

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

ZBRINJAVANJE POLIMERNOG OTPADA

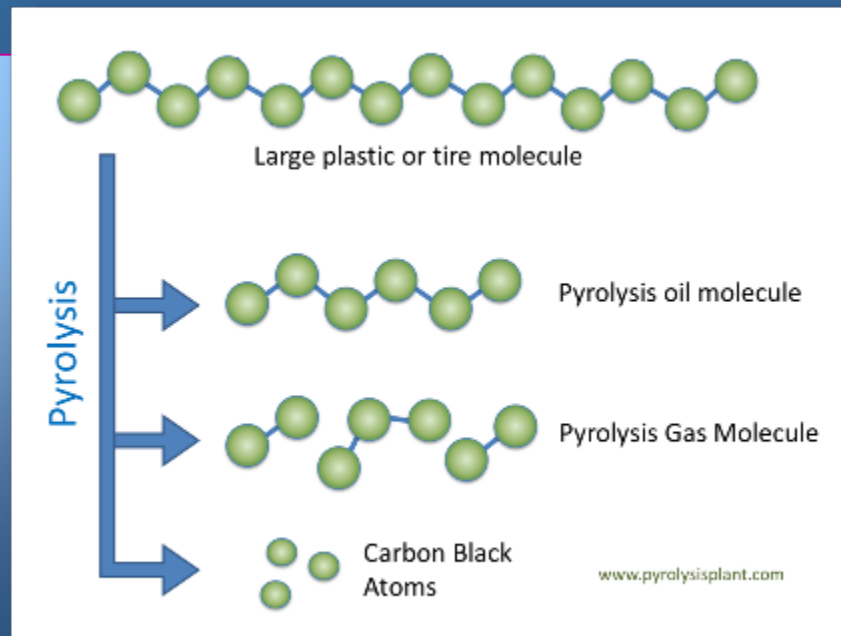
Studij: **EKOINŽENJERSTVO**

Predmetni nastavnik:

Dr. sc. Zlata Hrnjak – Murgić, red. prof.
zhrnjak@fkit.hr

Kemijsko recikliranje

- **Kemijsko recikliranje (KR)** je katalitički proces recikliranja **PO** pri čemu se dobiva sirