ukupnog plastičnog otpada u EU, a ako se k tome doda udio recikliranog plastičnog otpada koje iznosi 29,7%, može se reći da se u zapadnoeuropskim zemljama reciklira 69,2% ukupno nastalog polimernog otpada. Količina otpada koji se spaljuje razlikuje se od zemlje do zemlje, u Švicarskoj se npr. spaljuje oko 77% otpada, a u Velikoj Britaniji 30% (2005.). Općenito se u europskim zemljama spaljuje u prosjeku oko 60% otpada. Podaci o načinu i količini recikliranog otpada brzo se mijenjaju uslijed brzog razvoja novih i naprednijih tehnologija, stoga je kod njihovog navođenja nužno navesti godinu iz koje ti podatci potječu.

Procjenjuje se da plastični otpad može zamijeniti i do 80% ugljena čime se znatno pridonosi očuvanju neobnovljivih resursa. Zatim, zahvaljujući udjelu plastičnog otpada u komunalnom otpadu, moguće je njegovo spaljivanje bez dodatka goriva. Dio dosadašnjih ispitivanja pokazuje da je energetski oporavak spaljivanjem jedan od vrlo perspektivnih postupaka budući da plastični otpad ima niz dobrih strana pri spaljivanju: visoku ogrjevnu vrijednost, sprečavanje stvaranja dušikovih oksida koji inače nastaju u termoelektranama na ugljen. Energetska vrijednost polimernog otpada procjenjuje se na 35 MJ/kg, stoga postrojenja za spaljivanje sadrže jedinice za oporavak energije, a toplina se upotrebljava za grijanje vode i stanova ili za proizvodnju električne energije u elektranama.

Iako se spaljivanje otpada pa tako i polimernog otpada čini privlačnim postupkom, postoje mogućnosti onečišćenja okoliša uslijed emisija kiselih sastojaka i nastajanje organo-kloriranih spojeva kao što su klordioksini i klorfurani. Tako plastični otpad, kao na primjer PVC, sadrži klor i postoji mogućnost stvaranja dioksina i furana pri spaljivanju, ali se ona znatno smanjuje kad se spaljivanje provodi pod kontroliranim uvjetima i kod vrlo visokih temperatura. Dakle, energetski oporavak polimernog otpada sa štetnim sastojcima nudi znatno sigurniji način njihovog uklanjanja iz okoliša. Postoje tehnološki procesi za čisto spaljivanje otpada što podrazumijeva ispuštanje vrlo niskih koncentracija štetnih tvari koje su definirane i dozvoljene u normama. Takvi procesi susreću se primjerice u industriji, dakle, održavaju se granične vrijednosti emisija kod spaljivanja. Energetski oporavak primjenjuje se za plastični i gumeni otpad koji se nakon višekratnog oporavka izdvaja iz upotrebe.

Spaljivanje plastičnog otpada

Spaljivanje odnosno gorenje je proces koji započinje nakon izlaganja polimera toplini, a posljedica je oslobađanje *topline* i *produkata* potpunog ili nepotpunog izgaranja. Ako je u proces izgaranja uvedeno više zraka od potrebnog, javljaju se dodatni produkti izgaranja (dušikovi oksidi) i povećana se koncentracija CO₂, a ako je uvedeno manje zraka, javljaju se produkt nepotpunog izgaranja i CO.

Stehiometrija izgaranja

Da bi se kontrolirano proveo postupak potpunog izgaranja te procijenio udio nastalih produkata izgaranja, neophodno je provesti stehiometrijsku procjenu izgaranja prema kemijskoj jednadžbi danoj u tablici. U tablici je dan primjer izgaranja butana te potrebna količina zraka, tj. kisika iz zraka koju je potrebno dovesti da dođe do potpunog izgaranja 10 kg butana prema stehiometrijskim omjerima.

Tablica 2 - stehiometrijska procjena potrošnje kisika tijekom izgaranja prema kemijskoj jednadžbi

izgaranje butana	C_4H_{10}	+	$6,5 O_2$	\Rightarrow	$4 CO_2$	+	$5 H_2O$
molarna količina	1 mol	+	6,5 mol	\Rightarrow	4 mol	+	5 mol
	58 kg	+	$146 m^3_N$	\Rightarrow	$90 m^3_N$	+	$112 m^3_N$
10 kg butana	10 kg	+	$25 m^3_N$	\Rightarrow	$16 m^3_N$	+	$19 m^3_N$

$$V_{zraka} = 25 m^3 \times 5 = 125 m^3 \quad (\varphi_{O_2} \sim 20 \%)$$



Termodinamika izgaranja

Procjena oslobođene količine topline pri potpunom izgaranju ($\Delta H_{\text{izg}}^{\theta}$, J/mol) provodi se prema kemijsko-termodinamičkoj bilanci entalpija kemijskih reakcija formiranja ($\Delta H_{\text{for},i}^{\theta}$, J/mol):

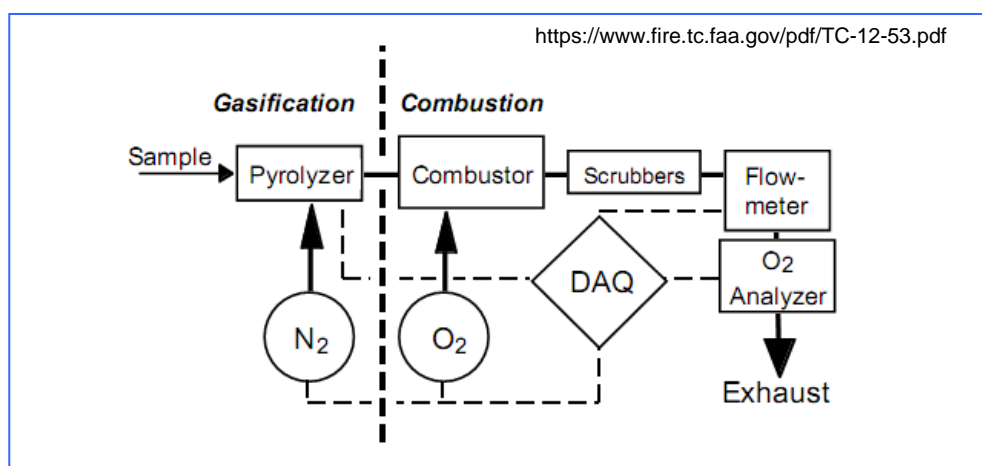
nastavak tablice 2

izgaranje	$\Delta H_{\text{izg},\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\theta} = \Delta H_{\text{for},\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\theta} + 6,5 \Delta H_{\text{for},\text{O}_2}^{\theta} - 4 \Delta H_{\text{for},\text{CO}_2}^{\theta} - 5 \Delta H_{\text{for},\text{H}_2\text{O},\text{p}}^{\theta}$
molarno	$\Delta H_{\text{izg},\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\theta} = -(-124700) - 6,5 (0) + 4(-392200) + 5(-238300)$
	$\Delta H_{\text{izg},\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\theta} = + 124700 - 1569000 - 1192000 = - 2636000 \text{ kJ/kmol}$
10 kg butana	$\Delta H_{\text{izg},\text{C}_4\text{H}_{10}}^{\theta} = - 2636000 \text{ kJ/kmol} \cdot 5,8 \text{ mol}/10 \text{ kg C}_4\text{H}_{10} = - 454500 \text{ kJ}/10\text{kg C}_4\text{H}_{10}$

Dobivene rezultate treba oprezno koristiti jer oni vrijede: (a) samo za standardne uvjete (odstupanja koja nastaju uslijed promjena uvjeta i nepoznate točne količine reaktanata dodatno se obračunavaju termodinamičkim izračunavanjima), (b) samo za potpuno izgaranje, (posljedice nepotpunog izgaranja izračunavaju se korekcijama stehiometrijskih koeficijenata).

Kinetika izgaranja

Kinetiku izgaranja neophodno je odrediti da se utvrdi brzina kemijske reakcije izgaranja koja znatno utječe na stehiometrijski odnos nastalih produkata. Uzroci netočnosti rezultata stehiometrijskih i kemijsko-termodinamičkih izračunavanja su: (a) prespore kemijske reakcije ili (b) značajan udio disociranih produkata izgaranja pri višim temperaturama. Brzine kemijskih reakcija, u pravilu, određuju se provedbom pokusa, a količine disociranih produkata izračunavaju se na temelju zakonitosti kemijske ravnoteže.



Slika 57. Kalorimetar za mjerenje topline izgaranja pirolizom.

Spaljivanje - gorenje plastičnog otpada

Izlaganjem polimera struji topline prvo dolazi do mekšanja i taljenja polimera, potom do dekompozicije polimera pri čemu nastaju i oslobađaju se polimerne pare. Miješanjem polimernih para sa zrakom nastaje smjesa gorivih plinova koja dolazi u dodir s vrućom površinom i plamenom te se goriva smjesa zapaljuje i nastaje plamen na površini polimera. Uspostavljanjem održivog plamena na površini definira se kao *zapaljenje*, a kad nakon zapaljenja polimerne pare i dalje nastavljaju gorjeti, dolazi do procesa *izgaranja* i započinje proces gorenja polimera. Oslobođanje topline, dima, izgaranje i ugljeniziranje polimera odnosno proširenje izgaranja izvan zone zapaljenja definira se kao *širenje plamena*.

Zapaljenje, izgaranje i širenje plamena kao svojstvo polimernih materijala ispituje se prema standardima za gorivost (ASTM ili EN ISO) prema kojima se polimerni materijal zapali i ostavi se gorjeti pod kontroliranim uvjetima i uvjetima okoline. Najčešća specifikacija testa i mjerenje gorivosti definirana u standardima je:



Uzorak - 50-30 mm duljine, 10–100 mm širine, 3-25 mm debljine

Orijentacija uzorka kod testiranja – horizontalna ili vertikalna

Vrsta vatre kojoj je izložen uzorak – mali plamen ili radijacijska toplina.

Okolni uvjeti – normalni zrak i/ili normalni zrak sa dušikom i kisikom (da se smanji i poveća koncentracija kisika) koji puše u istom ili suprotnom smjeru vatre.

Test mjerenja:

- vrijeme zapaljenja i gašenja
- brzina kapanja taljevine
- gustoća dima
- brzina i veličina širenja plamena
- brzina oslobađanja topline
- brzina oslobađanja dima i ostalih produkata.

Metode određivanja gorenja:

LOI test



UL 94 test kabina



Slika 57. Metode za određivanje gorenja.

LOI test je standardna metoda mjerenja minimalne koncentracije kisika koji podržava gorenje plastike. Određuje se indeks kisika OI (Oxygen Index).

Za ostvarenje procesa gorenja značajne su tri faze: **dekompozicija**, **zapaljenje polimera** (gorenje) i **širenje plamena**.

Razgradnja (dekompozicija)

Razgradnja/dekompozicija je endoterman proces u kojem je potrebno dovesti više energije od energija veze između pojedinih atoma (to je između 200 i 400 kJ/mol) te osigurati dovoljnu aktivacijsku energiju. Svaki pojedini polimerni materijal ima različitu strukturu pa je i temperaturni raspon za njihovu dekompoziciju velik. U tablici 3 prikazan je raspon temperatura dekompozicije pojedinih polimera i prirodnog polimera - celuloze.



Tablica 3 - Temperature dekompozicije polimernih materijala

Polimer	Td(°C)	Polimer	Td(°C)
Polietilen	340-440	Poli(metil metakrilat)	180-280
Polipropilen	320-400	Poliakrilonitril	250-300
Polistiren	300-400	Poliamids 6	300-350
Poli(vinil klorid)	200-300	Poliamid 66	320-400
Poli(tetrafluor etilen)	500-550	Celuloza	280-380

U većini slučajeva dekompozicija se zbiva preko lančanih reakcija izmjene slobodnih radikala, a inicirana je tragovima kisika ili drugih oksidacijskih onečišćenja koja su zaostala u polimernom materijalu tijekom njegove proizvodnje.

Oksidacijska razgradnja polimera uobičajeni je proces koji se odvija preko nastajanja karbonilnih, hidroperoksidnih te karboksilnih grupa koje uzrokuju dekompoziciju polimera i tako dolazi do cijepanja lanca. Slobodni radikali su ujedno odgovorni za proces širenja plamena u procesu gorenja. Nastajanje visoko energetskih radikala prikazano je u tablici 4 na primjeru termičke oksidacije poliolefina (Hawkins).

Tablica 4 - Nastajanje slobodnih radikala

Početak	Poliolefin	→	$R\cdot + H\cdot$	(1)
Rast/ povećanje	$R\cdot + O_2$	→	$ROO\cdot$	(2)
	$ROO\cdot + RH$	→	$ROOH + R\cdot$	(3)
	$ROOH$	→	$RO\cdot + \cdot OH$	(4)

Radikal $R\cdot$ koji je nastao u jednadžbi (1) u reakciji s kisikom daje peroksi radikal $ROO\cdot$ (2) koji zajedno s poliolefinom dalje formira hidroperoksid (3). U koraku razdvajanja hidroperoksida dekompozicijom nastaje $RO\cdot$ radikal i visokoreaktivni radikal $OH\cdot$ (4). Ti radikali uzrokuju degradaciju i daju različite dekompozicijske produkte ovisno o konstituciji polimera tj.:

- uvijek nastaju posebni plinoviti produkti npr. depolimerizacijom poli(metil-metakrilata) nastaje preko 90% monomera, a degradacijom polietilena nastaju zasićeni i nezasićeni ugljikovodici.
- nastaju plinoviti produkti i karbonizirani ostaci; na primjer tijekom pirolize poli(vinil-klorida) klorovodik se eliminira u prvom koraku, a preostala sekvenca poliena formira alifatske i aromatske ugljikovodike u drugom koraku. Plinoviti produkti ili kruti ugljični ostaci rezultat su međusobno povezanih reakcija.
- gotovo uvijek nastaju posebni ugljikovodični ostatci; na primjer u slučaju poliakrilonitrila ili plastike koja je otporna na višim temperaturama kao što je poliamid.

Reakcije termičke i oksidacijske razgradnje polimernih materijala detaljno su istraživali Madorski, Kamiya i Niki, Rabek, van Krevelen i drugi.

Gorenje

Gorenje polimernog materijala ovisi o brojnim varijablama kao što su količina kisika, temperatura i fizikalno-kemijska svojstva polimera. Reakcije gorivih polimera koji nastaju uslijed dekompozicije polimera s kisikom su egzotermne reakcija čija se energija koristi u procesu gorenja za endotermnu pirolitičku reakciju (rasplinjavanje polimera) nakon čega započinje širenje plamena.

Proces gorenja započinje nastajanjem gorivih plinova, uslijed pirolize, koji se miješaju s atmosferskim kisikom, dosežu granicu zapaljenja i mogu se upaliti vanjskim plamenom ili ako je



temperatura dovoljno visoka, samozapaljenjem. Temperature zapaljenja (flash-ignition) i samozapaljenja različitih polimera utvrđene su ASTM D 1929 normom i dane su u tablici 5 zajedno s pamukom kao usporednim materijalom. Vrijednosti navedene u tablici vrijede samo kod uvjeta koji su dani u tom standardu i ne mogu se smatrati kao uobičajeno svojstvo materijala.

Tablica 5. Temperatura zapaljenja i samozapaljenja različitih polimera

Polimeri	Temperatura zapaljenja (°C)	Temperatura samozapaljenja (°C)
Polietilen	340	350
Polipropilen	320	350
Polistiren	350	490
Poli(vinil klorid)	390	450
Poli(tetrafluor etilen)	560	580
ABS	390	480
Poli(metil metakrilat)	300	430
Poliakrilonitril	480	560
Poliamid 6	420	450
Poliamid 66	490	530
Poliuretani	310	415
Pamuk	210	400

Širenje plamena

Egzotermna reakcija gorenja s oslobađanjem topline, pojačava pirolizu polimera te se povećava nivo plamena. Difuzija ugljikovodika kroz plamen utječe na odvijanje sljedećih reakcija u plamenu:

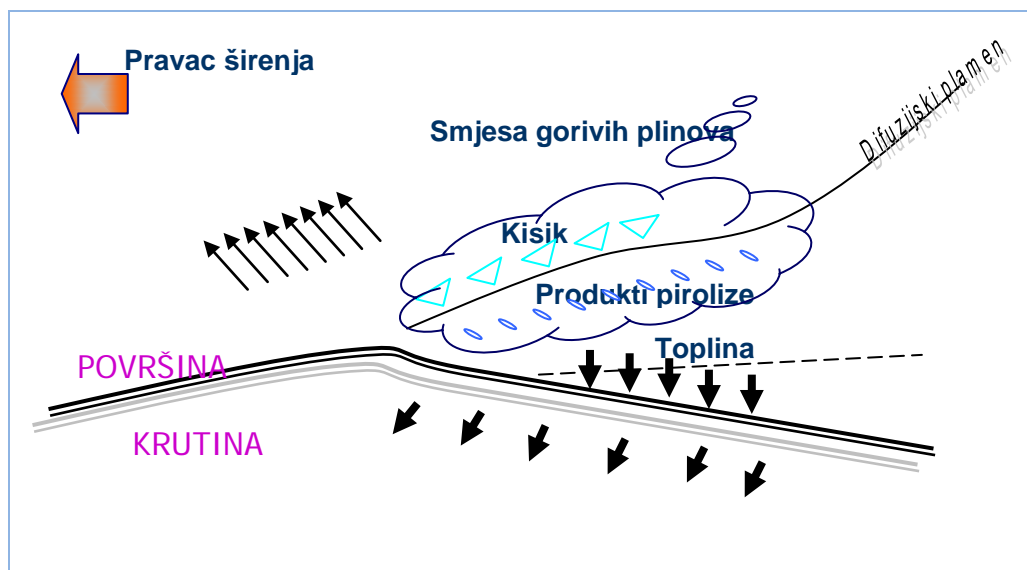
nastavak tablica 4

Širenje	$\text{CH}_4 + \text{OH}\cdot$	\rightarrow	$\text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(5)
	$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot$	\rightarrow	$\text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$	(6)
	$\text{CH}_3\cdot + \text{O}$	\rightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	(7)
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\cdot$	\rightarrow	$\text{CHO}\cdot + \text{CH}_4$	(8)
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	\rightarrow	$\text{CHO}\cdot + \text{H}_2$	(9)
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}\cdot$	\rightarrow	$\text{CHO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(10)
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	\rightarrow	$\text{CHO}\cdot + \text{OH}\cdot$	(11)
	$\text{CHO}\cdot$	\rightarrow	$\text{CO} + \text{H}\cdot$	(12)
početak grananja	$\text{CO} + \text{OH}\cdot$	\rightarrow	$\text{CO}_2 + \text{H}\cdot$	(13)
grananje	$\text{H}\cdot + \text{O}_2$	\rightarrow	$\text{OH}\cdot + \text{O}$	(14)
	$\text{O} + \text{H}_2$	\rightarrow	$\text{OH}\cdot + \text{H}\cdot$	(15)

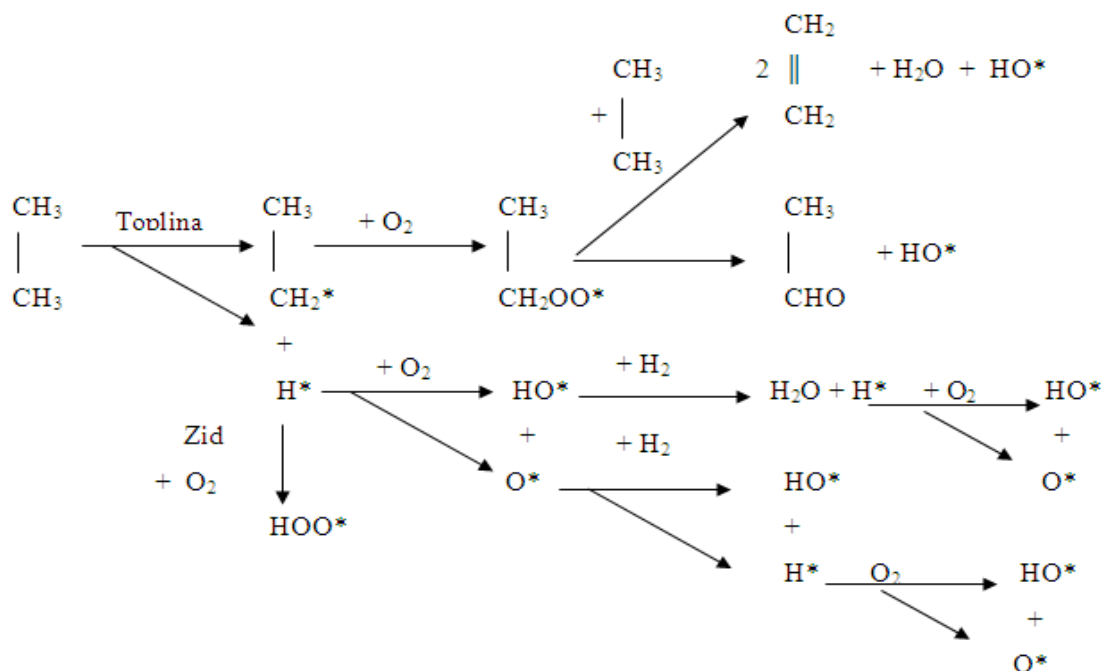
Korak grananja plamena ima ekstremno veliku energiju i osobito je važan jer se u njemu stvaraju $\bullet\text{H}$ i $\bullet\text{OH}$ radikali koji se velikom brzinom prenose na prednji dio plamena i odgovorni su za brzinu širenja plamena. Istovremeno s ekstremno brzom reakcijom plinovite faze koja je kontrolirana difuzijom polimernih plinova u plamenu, odvijaju se i različite spore reakcije koje ovise o koncentraciji kisika. Te spore reakcije uzrokuju dim, čađu i druge ugljiku slične ostatke i dijelom ostaju u kondenziranoj fazi tinjajući ili kao žar. Schmidt je prikazao stvaranje $\bullet\text{OH}$ radikala na primjeru gorenja etana, slika 59. Prema dosadašnjim istraživanjima, vodikovi radikali su



jednako važni kao i $\cdot\text{OH}$ radikali. Fenomen širenja plamena uzduž površine polimera prikazan je na donjoj slici.



Slika 58 Proces gorenja, izgaranja i širenje plamena tijekom zapaljenja polimera.



Slika 59. Gorenje etana i mehanizam razgradnje.

Drugi faktor, za koji je utvrđeno da značajno utječe na brzinu širenja plamena, je toplina izgaranja polimera. Naime, tijekom izgaranja polimera oslobađa se toplina koja onda potiče daljnje razlaganje polimera i na taj način utječe na brzinu širenja plamena. Količina topline koja se oslobađa tijekom izgaranja polimera ovisi o kemijskom sastavu polimera i njegovoj strukturi. Drugim riječima, neki polimeri kao npr. polietilen oslobađaju velike količine topline tijekom

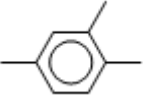


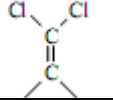
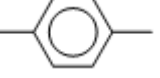
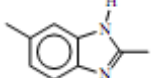


izgaranja, a halogenirani polimeri npr. PVC znatno manje (i time usporavaju proces gorenja). Topline izgaranja različitih vrsta polimera uspoređene su s toplinom izgaranja pamuka i celuloze i prikazane su u tablici 6, a molarna toplina koja se oslobađa tijekom izgaranja dana je u tablici 7.

Tablica 6 - Topline izgaranja polimera

Polimeri	ΔH (kJ/kg)	Polimeri	ΔH (kJ/kg)
Polietilen	46500	Poliamid (6 ili 66)	32000
Polipropilen	46000	Poliesterske smole	18000
Poli(izobutilen)	47000	Prirodni kaučuk	45000
Polistiren	42000	Pamuk	17000
ABS	36000	Celuloza	17500
Poli(vinil klorid)	20000	Celuloid	17500
Poli(metil metakrilat)	26000		

Tablica 7 - Molarna toplina oslobođena tijekom izgaranja za različite kemijske skupine

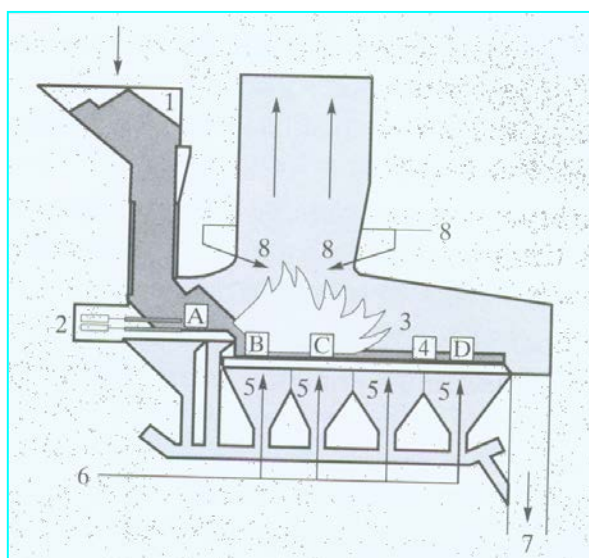
Strukturna grupa	Toplina kJ/mol K	Strukturna grupa	Toplina kJ/mol K
	30,6		1,8
	29,5		0,1
	28,8		-8,8

Tehnološki postupci energetskog oporavka

Najpoznatiji načini energetskog oporavka polimernog otpada su spaljivanje na roštilju, spaljivanje u vrtložnom sloju i spaljivanje u rotacijskim pećima.

Spaljivanje na roštilju

Spaljivanje na roštilju najstariji je način toplinske obrade otpada. Otpad se kroz lijevak doprema do roštilja. Lijevak je dimenzioniran tako da odgovara samom kapacitetu roštilja. Roštilj, odnosno pokretna rešetka, središnji je dio postrojenja za spaljivanje otpada koje se sastoji još od opreme za punjenje, ložišta te uređaja za dolazak zraka i odvođenje šljake, a služi za kontrolirano i potpuno izgaranje otpada. Na roštilj iz lijevka dolazi otpad kojem se stalno i nekontrolirano mijenjaju sastav, oblik, gustoća, zapaljivost i energijska vrijednost. Takva nehomogena i promjenljiva mješavina otpadnih tvari izgara na roštilju, a provodi se uz poštivanje mjera zaštite okoliša i uz optimalno energetsko vrednovanje. Roštilj je izuzetno mehanički i toplinski opterećeni dio postrojenja na koje još djeluju i kemijski spojevi nastali spaljivanjem (dolazi do nagrizanja roštilja, pojave hrđe), stoga je njegova trajnost ograničena i zahtijeva posebnu konstrukciju i izradu.



1-ulaz otpada,
2-dodavalo otpada,
3-ložište,
4-roštilj,
5-zona potpuha,
6-sustav primarnog zraka,
7-izlaz šljake,
8-sekundarni i tercijarni zrak

A-ležište otpada,
B-zona sušenja i paljenja,
C-zona glavnog izgaranja,
D-zona naknadnog izgaranja.⁴

Slika 60. Shema ložišta kotla za izgaranje otpada na roštilju.⁴

Najviša temperatura koja se postiže pri izgaranju je 850 °C -1000 °C uz istodobno oslobađanje energije, pa je stoga nužno osigurati dobro hlađenje roštilja i stienki ložišta. Također je potrebna velika količina zraka (kisika) koji ne mora biti jako zagrijan. Toplinska razgradnja otpada na roštilju ovisi o sastavu otpada i o njegovoj toplinskoj vrijednosti, a traje 30-90 minuta. Pri spaljivanju udio neizgorelih organskih tvari (gubitak žarenjem) iznosi 1-3%.

Osnovni zadatak izgaranja je inertizacija – mineralizacija otpada, tj. najveća moguća toplinska razgradnja. Zbog toga je, osim izvedbe roštilja, važno i cijelo ložište, dovođenje zraka i nadziranje i upravljanje spaljivanjem s ciljem postizanja kvalitetnog izgaranja. Kvalitetno spaljivanje postiže se dodatnom toplinskom obradom otpada pri najnižoj temperaturi od 850 °C u trajanju od 2 sekunde. Na početku procesa spaljivanja ložište je neophodno dodatno zagrijavati (pomoću plamenika na ulje za loženje) budući da uslijed ubacivanja otpada dolazi do sniženja radne temperature. U pogonu je izuzetno važno brzom i efikasnom regulacijom održavati optimalnu koncentraciju zraka, odnosno kisika budući da previsoki sadržaj kisika dovodi do povećanih emisija CO₂ i dušikovih oksida. Tako 5 vol% kisika smanjuje sadržaj CO₂ u dimnim plinovima do 200 mg/m³.

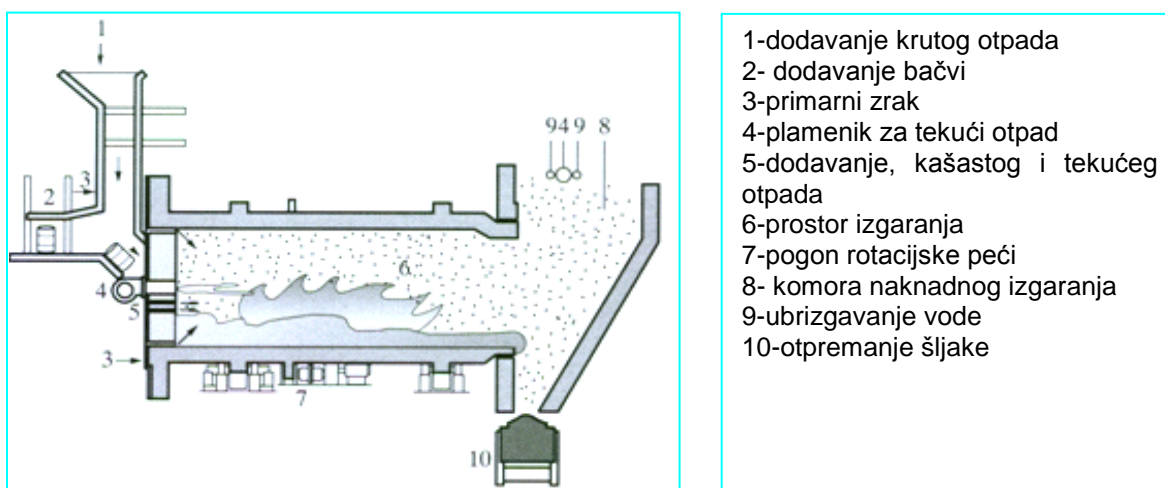
Spaljivanje u vrtložnom sloju

Proces izgaranja u vrtložnom sloju razvijen je zbog toga što je prijašnjih godina ogrjevna vrijednost komunalnog otpada, zbog visokog udjela vlažnih tvari, a malog udjela polimernog otpada, bila vrlo niska. Proces izgaranja u vrtložnom sloju pogodan je za istovrsni otpad s nižom ogrjevnom vrijednošću. Načelno mogu izgarati tvari s različitim sadržajem pepela. Dobro izgaranje se postiže neovisno o veličini zrna otpada, tj. obliku tvari. Kod manjih promjera zrna koji imaju veću brzinu i kraće vrijeme toplinske obrade, reakcija je brža zbog veće dodirne površine s kisikom. Veće čestice dulje ostaju u ložištu i time je dulje vrijeme njihove toplinske obrade. Toplinska obrada otpada, u vrtložnom sloju, s aspekta zaštite okoliša, osigurava: potpuno sagorijevanje, manje količine dimnih plinova, minimiziranje potrebe za odlaganjem, termodinamička svojstva, brzo pokretanje i zaustavljanje postrojenja čime se omogućava njegovo efikasnije korištenje. Sve specijalizirane spalionice otpada imaju dobre uvjete za spaljivanje polimernog otpada uz poštivanje mjera zaštite okoliša. Ovaj postupak se istražuje i prilagođava za širu primjenu npr. za pirolizu plastike i gume.



Spaljivanje u rotacijskim pećima

Spaljivanje otpada u rotacijskim pećima za proizvodnju cementnog klinkera sve je više Temperature materijala i plinova u cementnoj peći suhog postupka s ciklonskim korišten način zbrinjavanja, a posebice polimernih materijala kao što su gume i ambalaža. Rotacijske su peći primjerene za kruti, kašasti i tekući otpad, a vrijeme zadržavanja otpada, u rotacijskoj peći prekratko je za potpuno izgaranje pa se primjenjuje kombinacija s roštiljem i/ili komorom naknadnog izgaranja. Shemu rotacijske peći za proizvodnju klinkera, koja se koristi kao spalionica otpada, prikazana je na donjoj slika. Označena su i mjesta potencijalnog dodavanja pojedinih vrsta otpadnih materijala u procesu.



Slika 61. Shema rotacijske peći za spaljivanje otpada.⁴

Temperature materijala i plinova u cementnoj peći suhog postupka s ciklonskim izmjenjivačem topline, kakve su sve peći u hrvatskoj cementnoj industriji, prikazuje tablica 8. Usporedno su prikazane i karakteristike spalionica otpada.

Tablica 8 - Pregled temperatura u cementnim pećima i spalionicama otpada

Parametar	Cementna peć	Spalionica opasnog otpada
Najviša temperatura plamena	> 2200 °C	> 1500 °C
Najviša temperatura materijala	1400-1500 °C	> 1400 °C
Zadržavanje plinova > 1100 °C	6-10 sekundi	0-3 sekunde
zadržavanje materijala > 1100 °C	20-30 minuta	2-20 minuta
Oksidacijska atmosfera	Da	Da
Turbulencija Reynolds-ov broj	> 100 000	> 100 000

Energijsko vrednovanje otpada kod spaljivanja

Energijsko vrednovanje otpada započinje u kotlu koji kemijsku energiju otpada pretvara u iskoristivu toplinu. Kotao u pravilu obuhvaća i roštilj i ložište, a u cijevnom se dijelu kotla hlade vrući dimni plinovi iz ložišta temperaturom od 1000-1200 °C te se tako proizvodi topla voda ili vodena para. Hlađenjem dimnih plinova dobiva se energija, a osim toga neophodno je njihovo hlađenje kako bi se mogli uvesti u uređaj za pročišćavanje, a temperatura plinova mora biti niža od 350 °C. Osobitost kotlova za otpad su njegove velike dimenzije, zbog velike količine dimnih plinova koji nastaju pri izgaranju otpada. Za dobro energetsko vrednovanje otpada, izuzetno je važna izvedba kotla kao i siguran i dugotrajan rada kotla, o kojem ovisi uspješan rad cijelog postrojenja, zbog pojačanog djelovanja niza različitih korozivskih mehanizama. Kod kotlova za



otpad prisutno je sinergističko djelovanje erozije i korozije. Erozijsko djelovanje ovisi o brzini, čvrstoći, veličini zrna i o količini letećeg pepela. Osiguravanjem redovitog čišćenja vanjskih površina kotlova sprečava se djelovanje korozije i produljuje se vijek trajanja kotla. Kotlovi za otpad izvode se u dvije osnovne izvedbe, kao okomiti i kao vodoravni kotlovi. Kod ovih kotlova primjenjuju se svi propisi koji vrijede za uobičajena klasična goriva. Siguran i trajan pogon energane na otpad ostvaruje se uz proizvodnju pare temperature od oko 400 °C i tlakom od 4,0 do 4,4 MPa. Proizvodnja pare s nižim parametrima nije energetska opravdana, a s druge strane pri višim temperaturama pare povećava se korozija. Spaljivanjem otpada moguće je podmiriti čak trećinu potreba za ogrjevnom toplinom. Odlaganjem komunalnog otpada, a ne spaljivanjem, bespovratno se gubi, uz vrlo veliki rizik za okoliš, ogrjevna toplina kojom se koriste kućanstva.

Kod pripreme svakog projekta toplinske obrade s izgaranjem otpada posebno je važno što je moguće točnije utvrditi količinu i sastav otpada te njegovu energetska vrijednost.

Prednosti energetskog oporavka:

- Spaljivanjem se otpad se sterilizira što zapravo znači da se kontrolirano detoksificira
- Sav sadržaj ugljika spaljivanjem prelazi u CO₂ dok se na odlagalištu pod normalnim uvjetima stvara i emitira metan
- U spalionicama se kontrolira emisija dioksina u zrak i ona je smanjena do gotovo beznačajne razine
- Anorganske se komponente mineraliziraju u inertne i neutralne mješavine
- Spalionice otpada mogu se promatrati kao elektrane koje kao gorivo koriste obnovljive organske izvore poput papira, kućnog otpada, tekstila
- Općenito, smatra se da je postupak spaljivanja ekonomičan ako se postrojenje za spaljivanje nalazi u području s 80 000 do 200 000 stanovnika

Prema podacima iz pripreme dokumentacije za TE-TO na otpad grada Zagreb, mogu se procijeniti ovi efekti proizvodnje energije u kogeneraciji s električne i toplinske energije:

■ godišnja proizvodnja otpada	286,0 kg/stanovniku
■ donja ogrjevna vrijednost otpada	7,3 MJ/kg
■ specifična proizvodnja pare na izlazu iz kotla za komunalni otpad (4 MPa, 400 °C)	2,3 kg pare/kg otpada
■ proizvodnja električne energije	0,15 MWh/t
■ pare odnosno 345 kWh / kućanstvu	345,0 kWh/t otpada
■ proizvodnja toplinske energije (ukupni stupanj iskorištenja 76%)	4,3 MJ/kg otpada

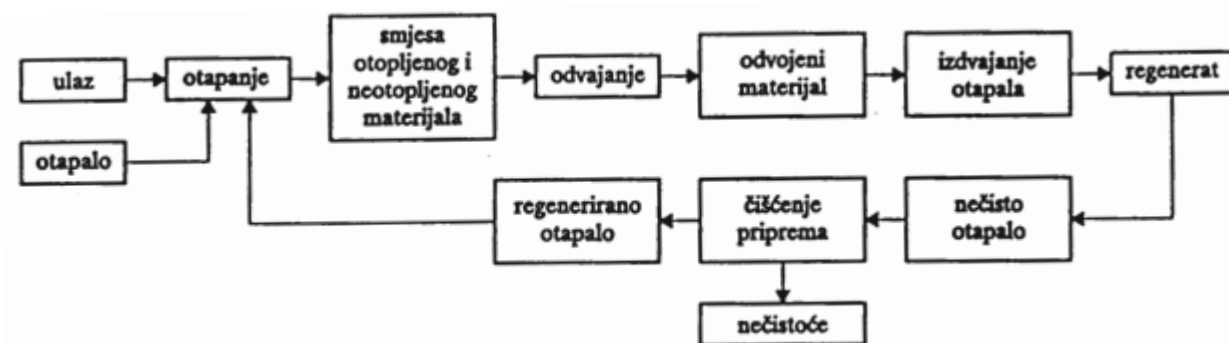
7.2.4. Oporavak u otopini

Pod otopinskim oporavkom podrazumijeva se razdvajanje miješanog otpada u otapalu bez razgradnje pojedinih sastojaka. Pri tome treba obratiti pozornost na povrat otapala, odnosno na dobivanje otapala iz uporabljene otopine. U usporedbi s taljevinskim oporavkom otopinskim oporavkom se postiže visoka razina kvalitete regenerata. Postoji mogućnost primjene dobivenih regenerata kod alternativnih postupaka prerade (npr. pravljenje pređe za vlakna). Nedostaci otopinskog postupka su veliki troškovi investicija u sam postupak. Postoje dvije mogućnosti vođenja postupka:

- Stimulativna otapala: upotrijebljeni polimerni otpad se dovede u otapalo i odvajanje se postiže postupno. Prednost ovog postupka je istodobno otapanje više polimera u tijeku jednog ciklusa, a nedostaci su slab učinak odvajanja, osjetljivost sustava na nečistoće, visoki troškovi pri izradi sirovina.
- Selektivna otapala: u određenom otapalu izdvaja se iz mješavine pojedinačno izabrani polimerni otpad i na taj način se obavlja odvajanje. Prednosti ovog postupka su: visoki učinak odjeljivanja željenog polimernog materijala (njegova visoka kvaliteta), jednostavno dobivanje sirovine i manja osjetljivost sustava na nečistoće, a nedostatak je što se u jednom ciklusu može dobiti samo jedan polimerni materijal.



Otopinski oporavak može se prikazati u tri osnovna koraka: otapanje, odvajanje te stupnjevito odvajanje otapala i polimera.



Slika 62. Shema otopinskog oporavka otpadne plastike.⁴

7.2.5. Biorazgradnja plastike

Najvažniji postupci za proizvodnju biorazgradljivih plastičnih materijala su miješanje plastike s punilima koja su podložna razgradnji pod utjecajem mikroorganizama; zatim postupci pri kojima se u polimerne lance kopolimerizacijom ugrađuju se oslabljena mjesta; u polimernu taljevinu dodaju se fotosenzibilizatori koji iniciraju fotolizu plastičnog materijala. Plastika se miješa s punilima (škrob, glukoza), ukopa se u zemlju gdje punilo razgrade mikroorganizmi, a plastika se brzo razgradi u niskomolekulne proizvode. Prilikom miješanja polimera s aditivom, pri odgovarajućoj temperaturi, može doći i do toplinske i do mehaničke razgradnje uz prisustvo kisika. Fotolitička razgradnja plastike uključuje modifikaciju polimernih lanaca, uvođenjem karbonilnih skupina koje apsorbiraju UV-zrake i na taj način iniciraju razgradnju. Dodatak antioksidansa (helata) također utječe na razgradnju polimera uz prisustvo svjetla. Do sada nisu nađeni mikroorganizmi za razgradnju plastike pa ni u odlagalištima na dubinama od 12 m, pri povišenom tlaku i temperaturi (60 - 65 °C) koji povremeno vladaju u odlagalištima. Stručnjaci smatraju da je to dobro jer raspadom polimera nastaju manje molekule koje mogu biti topljive u vodi i ne stvaraju opterećenje okoliša. Odlaganje otpada treba izbjegavati, ali su odlagališta ipak potrebna jer kod svih načina recikliranja otpada ima i ostataka koji se na kraju moraju nekamo odložiti.

7.2.6. Spaljivanje polimernog otpada

Plastični otpad može se spaljivati sam ili pomiješan s drugim otpadom npr. komunalnim otpadom. Spaljivanje je kontrolirano vođen proces izgaranja. Spaljivanje polimernog otpada zajedno s kućnim otpadom obavlja se u specijaliziranim spalionicama komunalnog otpada u tvornicama cementa ili u visokim pećima za proizvodnju željeza. Spalionice komunalnog otpada su specijalizirana moderna postrojenja koja mogu imati različite načine spaljivanja. Tako se razlikuju spaljivanje na roštilju i spaljivanje u vrtložnom sloju. Prva spalionica gradskog komunalnog otpada sagrađena je 1870. godine. u Engleskoj; slične tvornice u drugim europskim zemljama i u SAD-u su djelovale prije kraja 19. stoljeća. U suvremenim spalionicama izgaranje te zračna i vodena ispuštanja su kontrolirana. Spaljivanje se prati mjerenjem ostatka u komori za spaljivanje i također se prati volumen zraka iznad i ispod goruće plohe rešetke. Kako otpad izgara, rešetka se lagano spušta te se kreće naprijed i nazad te prolazi kroz tri zone: sušenje, sagorijevanje, spaljivanje popraćeno pepelom koji se odnosi. Alternativna metoda upotrebljava manju količinu zraka od stehiometrijske količine za izgaranje. Plinoviti produkti idu u drugu



komoru gdje se spaljuju uz prisustvo zraka. Posebno se vodi računa o ispuštanju plinova što je karakteristično za mala postrojenja.

Pri sagorijevanju temperatura se mora kontrolirati da se izbjegnu oštećenja konstrukcijskih materijala te nastajanje nižih koncentracija nus produkata spaljivanja. To se postiže kontrolom količine dodanog zraka, hlađenjem plinovima ili stijenki sa vodom (može i pogonska para) te praćenjem ispusta otpada. Važno je osigurati da je temperatura iznad 750°C i ispod 1000°C koja će omogućiti optimalno izgaranje te spriječiti taljenje i začepljenje rešetke te produljenje trajnosti i otpornosti konstrukcijskih materijala. 1960. godine zabrinjavalo je to da rastući sadržaj plastičnih materijala u otpadu uvelike povećava količinu proizvedene topline te se taljenjem začepljuju rešetke. Istraživanja u SAD-u su pokazala da nema problema ni sa začepljenjem ni sa spaljivanjem kada su u otpadu prisutne različite vrste plastičnih materijala. Spaljivanje miješanog otpada je nepogodno pogotovo ako sadrži klorirane plastične materijale jer se razvija HCl što dovodi do korozije, onečišćenja zraka i stvaranja dioksina.

7.2.7. Odlaganje⁷

Odlaganje otpada, pa tako i polimernog otpada bio je najrašireniji i najstariji način zbrinjavanja otpada, ali najmanje poželjan. Odlaganje polimernog otpada znači ekonomsku, a ne ekološku štetu jer je plastični otpad neutralan i pridonosi stabilnosti odlagališta. Njegova je nerazgradljivost u odlagalištu prednost, a ne nedostatak jer nema emisija plinovitih i kapljevih onečišćenja koje su posljedica biorazgradnje materijala u odlagalištu. Polimerni se materijali biološki ne mogu razgraditi, a o iskustvima nakon dužeg razdoblja (> 100 godina) nema nikakvih podataka. Kako se polimerni otpad zaista ponaša na odlagalištima, ne može se točno reći budući da se polimerni materijali rabe tek oko 70-tak godina. Na temelju iskopavanja ustanovljeno je da polimerni materijali pokazuju vrlo malo promjena i nakon niza godina pa čak i desetljeća. Studija o odlagalištu otpada grada Linza, koja postoji od 1963., pokazuje da se ni najstarija plastika nije raspala, kao ni papir, ako je u odlagalištu relativno suho. Nakon dugogodišnjeg odlaganja na odlagalištima, i to na znatnoj dubini, nisu pronađeni mikroorganizmi raspadanja. Mjesta stvaranja bakterija su najčešće omekšivači i stabilizatori, a ne polimerni materijali. Kako je polimerni otpad voluminozan to ga je moguće znatno smanjiti na volumen samog polimernog materijala pod utjecajem tlaka i visokih temperatura.



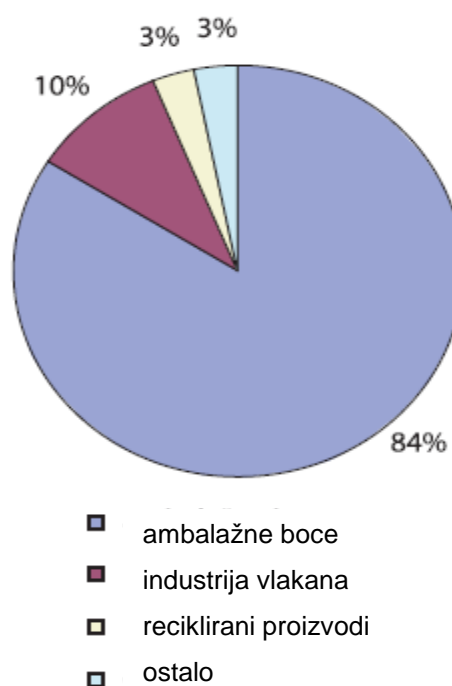
8. RECIKLIRANJE PLASTIKE I GUME

Plastični materijali najmanje su pogodni za komunalno odlaganje (KO) zbog mnogo većeg volumnog udjela u odnosu na maseni udio ostalog KO otpada, zbog svoje biorezistentnosti te zato što predstavljaju vrijednu sirovinu/ materijalna koji se može uspješno materijalno i energetski oporaviti. Danas se u svijetu, čak do 90 %, proizvode sljedeći polimeri: poli(etilen tereftalat) (PET) i polietilen visoke gustoće (HDPE), poli(vinil klorid) (PVC), polietilen niske gustoće (LDPE/LLDPE), polipropilen (PP) i polistiren (PS).

8.1. RECIKLIRANJE POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

Originalni proizvodi od PET-a bila su vlakna, a počela su se proizvoditi 1941. godine. Sredinom 60-ih PET se počeo upotrebljavati za folije za pakiranje hrane, a ranih 70-ih razvila se komercijalna tehnika za puhanje nesimetričnih (biaksijalnih) boca.

Danas su takve boce najznačajniji proizvod iz PETa. Prva PET boca je reciklirana i pretvorena u čep za bocu 1977. godine. Industrija vlakana je otkrila novi izvor materijala te ga je počela upotrebljavati za izradu tekstila, tepiha i drugih proizvoda, a do danas je tehnologija toliko napredovala da se iz PET boce recikliranjem proizvodi nova PET boca (engl. "recycling bottle to bottle"). Svjetska potražnja za PET-om kontinuirano je u porastu zbog sve većeg broja različitih pića. Tijekom 2004. -2011., proizvodnja PETa u svijetu povećala se s 11,3 milijuna tona na oko 18,6 milijuna tona, a zabilježen je prosječni godišnji rast od preko 7%. Tako je u 2012. godini, registrirano 19,8 milijuna tona. U istoj godini, Azija je bila prva u svijetu po proizvodnji PET po ukupnom volumenu, više od 9,5 milijuna tona poliestera. Kina, SAD, Meksiko, Tajvan i Južna Koreja čine pet zemalja koje su najveći svjetski proizvođači PET-a što čini gotovo 55% ukupne proizvodnje; njihov volumen proizvoda je procijenjena na više od 10,7 milijuna tona u 2012. godini. Očekuje se daljni porast proizvodnje PET-a budući da ga potiče tržište s različitim faktorima, kao što su brzo povećanje svjetske populacije, poboljšanje životnih standarda u svijetu, rast potražnje od krajnjih korisnika. Očekuje se da će 2015. globalna proizvodnja PET-a premašiti 24 milijuna tona.



Slika 63. Rspodjela PET sirovine.

Najveći krajnji korisnik PETa s više od 60% godišnjeg volumena proizvodnje je industrija vlakana za dobivanje poliesterskih vlakana u 2012. U istoj toj godini, Azija i Pacifik bio najveći izvoznici PET-a na svijetu dok je Europa najveći uvoznik PET-a.

PET ambalaža se upotrebljava za izradu ambalažnih boca za gazirana, negazirana i alkoholna pića, vodu, jestivo ulje, kućne deterdžente, a ima i drugu primjenu u pakiranju hrane i neprehrambenih proizvoda. Čvrstoća PET-a doprinijela je velikom uspjehu PET ambalaže, PET boca s gaziranim pićem može izdržati unutarnji tlak čak do 6 bara, a ujedno takav visoki tlak ne može deformirati bocu ili prouzročiti eksploziju. To je zbog poravnavanja makromolekula koje se odvija tijekom procesa prerade sirovine te procesa puhanja i modeliranja, a uz to, PET ambalaža je izuzetno lagana, prozirna i otporna. Druga prednost je što fizikalne karakteristike PET-a dozvoljavaju veliku slobodu u dizajnu zbog čvrstoće PET-a, izrazito mala masa, prozirnost i otpornost na visoke tlakove, nesalomljivost, samo su neki od razloga što je taj materijal

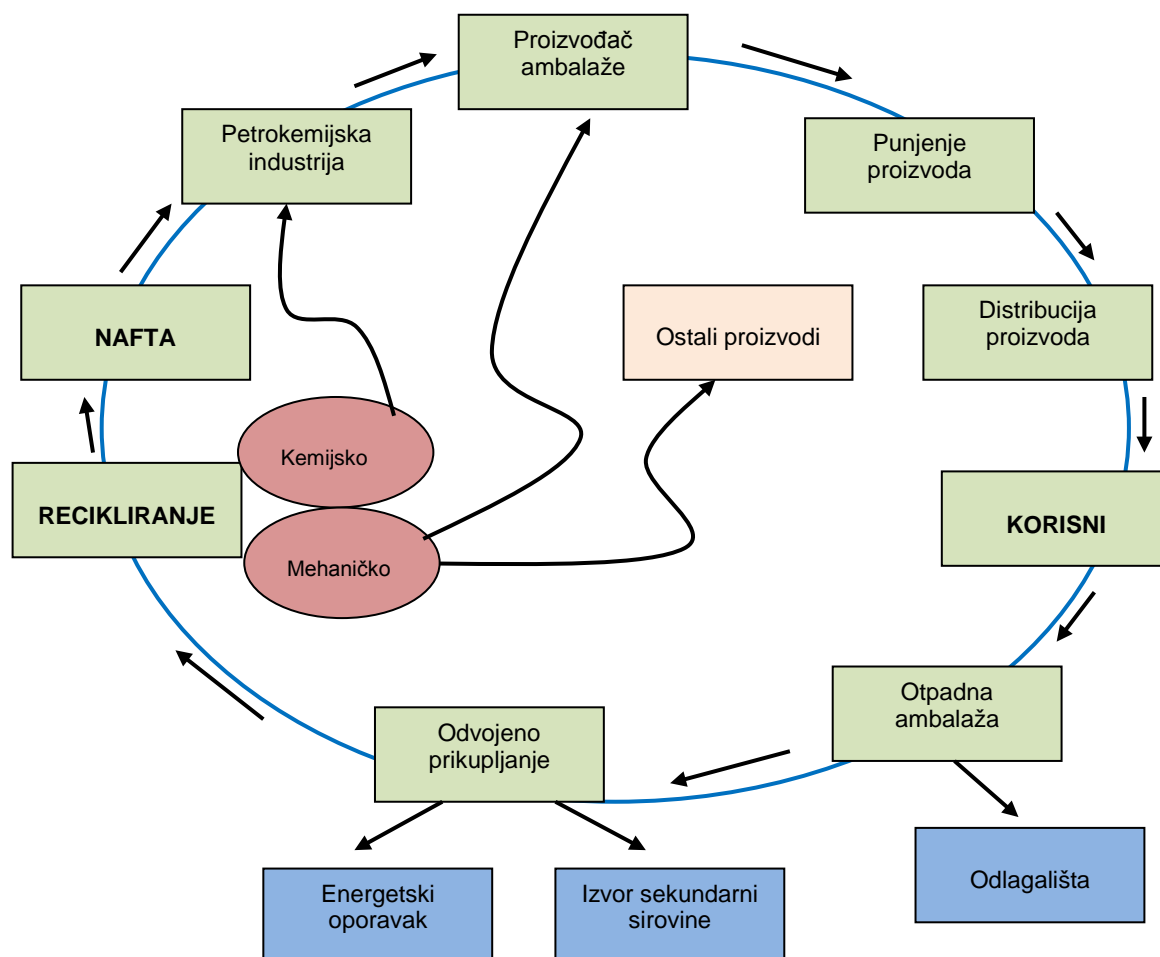


posljednjih godina sve više u upotrebi. Tako, jedna PET boca od 1,5 l ima masu samo 35 g, odnosno 20.000 boca čini masu od jedne tone. Ukoliko bi se ukinula PET ambalaža, masa materijala za pakiranje porasla bi oko 300%, a volumen otpada za oko 150%, a potrošnja energije u industriji oko 100%. Druga ekološka strana PET ambalaže je što se u potpunosti može reciklirati.

Kruženje PET ambalaže

Označavanje plastičnih boca i zahtjevi za recikliranjem

U procesu razdvajanja, identifikacija PET ambalaže od velike je važnosti. Iako se danas sistemi sortiranja sve više i više oslanjaju na prepoznavanje X-zrakama, ručno razdvajanje je osnovni način sortiranja u početnoj fazi. Da bi se osigurala kvaliteta krajnjeg produkta, ulazni materijal mora posjedovati kvalitetu vrlo visoke čistoće. Zahvaljujući mnogim kvalitetama, među kojima je neslomljivost, niska masa i mogućnost recikliranja, PET je vrlo cijenjen među potrošačima. Da bi se prikazala priroda ponovne upotrebe PET-a, Američko udruženje plastične industrije (American Society of Plastics Industry) razvilo je dizajn koji je do danas postao standard: tri strelice koje love jedna drugu). Ovaj simbol, udružen zajedno s brojčanim sistemom koji identificira prirodu materijala, omogućuje točnu identifikaciju PET-a.



Slika 64. Kružni tok proizvodnje PET-a i recikliranja.

Europski parlament vjeruje da bi označavanje ambalaže pomoglo sudjelovanju potrošača u selektivnom sakupljanju otpadne ambalaže, pa je zbog toga poželjno da je označavanje povezano sa sustavom identifikacije materijala. Trenutno ne postoji europska legislativa za



označavanje, iako se sve više javljaju indicije za njegovo donošenje. Trenutni sustav označavanja materijala za pakiranje napravljen je na dobrovoljnoj osnovi, i upotrebljava preporučene oznake koje su u skladu s mišljenjem europskog parlamenta (97/129/EC). Asocijacije za pakiranje podržavaju ovaj sustav. Pri dizajniranju potrebno je voditi računa o izboru materijala, tinte i povezivala (ljepila), kako bi imali maksimalnu mogućnost recikliranja. Odabrani simboli moraju biti jasno prikazani na naljepnici, ili utisnuti u bocu. Kada se dizajnira plastična boca s pretpostavkom recikliranja, potrebno je omogućiti lako odvajanje za industriju recikliranja. Glavne tehnike recikliranja zahtijevaju dobro razdvojive proizvode, jasno označene te polimere čija kombinacija neće šteti daljnjem procesu recikliranja. Postoje neke kombinacije koje je najbolje izbjegavati PET+PVC, izbjegavati PVC naljepnice na PET bocama ili PVC čepove i obrnuto, obojene čepove na PET bocama termalne i metalne zatvarače. Boja boce utječe na ekonomski aspekt recikliranja i tržišne vrijednosti reciklata. Minimalizacija sadržaja boje boce obično povećava vrijednost recikliranog materijala. Naljepnice, tinta i ljepilo upotrijebljeno na pakiranju također utječe na recikliranje, a materijali koji su topljivi u vodi kao što je papir ili slično se preporučuju. Dodaci ljepila, otopina ljepila, tinte s teškim metalima ili direktno tiskanje na bocu potrebno je izbjegavati. Pri dizajniranju potrebno je voditi računa o tome da se reciklirana plastika tretirana suvremenom tehnologijom sve više ponovno upotrebljava u industriji hrane.

Razdvajanje, sakupljene PET ambalaže

Da bi se PET ambalaža efikasno sakupila, neophodno je organizirati sustav sakupljanja za određeno područje. Među najčešće spadaju: sustav sakupljanja po kućanstvima (kerbside collection), sustav kontejnera na određenim lokacijama (drop-off locations), sustav pologa. Preduvjeti za uspješno sakupljanje upotrijebljene ambalaže su: osiguravanje mogućnosti odvojenog sakupljanja, adekvatno označavanje ambalaže te edukacija po trošača. Sakupljene boce se prvo sortiraju prema vrsti materijala (PET, HDPE, PVC), nakon toga se baliraju radi smanjenja volumena te da bi se osigurao jeftin transport i na kraju da se prodaju tvornici za recikliranje. Boce sakupljene prema sistemu kontejnera sortiraju se kod proizvođača, a može se odvijati ručno ili sofisticiranim RVM's. Boce koje se sakupe sistemom odlaganja u kontejnere preuzimaju lokalni centri za razdvajanje gdje se boce ručno prenose na liniju za razdvajanje upotrebom jednostavnih metoda za identifikaciju materijala. Istraživanja u UK ukazuju na to da se ručno razdvajanje odnosi na 100 kg/osoba/ sat, a uz ispravan trening i sustav kontrole, moguće je proizvesti vrlo kvalitetan izlazni proizvod. Danas je visoka tehnologija X-zraka i infracrvenih senzora povezanih sa sustavom za izbacivanje u velikom porastu, a koristi se da bi se ubrzalo razdvajanje i smanjili troškovi. Neovisna istraživanja u SAD-u (EPA), kažu da automatski sustav može smanjiti 25% troškova. Automatsko razdvajanje boca trenutno se upotrebljava u Francuskoj, Njemačkoj, UK, Italiji i Švicarskoj, a kapacitet im je preko 1t /sat. Nakon sortiranja, boce se prešaju u bale, reducirajući volumen i do 10%.

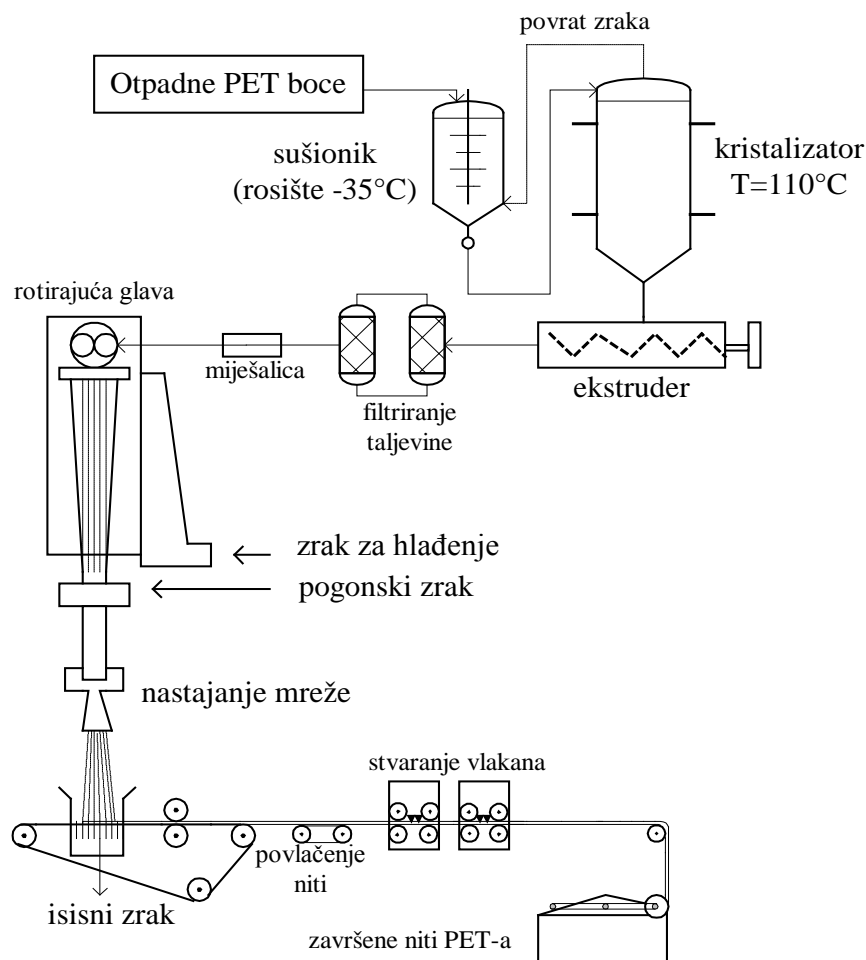
Recikliranje PET-a

Uspješno recikliranje PET-a jedan je od faktora koji utječe na povećanje njegove povećane primjene. Upotrijebljene PET boce skupljaju se u postrojenjima za recikliranje, potom se podvrgavaju pranju vodom te otapalima da bi se uklonio papir, ljepilo i ostale nečistoće. Kritični stupanj poslije pranja je sušenje jer PET mora biti osušen tako da ostane manje od 20 ppm vode jer eventualno preostala vlaga uzrokuje hidrolitsku degradaciju tijekom visokotemperaturnih operacija poput ekstruzije i toplinskog oblikovanja. Nakon sušenja formiraju se mali komadići polimera. Da bi se reciklirani PET mogao upotrebljavati za visoko vrijednu primjenu, mora zadovoljavati sljedeće uvjete:

- komadići PET-a moraju biti bezbojni
- količine onečišćenja poput poli(vinil klorida), papira te ljepila moraju biti minimalna
- intrinzična viskoznost (ili molekulska masa) mora se održavati približno izvornim vrijednostima (čistog polimernog materijala).



Mehaničko recikliranje se provodi izravno s osušenim komadićima PET-a prevodeći ih u granule postupkom ekstruzije u taljevini. Smanjenje molekulske mase, do koje dolazi zbog visokih temperatura pri kojima se provodi postupak, posebice se očitava u smanjenju intrinzične viskoznosti koja iznosi 0.68 do 0.72 dok je kod čistog PET-a ta vrijednost 0.80. U odnosu na postupke kemijskog recikliranja, mehaničko recikliranje je relativno jednostavno, zahtijeva niske investicije jer se koriste ista postrojenja kao pri proizvodnji PET-a te ima neznatan utjecaj na okoliš. Shema mehaničkog recikliranja PET-a kojim se dobivaju vlakna dana je na slici 65.



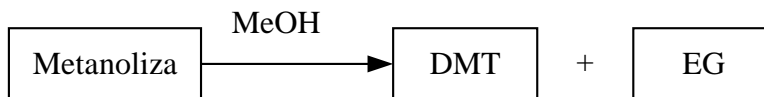
Slika 65. Shema postrojenja za dobivanje PET tkanine.⁶

Glavni nedostaci ovog postupka su navedeno smanjenje molekulske mase, odnosno intrinzične viskoznosti zbog toplinske i hidrolitičke degradacije, gubitak prozirnosti polimera, odnosno žutoća novonastalog recikliranog polimernog materijala te smanjenje mogućnosti ispisa i bojenja novonastalog materijala. Mehaničko recikliranje se provodi i dobivanjem vlakana, iz koje se dobivaju PET tkanine. Slika 6 prikazuje postrojenje za nastajanje PET tkanine iz otpadnih boca. Boce se prvo suše, zatim kristaliziraju te ekstrudiraju. Taljevinu iz ekstrudera je potrebno filtrirati te nastaje mreža od PET niti koja se koristi za filtre, absorbente, opremu za sport i kampiranje te u posljednje vrijeme za punjenje automobilskih sjedala umjesto uobičajenih poliuretanskih pjena. Recikliranje se može provoditi i **laminiranjem**, odnosno umetanjem sloja otpadnog PET-a između slojeva čistog poli(etilen tereftalata) što je osobito pogodno ako se takav materijal koristi za pakiranje u prehrambenoj industriji jer se slojevi međusobno ne miješaju.



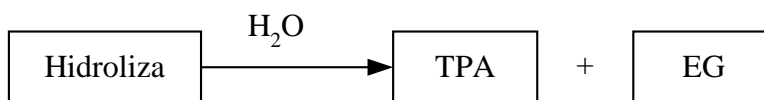
Kemijsko recikliranje¹³ PET-a se najčešće naziva kemolizom, a u pravilu razlikujemo tri procesa kemijskog recikliranja i to su hidroliza, metanoliza i glikoliza. Dolazi do potpune depolimerizacije PET-a i nastajanja tereftalne kiseline (TPA) i etilen-glikola (EG) ili djelomične depolimerizacije do oligomera.

1) Metanoliza



PET se postupkom metanolize pretvara u dimetil-tereftalat (DMT) i etilen glikol (EG) uz pomoć metanola. Metanoliza je tehnički napredniji postupak od hidrolize. Međutim, pojava kristaliničnosti komplicira sam postupak pa je neophodan destilacijski postupak pri visokim temperaturama da bi se dobio DMT. Nedostatak postupka su jako skupo ulaganje i visoki troškovi rada postrojenja. Postojeća postrojenja na industrijskom nivou iz tog razloga imaju tendenciju zatvaranja.

2) Hidroliza

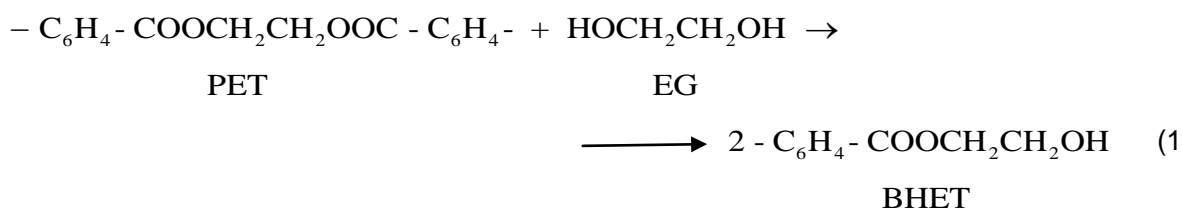


Procesom se koristi voda za razlaganje PET-a na tereftalnu kiselinu (TPA) i EG u prisustvu kiseline ili lužine kao katalizatora. Da bi se hidroliza PET-a provela u razumnom vremenu, za odvijanje reakcije neophodni su drastični uvjeti: visoki tlakovi i temperature. Nedostatak postupka je nastajanje velike količine soli koje je potrebno sanirati kao otpad, a njihovo odlaganje je skupo. Konačni produkti su TPA i EG.

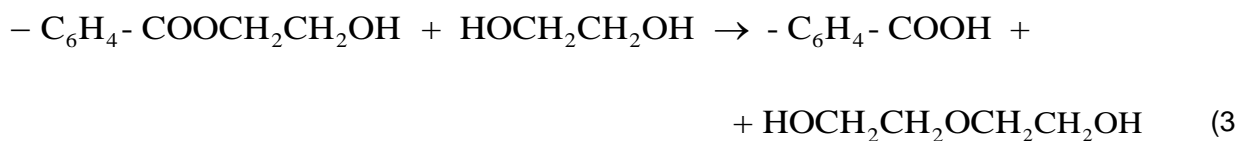
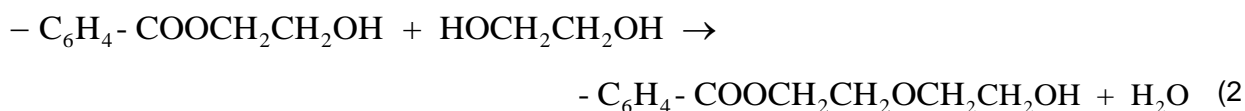
3) Glikoliza



Glikoliza PET-a je prvi put opisana u patentu 1965. godine, a najčešće se provodi pod sniženim tlakom te na temperaturama od 180 do 220 °C u inertnoj atmosferi dušika da bi se izbjegla oksidacija poliolnih produkata, s kontroliranom sirovinom visoke kvalitete. Glavna reakcija depolimerizacije etilen-glikolom je dobivanje bis(2-hidroksietil)tereftalata (BHET), prema donjoj jednažbi :

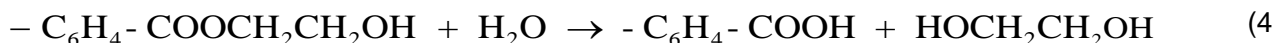


U procesu glikolize PET je otopljen u etilen-glikolu ili nekom drugom visokomolekulskom glikolu i pretvara se u BHET i poliesterske poliole (APP). Poliesterski poliole su važne sirovine za mnoge kemijske reakcije. U usporedbi sa ostalim postupcima, glikoliza ima značajno manju cijenu jer za postupak nisu potrebni ekstremni reakcijski uvjeti. Prednost glikolize u odnosu na metanolizu je u tome da glikoli imaju znatno više vrelište u odnosu na metanol pa se PET u njima lakše otapa. Druga prednost je relativno visoki sadržaj energije krajnjih produkata koji se kasnije vraćaju u proces za novi proizvod. Mogu se pojaviti još neke sporedne reakcije esterifikacije pa može doći i do nastajanja vode, jednažba 2, ili dietilen-glikola (DEG), jednažba 3, pri čemu nastaju DEG ili karbonilne krajnje skupine:

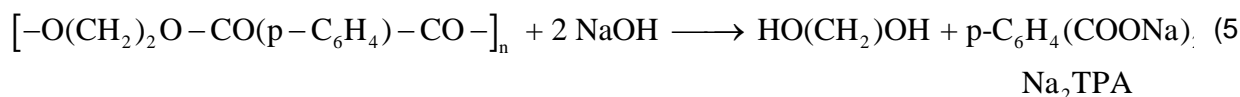


DEG

Druga važna sporedna reakcija je hidroliza zbog nastale ili već prisutne vode, jednadžba 4:



Krajnje karboksilne skupine obično se kasnije esterificiraju viškom glikola. Intenzitet degradacije se povećava dodatkom alkalnih tvari, poput natrijevog hidroksida, jednadžba 5, pri čemu nastaje natrijev tereftalat, Na₂TPA¹⁸:



Glikolizu kao komercijalni postupak recikliranja koristi tvrtka Shell za dobivanje BHET-a koji se koristi kao polazna sirovina za PET s 25%-tnim udjelom recikliranog polimernog materijala. Materijal je nazvan RePete™ i koristi se za proizvodnju kontejnera te za različita pakiranja. Prednosti glikolize su što se može lako integrirati u postojeća postrojenja za konvencionalnu proizvodnju PET-a; nastali BHET se može miješati sa čistim, ali rizik od onečišćenja je velik pa je neophodan krajnji oprez i kontrola da bi se osigurala kvaliteta oporavljenog BHET-a. Posljednja istraživanja glikolize usmjerena su na dobivanje intermedijara koji se mogu upotrebljavati za nezasićene poliestere i poliuretane. Nakon depolimerizacije, monomeri i/ili oligomeri se vraćaju u proces ili se pročišćavaju vakuum destilacijom, i ponovno repolimeriziraju sa EG da bi se dobio čisti PET. Danas se u velikoj mjeri istražuje depolimerizacija PET-a zbog njegove sve veće primjene. Postupak depolimerizacije, tj. recikliranja polimera, pa tako i PET-a mora biti ekonomski isplativ. To znači da se proces recikliranja mora što je moguće više ubrzati što podrazumijeva smanjenje cijene procesa te se zbog toga navedene reakcije depolimerizacije kataliziraju različitim metalnim solima, a zasad se zinkov acetat pokazao kao najprikladnijim. Glikoliza se pokazala najboljim procesom pri usporedbi u ekonomskom, tehnološkom i ekološkom smislu. Poliesterski polioli koji nastaju tijekom glikolize se uglavnom koriste za proizvodnju krutih materijala, kao što su krute PUR i PIR pjene, međutim koristi se i za elastične pjene, ljepila i prevlake (premaže). Izbor metode za recikliranje ovisi o kvaliteti dostupne sirovine i o tome za koju će se namjenu koristiti reciklirani materijal.



8.2. Recikliranje polietilena

Poliolefini čine najveći udio u komunalnom otpadu, primjerice više od 60% kućnog otpada u Njemačkoj čine poliolefini. Taj dio HDPE ambalažnog komunalnog otpada sastoji se uglavnom od boca polietilena visoke gustoće (HDPE) i filmova polietilena niske gustoće (LDPE).





Recikliranje HDPE boca

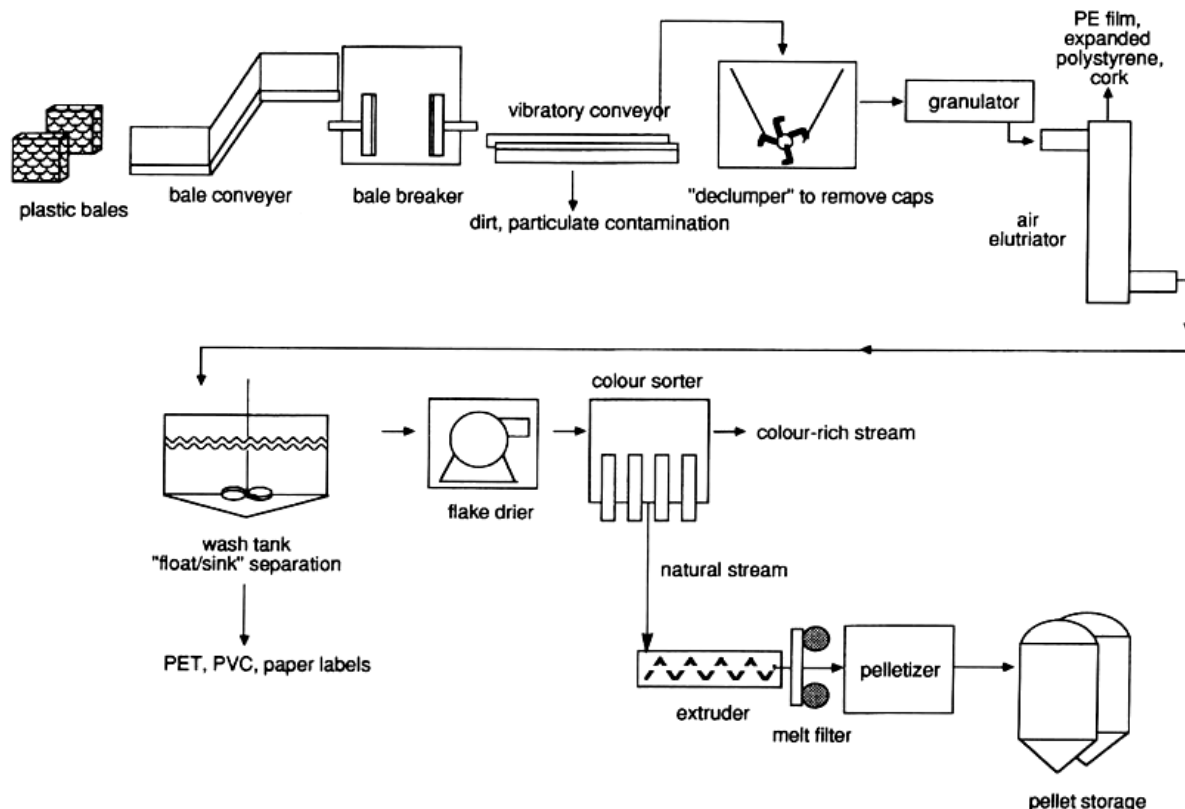
Najčešće se recikliraju HDPE boce koje se upotrebljavaju za mlijeko i sokove. Boce za šampone i deterdžente napravljene od HDPE kopolimera također se sakupljaju i recikliraju u velikim količinama. Raniji pokušaji recikliranja polietilena (PE) temeljili su se na korištenju nerazvrstane iskorištene plastike koja se većim dijelom sastojala od polietilena. U prvoj polovici 90-tih recikliranje HDPE boca od mlijeka napredovalo je do tehnološko naprednih reciklažnih postrojenja koja kontroliraju i pažljivo razdvajaju sirovinu te raspolažu sa raznovrsnom reciklažnom opremom. HDPE boce od mlijeka i sokova najveći su izvor plastike za recikliranje. Reciklirani HDPE dobiven od boca za mlijeko i sokove vrlo je tražen zato što je bezbojan i pruža najveću mogućnost ponovnog recikliranja. U SAD-u i Australiji većina boca za vodu, mlijeko i sok napravljena je od HDPE-a, a u Europi on se najviše koristi u izradi boca za šampone i deterdžente.

Proces recikliranja HDPE boca

Iskorištene boce mlijeka obično dolaze u reciklažno postrojenje kao zbijeni paketi nakon što su razdvojene od većine materijala koji ne sadrže polietilen (PET, vinil i sl.). Po dolasku u reciklažna postrojenja većina boca još ima čepove, obzirom da čepovi čine otprilike 10% ukupne težine boce smatra se da se mogu reciklirati. Boce također sadrže oko 5% zaostalog mlijeka koje se može ukloniti pranjem. Proces recikliranja HDPE boca uglavnom se vrši prema donjoj shemi na slici. Uobičajeno je da se paketi lome, zatim mrve i ispiru kako bi se uklonila nečistoća. Dobivena sirovina se suši i miješa u ekstruderu. Boja recikliranog HDPE-a je obično maslinasto zelena, a ta je boja posljedica nerazdvajanja čepova u reciklažnom toku. Čepovi boca su također od HDPE-a te se zato teško razdvajaju. Ručno odvajanje čepova je naporna procedura, ali automatsko odstranjivanje čepova je moguće i u zadnje vrijeme provodi se vrlo je učinkovito, kroz uređaje za razdvajanje po boji i sl.. Reciklažno postrojenje u Chicagu se može vidjeti kao model reciklažnog postrojenja za upotrijebljene plastične boce. U postrojenju dolazi do procesa miješanja plastičnih boca koje se sastoje od HDPE-a, PET-a i PVC-a. Boce se razvrstavaju magnetskim separacijskim procesom (MSP). MSP sistem skenira svaku bocu koristeći tri vrste senzora (infracrveni, rendgenski i boja).

Proces razdvaja pakete izmiješane plastike te ih razvrstava u 4 kategorije:

-  bezbojne HDPE boce
-  obojene HDPE boce
-  neobojeni i zeleni PET
-  neobojeni PVC



Slika 66. Shema procesa za recikliranje HDPE boca.⁶

Svojstva recikliranog HDPE-a

Prednosti recikliranog HDPE-a dobivenog od boca mlijeka ili soka su:

1. njihova visoka prepoznatljivost (jednostavno razdvajanje) i velika dostupnost
2. reciklirani HDPE ima jednak MFR i gustoću bez obzira na broj ponovnih postupaka recikliranja.
3. recikliranje HDPE boca od mlijeka daju neobojenu sirovinu.

Značajno je istaknuti da reciklirani HDPE (reciklat) ima gotovo jednaka reološka svojstva kao i čisti /ne procesuirani HDPE polimer što ukazuje na činjenicu da tijekom recikliranja ne dolazi do značajnije degradacije polimera budući da postupak recikliranja se ne provodi na osjetnoj povišenim temperaturama.

Primjena recikliranog HDPE-a

Reciklirani HDPE koji se dobije iz upotrijebljenih boca za mlijeko koristi se za izradu boca za motorna ulja, vrećice, cijevi za odvod, držače opranog suđa, palete, vrećice za smeće, kante za smeće i sl.



Bočice dobivene puhanjem

Glavna primjena recikliranog HDPE-a je proizvodnja bočica za kućnu uporabu i industrijske kemikalije, a koje se dobivaju mehaničkim recikliranjem, tj. puhanjem HDPE-a. Bočice se koriste za: šampone, deterdžente, tekući sapun i dr. Tvrtka P&G u SAD-u su prvi koji su predstavili 100% reciklirane HDPE boce za njihovu liniju Ultra Downy omekšivača. Većina HDPE boca za deterdžente sadrži reciklirani HDPE kao srednji sloj između dva sloja čistog





polietilena. U stvari boce deterdženta za koje se tvrdi da su od recikliranog HDPE-a sadrže PCR u ovom tipu «sendvič» konstrukcije. Vanjski i unutarnji sloj su od čistog polimera koji je obojan i izdržljiv. Boce za motorna ulja su idealne za izradu od recikliranog HDPE-a zato što su obično sive ili crne, traže niski ESCR i stupanj čistoće.

Sanduk za boce

Često se HDPE koristi u izradi sanduka za boce, ali on treba visoku protočnost za lakše injektiranje u kalup stoga, reciklirani se HDPE miješa s određenim udjelom LLDPE-a. U Europi postoji program prema kojem pivovare daju stare sanduke kako bi se oni ponovo reciklirali i preradili u nove.

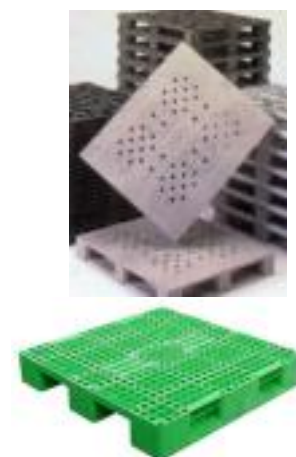


Kajaci

Kajaci se danas proizvode od 100% recikliranog HDPE-a dobivenog iz boca za detergente. Toplinski se oblikuju od tri dijela koji se zovu gornja i donja polovica te sjedeći dio. Mogu se izrađivati i iz iskorištenih HDPE boca tako da ih stavljamo u rotirajuće kalupe koji su smješteni u pećima.

Paleta

Paleta napravljene iz recikliranog HDPE-a krute su i čvrste. «Remplanov» proces (Njemačka) jedinstven je i patentiran sistem za prevođenje kontaminiranog i nerazvrstanog plastičnog (uglavnom poliolefinskog) otpada direktno u injektirajuće kalupe iz kojih se dobivaju velike plastične palete kojima je debljina stijenke 4-7 mm.



Vrećice za nošenje namirnica

Vrećice za namirnice mogu se reciklirati, a prednost izrade vrećica sa recikliranim HDPE-om je u tome što kupci vole takve proizvode koji su jeftini, ali čvrsti, debljina im je oko 15-18 μm . Nedostatak im je što su iznimno lagane, imaju široku primjenu, često su kontaminirane pa ih je relativno teško prikupljati i razdvajati. Lako se šire u prirodu, a kanalizacijskim sustavom u velikoj mjeri dospijevaju u mora.

Strukturna primjena HDPE-a

Profili dobiveni iz recikliranog HDPE-a imaju sve veću primjenu u krovnim nosačima, cestovnim nosačima, kolima za spavanje (vlakovi) i na sličnim mjestima jer sve više zamjenjuju drvene i betonske materijale. Reciklirani HDPE idealan je za izradu materijala debljeg presjeka pa se u te svrhe koristi u velikim količinama. No, nemodificirani polimer nije baš prikladan za velika opterećenja zbog visoke tečljivosti, niske krutosti te mogućnosti temperaturne deformacije već pri slabom zagrijavanju. Npr. plastična građa je otprilike četiri puta elastičnija od drvene. Ova ograničenja mogu biti savladana dodatkom ojačavala, npr. drvenih vlakana. Drvena vlakna su čvrsta, lagana, nepropusna i jeftina pa su izvrsna kao ojačavala za HDPE.



Problemi onečišćenja kod HDPE-a

Onečišćenje recikliranog HDPE-a može potjecati od mnogo izvora. Potencijalni problemi mogu se pojaviti u različitim periodima životnog ciklusa proizvoda: tijekom upotrebe; tijekom prikupljanja; tijekom recikliranja. U spremnicima za sakupljanje plastičnih boca (PET i HDPE) nalazi se čak 15-20% stranih tijela, ljudi u te kontejnere često bacaju i vrtni otpad i sl.

Pročišćavanje recikliranog HDPE-a

Reciklirani HDPE iz kojeg se pušu bočice mora biti očišćen od različitih onečišćenja jer ona mogu uzrokovati napukline prilikom puhanja. Kruta onečišćenja se mogu ukloniti tijekom procesa taljenja. Hrapav filter može ukloniti velik dio čvrstog onečišćenja. Tijekom pranja HDPE pahulje ujedno se provodi razdvajanje i pročišćavanje pahulja u vodenoj suspenziji, na taj se način uklanjaju papirnate etikete. Pročišćavanje HDPE boca, plastičnih sanduka i sl. relativno je jednostavno i djelotvorno jer se ti proizvodi mogu lako i jednostavno granulirati i sušiti.

Recikliranje LDPE-a

Recikliranje LDPE-a je jako rasprostranjeno no, ne u jednakoj mjeri kao recikliranje HDPE-a. Većina LDPE-a koji se reciklira dolazi od industrijskog otpada, a samo manji dio od iskorištenog potrošačkog otpada.

Problemi onečišćenja kod LDPE-a

Recikliranje LDPE folija stalno se istražuje pa je tako dosadašnja uobičajena praksa spaljivanja folija sve više ekološki neprihvatljiva. Onečišćenja folija čine njihovo recikliranje posebno velikim izazovom. Na primjer, onečišćenja zemljom mogu činiti i do 30-40%, folije mogu dalje biti onečišćene drugim polimerima, bojama, ljepilima.

Važne činjenice koje treba uzeti u obzir prilikom recikliranja poliolefina

1. Izbjegavati nemješljive polimere prilikom proizvodnje (npr. za HDPE boce koristiti HDPE čepove umjesto onih od PVC-a ili PP-a)
2. Tintu za tiskanje koja sadrži u sebi teške metale treba izbjegavati (na deklaracijama)
3. Proizvod treba označavati tako da se tiska direktno na njega
4. Nanošenje zaštitnih lakova treba izbjegavati ili smanjiti na najmanju moguću mjeru (lakovi sadrže druge polimere koje nije jednostavno razdvojiti)
5. Folija koja ide oko boca treba biti od LDPE-a, a ne PVC-a, PET-a ili papira
6. Ako je nužno na boce stavljati papirnate oznake, onda ih treba lijepiti vodotopljivim ljepilom koje se lako uklanja pranjem (ne vodotopljiva ljepila obično se uklanjaju pranjem u alkalnoj otopini)
7. Ekološki je prihvatljivije koristiti prirodno obojenu plastiku, nego onu koja je obojena



8.3. Recikliranje gume ⁶

Pravilnikom o načinu postupanja s otpadnim gumama propisuje se gospodarenje otpadnim gumama (sakupljanje, skladištenje, uporaba i osiguranje sredstava za njihovo zbrinjavanje) te način vođenja podataka o gospodarenju otpadnim gumama. Otpadna guma je svaka vrsta otpadne gume koju posjednik radi oštećenja, istrošenosti ili drugih uzroka ne može upotrebljavati te ju odbacuje ili namjerava odbaciti. Otpadne gume čine otpadne gume osobnih automobila, autobusa, teretnih automobila, kombiniranih automobila, mopeda, motocikala, radnih strojeva, radnih vozila i traktora, zrakoplova i drugih letjelica. Odbačene otpadne gume ako se ne zbrinu ujedno predstavljaju i opasni otpad.

Prikupljanje otpadnih guma

Gospodarenje otpadnim gumama predviđa da ovlašteni sakupljači za određeno područje (županija i šire) od posjednika otpadnih guma (vulkanizeri, veliki prijevoznici, radionice i sl.) preuzimaju otpadne gume i prevoze ih do svog privremenog skladišta uređenog za skladištenje, razvrstavanje i utovar. Koncesionar preuzima otpadne gume od ovlaštenog sakupljača i odvozi ih u postrojenje za reciklažu, energetske upotrebu i oporavak. Oporaba otpadnih guma uključuje preuzimanje i prijevoz otpadnih guma od sakupljača, razvrstavanje i skladištenje prije prerade, pripremu otpadnih guma za preradu i preradu otpadnih guma.



Kako u Republici Hrvatskoj nema proizvodnje guma, potrebe za novim gumama podmiruju se uvozom. Prema procjenama, za uvoz novih guma godišnje se u Republici Hrvatskoj izdvaja cca. 75 milijuna eura (2005.g). Potrebno je istaknuti da se u brojnim državama EU, poput Slovenije, Danske ili Norveške, izdvaja naknada za zbrinjavanje (sakupljanje, transport i recikliranje) od cca. 140 € do 450 € po toni, ovisno o vrsti, tipu i veličini gume. Obveza uvoznika predviđena ovim Pravilnikom je da 5% od cijene gume čini naknadu za zbrinjavanje, a u državama EU naknade su znatno više. Pravilnikom o načinu postupanja s otpadnim gumama definirat će se pojam koncesije, sukladno odredbama Zakona o otpadu, prema kojem bi određene tvrtke ostvarivale pravo na koncesiju za uporabu i transport otpadnih guma duži niz godina.

Prema Prijedlogu pravilnika ovlašteni sakupljač sakupljao bi otpadne gume od pravnih i fizičkih osoba, od sabirnih centara i centara za gospodarenje otpadom te iz uvoza, prema uvjetima propisanim Zakonom o otpadu. Ovlaštenje za sakupljanje i transport na području RH dobilo bi predvidljivo 4-5 tvrtki, a najviše 21 s obzirom na broj županija, prema teritorijalnom principu. Koncesiju za uporabu (materijalnu i energetske preradu) dobile bi tvrtke za reciklažu i cementare koje imaju uvjete za uporabu guma. Uvjeti za reciklažu su kapacitet postrojenja za materijalnu preradu od najmanje 5.000 tona otpadnih guma godišnje, s deponijem za više od 1.500 tona otpadnih guma, uz mogućnost prerade u granulatu ili konačne proizvode. Kod odabira postupka prerade, prednost se daje materijalnoj preradi otpadnih guma pred uporabom u energetske svrhe, tako da se reciklažom mora preraditi najmanje 80% preuzetih guma, odnosno dok se ne steknu povoljniji uvjeti, da se u energetske svrhe mogu upotrijebiti i veće količine otpadnih guma.

Naknada proizvođača i uvoznika

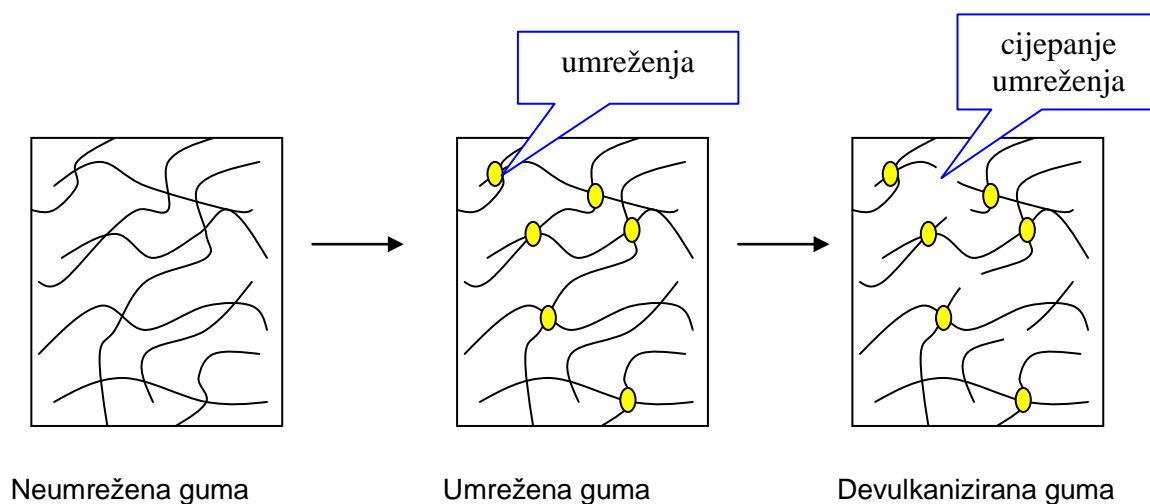
Prijedlogom pravilnika o načinu postupanja s otpadnim gumama određuju se i troškovi gospodarenja koji obuhvaćaju: troškove skupljanja i skladištenja, troškove prijevoza, i troškove oporavka. Stoga je Prijedlogom pravilnika propisano i plaćanje odgovarajućih naknada od onečišćivača, odnosno uvoznika i proizvođača guma. Obvezu plaćanja imali bi direktni uvoznici, odnosno proizvođači novih guma, kao i uvoznici automobila i ostalih vozila na koje se odnosi oko 25% novih guma. Iznos naknade od 5% uvozne cijene (nabavna cijena uvoznika) plaćala bi se prilikom uvoza te obračunavala po fakturiranoj vrijednosti. Iznos godišnje naknade za gospodarenje otpadnim gumama u cijelosti bi podmirio nastale troškove te bi Fond od tih sredstava podmirivao troškove skupljanja, skladištenja prijevoza i recikliranje otpadnih guma. Stoga bi se i propisane naknade na temelju računa ili rješenja uplaćivale Fondu za zaštitu okoliša



i energetska učinkovitost. Uspostavom sustava gospodarenja otpadnim gumama kao i primjenom Pravilnika o načinu postupanja s otpadnim gumama, najbrže i uz najmanje troškove jamči se kvalitetno gospodarenje otpadnim gumama.

Recikliranje gume

Recikliranje gume podrazumijeva ponovnu upotrebu gume kao punila u novim gumama ili kemijsku, termičku i mehaničku devulkanizaciju gume s namjerom da se dobije materijal sličan onom čistom koji bi se mogao ponovo vulkanizirati. Guma je materijal dobiven vulkanizacijom polimera kod kojeg dolazi do kemijskog povezivanja polimernih lanaca pri čemu nastaje umrežena struktura, mreža, elastičnih svojstava. Procesom umreženja nastaje gotov proizvod zadanog oblika, a nastala umreženja onemogućuju taljenje, otapanje materijala a da pritom ne dođe do degradacije, tj. do cijepanja umreženja. Dakle nije moguće kao kod plastomera taljenjem prevesti materijal u novi proizvod novog oblika, ne može se oblikovati u taljevini. Nadalje neumreženi polimeri su topljivi dok se umreženi (gume) polimeri ne mogu otapati. Iz navedenih razloga postupak recikliranja gume je zahtjevniji nego što je to slučaj kod plastike.



Slika 67. Struktura umreženja.

Kako se guma upotrebljava u velikoj mjeri u autoindustriji kao i ostali proizvodi od gume tako postoji problem otpada. Dobro poznat su primjer odbačene automobilske gume u okoliš. Zakonodavstvo vezano za automobilsku industriju zahtijeva 95% recikliranja automobila od 2015 godine, tako da industrija gume ne može izbjeći problem recikliranja gume koja se koristi kod automobila. Smatra se da 70% gume koja je u upotrebi koristi za proizvodnju auto guma.

Recikliranje gume¹² danas podrazumijeva sve procese gdje se gumeni otpad (SCRAB) se prevodi u oblik za ponovnu upotrebu (re-usable) te se dobivaju novi artikli za nove primjene. Jedan od najstarijih oblika recikliranja gume je tzv. «Heater/Pan Process» koji je prvi puta izveo Hall 1858 godine. Od tada se predlagano bezbroj metoda tijekom istraživanja recikliranja gume kao npr.: ponovna upotreba (re-use i re-treading), mehaničko recikliranje (reclaiming, grinding and surface activation), kemijsko recikliranje (piroliza plinifikacija i hidrogenacija) i energetski oporavak/recikliranje (spaljivanje). Visoke temperature i visoki tlakovi se primjenjuju kod gotovo svih metoda recikliranja gume. Mljevenje (grinding) se smatra mehaničkom metodom recikliranja gume. Tako obrađena guma može se koristiti kao ojačavalo tj. kao punilo u novim proizvodima. Metoda aktiviranje površine (surface activation) gume odnosno gumenih mrvica su se pokazale kao vrlo korisno za poboljšanje povezivanja gumenih mrvica sa matricom., na taj način se dobivaju razne podloge (pločnici, dječja igrališta)

Procesi recikliranja gume stalno se razvijaju s ciljem ponovne upotrebe gume, a da je ta upotreba što bliža originalnoj upotrebi gume. Takva vrsta metoda recikliranja gdje se guma upotrebljava kao i originalna guma naziva se devulkanizacija (reclaiming). Tijekom



devulkanizacije umreženje gume se cijepa i to cijepanjem lanaca mreže. Produkt se može koristiti za revulkanizaciju te se dobiju novi gumeni proizvodi. Devulkanizirana guma ima različitu molekulsku strukturu u usporedbi s nevulkaniziranom gumom. Zbog tako niskih molekulskih masa revulkanizirane gume materijali ili proizvod će imati niža mehanička svojstva u usporedbi s proizvodom od originalne gume. Međutim, na nesreću selektivni proces koji bi mogao cijepati umreženja, a da pritom ne cijepa osnovni lanac za sada još nije poznat. Devulkanizacijski procesi gdje dolazi do razaranja umreženja gume mogu se razvrstati u četiri skupine:

Kemijski procesi

Tipični proces je miješanje gumenog praha sa *sredstvom za oporavak* (peptizer). Sredstvo za oporavak se koristi za cijepanje umreženja. Ova metoda se kombinira sa toplinskom i/ili mehaničkom energijom zbog ubrzanja sam procesa. Najčešće korištena sredstva za oporavak su disulfidi; arildisulfid (difenildisulfid, tiofenol i njihove cinkove soli i merkaptani). Te komponente su hvatači radikala (scavenger): oni reagiraju sa novonastalim radikalima tijekom cijepanja lanaca i umreženja i sprečavaju njihovu rekombinaciju. Tipična koncentracija sredstva za oporavak je 0,5-4 mas.%. Odgovarajući peptizer su i aromatska i naftalenska ulja sa visokim vrelištem. Druga sredstva koja se koriste za cijepanje sumpornog umreženja su 1,8-diazobiciklo (5.40) udekan sa p-toluene sulfonskom kiselinom ili sa kobaltnim tetraetil tiuran disulfidom ili magnezijским komponentama (redoks sistem) ubrzivači vulkanizacije i antioksidansi. Druge kemikalije koje mogu selektivno cijepati mono-, di- i polisulfidska umreženja su 2-propanethiol/piperidin i trifenilfosfin, a disulfidne veze se cijepaju sa metiljodidom i nastaju monosulfidi.

Nedostatak kemijske devulkanizacije je toksičnost kemikalija koje se pritom upotrebljavaju kao i uvjeti kod kojih se devulkanizacija provodi. Druga metoda kemijskog recikliranja je De-Link proces koji podrazumijeva miješanje fino mljevenog gumenog praha, veličina čestica praha 40 mesh, sa 6 phr tzv. De-Link smjese u mlinu ili mikseru kod sobne temperature. De-Link smjesa se sastoji od cinkovih soli od dimetilditiokarbamata i merkaptobenzotiazol u molarnom omjeru 1:1 do 1:12, dispergiranih u diolu, a aktiviraju se sa stearinskom kiselinom, cink-oksidom i sumporom. Čvrstoća i otpornost na kidanje materijala dobivenog miješanjem 30% tako reciklirane gume s originalnom gumom jednaka je onoj koja se dobije iz originalne gume, ali su neka druga svojstva nešto više narušena u odnosu na originalnu gumu.

Termo-kemijski proces

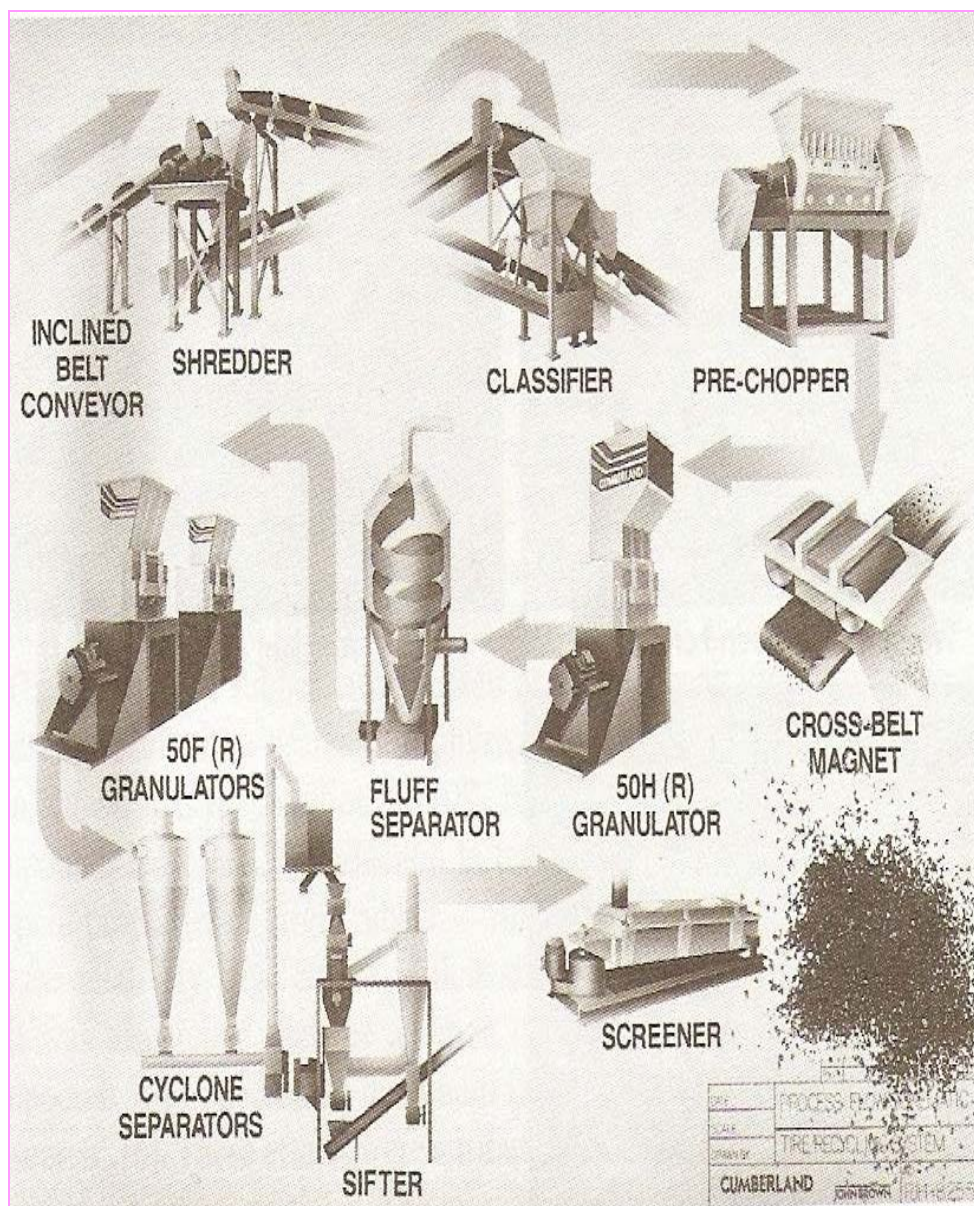
Za taj proces utjecaj topline je kombiniran s kemijskim sredstvima gdje se cijepaju umreženja i dolazi do plastifikacije gumenog otpada. Heater/Pan proces je jedan od najstarijih koji se primjenjuje za recikliranje gume gdje se mljevena guma podvrgava tlaku para 48 sati. Daljnji razvoj tog procesa podrazumijeva dodatak sredstva za oporavak koji taj proces skraćuje na 5-10 sati na temperaturi od 180⁰C, no koji je još uvijek predugačak za praktičnu primjenu. Taj proces može oporaviti veliki broj različitih vrsta guma (polimera): prirodnu gumu (NR), stirenbutadiensku gumu (SBR), kloropensku gumu (CR), nitrilnu gumu (NRB) i butadiensku gumu (IIR). Digester ili Alkalni proces (Marks 1899.) postao je vrlo važan jer omogućuje recikliranje ojačanog gumenog otpada (gumeni otpad s vlaknima). Vlakna iz ojačanog gumenog otpada se prvo uklanjaju miksanjem u alkalnoj, vodenoj, plastifikacijskom ulju (sa peptizerom). Mješavina se zagrijava uz miješanje u autoklavu na temperaturi od 180 do 210 ⁰C, 5-24 sata. Nedostatak ovog procesa je duljina trajanja i onečišćenje koje pritom nastaje uslijed upotrebe kemikalija. Daljnja istraživanja procesa su uspjela skratiti vrijeme recikliranja budući da se sada proces provodi kod visokih tlakova gdje se gumeni otpad miješa sa sredstvom za oporavak u autoklavu kod tlakova od 5,6 do 6,9 MPa na temperaturi cca 280 ⁰C, otprilike 5 minuta. Takva gumena mješavina (blend) se skuplja, suši i melje, zatim, slijedi proces miješanja sa plastifikacijskim uljem i peptizerom.



Mehanički proces

Poznato je više mehaničkih postupaka recikiranja vulkanizirane gume, a najrašireniji je postupak višestrukog usitnjavanja. Tako usitnjena i pročišćena guma koristi se kao punilo kod proizvodnje novih gumenih proizvoda ili se proizvode novi proizvodi iz čestica gume povezanih vezivom. Proces usitnjavanja sastoji se od 4 koraka:

- mljevenja
- razdvajanja
- granuliranja
- razdvajanja

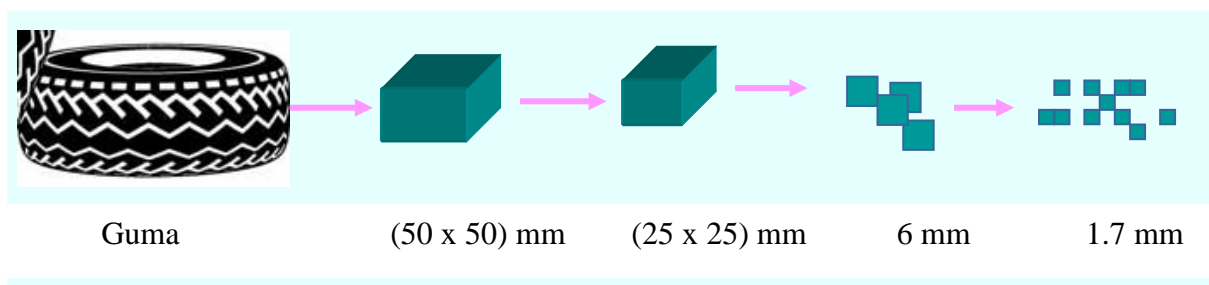


Slika 68. Višestupanjsko usitnjavanje gume tijekom mehaničkog recikliranja.⁶

U sjeckalici ("šrederu") guma se usitnjavaju na veličinu 50 x 50 mm, slijedi razdvajanje vlakana i gumenog čipsa koji se ujedno razvrsta po veličini, a veći čips se vraća natrag "šreder". Ostali čips se dalje prenosi u sjeckalicu ("choper") gdje se čips dalje usitnjava na veličinu 25 x 25 mm i potom tako razdvojen prolazi preko magnetske trake gdje se ukloni od 90 do 95 % čelika iz guma. Slijedi daljnje usitnjavanje u granulatoru – 6mm, ponovo se odvaja metal na magnetskoj



traci te se izdvajaju zaostale pahulje vlakana u ciklonu. Gumene čestice se dalje usitnjavaju u granulatoru do veličine od 1,7 mm. Ovim postupkom se dobivaju visokokvalitetne čestice gume (1,7 mm) čistoće od 98 do 99%, uklonjena su tekstilna vlakna i čelik.



Slika 69. Usitnjavanje gume.

Primjena mljevene gume:

Punilo:

- U asfaltu – do 60 %
- U auto gumama – do 1.5 %
- U proizvodnji gume
– do 10 % (inertno punilo –povećava viskoznost, a smanjuje čvrstoću)

Čestice gume s vezivom:

1. Vezivo su obično uretanske ili epoksi smole.
Različite podloge - dječja igrališta, staze, prostirke, otirači, atletske staze.
2. Vezivo termoplast - polietilen
Porozna crijeva za natapanje - takva crijeva sastoje se od 70% čestica gume (30 mesh) i 30 % polietilena. Crijeva se proizvode ekstrudiranjem, a uslijed nemješljivosti dolazi do razdvajanja i nastajanje poroznih crijeva.
3. Ploče za zvučnu izolaciju
4. Umjetni grebeni – kao staništa za ribe
5. Plivajući dokovi
6. Asfaltna guma – do 20% kod izgradnje cesta, autoputa



Slika 70. Proizvodi od reciklirane gume.

Kod mehaničkog procesa materijal se usitjava pri čemu se guma kida i potom se plastificira. Lancaster-Banbury proces je jedan od najstarijih procesa gdje se gumeni otpad oslobođen vlakana miješa se sa sredstvom za oporavak i melje velikom brzinom kod visokih tlakova. Materijal dostiže temperature od 250 °C za 3-12 minuta i potom se hladi, očisti i



profiltrira (ocijedi). Jedan od prvih kontinuiranih procesa recikliranja koji je razvijen koristi jednopužni ekstruder gdje je gumeni otpad samljeven na veličinu čestica od 0,6 mm (bez vlakana). Guma je, tada podvrgnuta velikim smicanjima u ekstruderu na temperaturi od 170 do 205 °C, a vrijeme ekstrudiranja je od 1 do 3 min. Kraj ekstrudera (krajnja diza) je konusnog oblika i samo plastificirani materijal može proći kroz takvu konusnu dizu.

Toyota je razvila proces prema kojima nevulkanizirana guma, mljevena guma, plastifikacijsko ulje i sredstvo za oporavak pomiješaju se u omjeru 100:30:10:1 te se zajedno mastificiraju u mlinu ili ekstruderu i dobije se mješavina (compound) koja sadrži devulkaniziranu gumu. Guma se dodaje u ekstruder i to brzinom od 10 kg/h, zatim se hladi u vodenoj kupelji, brzina rotacije vijaka ekstrudera je 100-400 rpm, a temperatura od 50 do 400 °C. Različita sredstva za oporavak se mogu koristiti kod tog procesa radi kidanja sumpornih umreženja. Ovaj proces je testiran za 4 vrste guma: prirodnu, stirenbutadiensku, butadiensku i EPDM gumu.

Iradijacijski procesi

Mikrovalovi se mogu primijeniti za devulkanizaciju gumenog otpada. Materijal se zagrijava u mikrovalnoj komori gdje apsorbira mikrovalove preko dipolnih rotacija ili ionske vodljivosti. Dipolna rotacija je vrlo važna za zagrijavanje polarnog materijala kao što su nitriline i polikloroprenske gume. Zagrijavanje nepolarnih materijala kao što je EPDM i SBS primjer je indirektnog procesa zagrijavanja. Prisutna čađa u nepolarnim gumama omogućuje apsorbiranje mikrovalne energije tako da slobodni ioni koji postoje na međufazi između čestica čađe i gume privlači električno polje. Metoda devulkanizacije koja koristi mikrovalove prvi puta je opisana u patentu Goodyear Tire & Rubber Company (1978.g.)

Biološki procesi

Biološka devulkanizacija (biorazgradnja) je vrlo zanimljiva, međutim, potrebno je uložiti mnogo truda da se nađe odgovarajuća «kultura» za takav proces. Mikroorganizmi koji su testirani za devulkanizaciju gume, prvenstveno za prirodnu i stirenbutadiensku gumu (korištene su bakterije *Nocardia* i *Thiobacillus*), a devulkanizacija je primijećena samo na površini gume. Pri tome se devulkaniziralo svega 4,7% od ukupnog sumpora koji je oksidiran u sulfat za 40 dana. Zbog toga taj proces je još uvijek daleko od industrijske primjene.



9. LITERATURA

1. Đikić, D., Glavač, T., Glavač, V., Hršak, V., Jelavić, V., Njegać, D., Simončić, V., Springer, O. P., Tomašković, I., Vojvodić, V., Ekološki leksikon, Barbat, Zagreb, 2001., str. 10 - 60.
2. Nemerow, N. L., Waste Treatment, u: Mark, H. F., Bikales, N. M. Overberger, C. G. Menges, G., Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 17, John Wiley & Sons, New York, 1986., str. 699.
3. Milanović, Z., Radović, S., Vučić, V. Otpad nije smeće, Gospodarstvo i okoliš, Mtg-topgraf Zagreb, 2002., str. 6-75.
4. Šerčer, M., Opsenica, D., Barić, G., Oporaba plastike i gume, Mtg-topgraf, Zagreb, 2000., str. 82-130.
5. Hamilton, J. D., Sutcliffe, R., Ecological Assessment Polymers: Strategies for Products Stewardship and Regulatory Programs, John Wiley & Sons, New York, 1996. str. 10-50.
6. Scheirs, J., Polymer Recycling: Science, Technology and Applications, John Wiley & Sons, Brisbane, 1998., str. 411-459.
7. Alter, H., Disposal and Reuse of Plastics u: Mark, H. F., Bikales, N. M. Overberger, C. G. Menges, G., Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, 1986., str. 103.
8. Zakon o otpadu, Narodne novine br. 178, (NN178/04) Zagreb, 2004.
9. Andrady, A. L., Plastics and the Environment, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2003., str. 130.
10. Azapagic, A., Emsley, A., Hamerton, I., Polymers the Environmental and Sustainable Development, John Wiley & Sons, New Yourk, 2003., str. 10-100.
11. EKO revija, Fonda za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost, br. 3, 4, 5, Zagreb, 2006.
12. Sutanto, P., Picchioni, F., Janssen, L.P.B., Dierkes, K.A.J., Noordermeer, J.W.M., Intern. Polym. Process. 2 (2006) 211.
13. Kratofil Krehula, L.J., Recikliranje i modificiranje poli(etilen-tereftalata) reaktivnim ekstrudiranjem, disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2010., str. 42-50.
14. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Kemija u industriji, Zagreb, 1997. str. 71-134.
15. Mihelcic, J. R., Zimmerman, J. B., Environmental Engineering: Fundamentals, Sustainability, Design, John Wiley & Sons, Hoboken, 2010., str. 576-626.
16. Nemerow, N. L., Agardy, F. J., Sullivan, P., Salvato, J. A. Environmental Engineering; Environmental Health and Safety for Municipal Infrastructure, Land Use and Planning and Industry, 6th edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009., str.279-309.



POPIS VAŽNIJIH IZRIČAJA ISO 14001

Accident	- nezgoda
Activities, products and services	- djelatnosti, proizvodi i usluge
Activity	- djelovanje
Approve	- odobriti
Assessment	- prosudba
Assessor	- prosuditelj
Audit	- nezavisno ocjenjivanje
Auditor	- nezavisni ocjenjivač
Awareness	- svijest, svjesnost
Best available technology	- najbolja dostupna tehnologija
Calibration	- umjeravanje
Checking and corrective action	- provjera i popravna radnja
Clause (standard)	- odredba (norma)
Communication	- komunikacija
Competence	- stručnost
Compliance	- usuglašenost
Contamination	- kontaminacija
Continual improvement	- neprekidno poboljšavanje
Contractor	- ugovarač
Control	- nadzor
Corrective and preventive action	- popravna i zaštitna radnja
Customer	- kupac, potrošač
Disposal	- odlaganje
Effectiveness	- djelotvornost
Emergency preparedness and response	- pripravnost i odziv u izvanrednim situacijama
Emergency situation	- izvanredna situacija
Environment	- okoliš
Environmental aspect	- aspekt okoliša
Environmental auditor	- nezavisni ocjenjivač upravljanja okolišem
Environmental effect	- djelovanje na okoliš
Environmental impact	- utjecaj na okoliš
Environmental issue	- pitanje upravljanja okolišem
Environmental legislation	- zakonodavstvo, zakoni o zaštiti okoliša
Environmental Management System (EMS)	- sustav upravljanja okolišem
Environmental objective	- opći cilj upravljanja okolišem
Environmental performance	- rezultat upravljanja okolišem
Environmental policy	- politika upravljanja okolišem
Environmental review	- ocjena stanja okoliša
Environmental target	- pojedinačni cilj upravljanja okolišem
Establish and maintain	- uspostaviti i održavati
Evaluation	- vrednovanje
Frequency	- učestalost
General manager	- glavni upravitelj
Guidance	- upute
Health & safety	- zdravlje i sigurnost
Human resource manager	- upravitelj kadrova



Identify	- prepoznati, odrediti, utvrditi
Implementation	- primjena
Incident	- nesreća
Interested party	- zainteresirana strana
Legislative and regulatory requirements	- zahtjevi zakonskih i drugih odredbi
Location	- smještaj
Landfill	- odlagalište
Management control	- nadzor od strane posloводства
Management review	- ocjena koju donosi posloводство
Manual	- priručnik
Mitigate	- ublažavati
Monitoring and measurement	- praćenje i mjerenje
Monitoring	- praćenje, nadgledanje
Nonconformance	- neusklađenost
Objectives & targets	- opći i pojedinačni ciljevi
Operating criteria	- radna mjerila
Operation	- rad
Operational control	- nadzor rada
Operational procedure	- radni postupak
Periodically	- u određenim vremenskim razmacima
Polluters charter	- katastar zagađivača
Pollution	- oneščićenje
Prevention	- sprečavanje, preventiva
Preventive action	- zaštitna radnja
Procedure	- postupak
Process	- proces
Quality assurance	- osiguranje kakvoće
Raw material	- sirovina
Receive recognition	- steći priznanje
Record	- zapis
Report	- izvješće
Requirements	- zahtjevi
Resources	- resursi
Responsibility	- odgovornost
Review	- ocjena (prema normi),
Revision	- pregled, preispitivanje (inače, u radnom materijalu)
Sampling	- uzorkovanje
Sample	- uzorak
Scope	- područje primjene
Shareholder	- dioničar
Shut -down and start-up	- zaustavljanje i pokretanje (proizvodnje)
Significance	- značaj
Significant	- značajan
Site	- lokacija
Skill	- vještina
Stakeholder	- sudionik
Standard	- norma
Structure	-ustrojstvo
Supplier	- dobavljač
Sustainable development	- održivi razvitak



Term	- izričaj
Training	- izobrazba
Up-to-date	- ažuriran
Verification	- potvrda
Verifier	- potvrditelj
Waste disposal	- odlaganje otpada
Waste management	- upravljanje odpadom
Waste treatment	- obrada, zbrinjavanje otpada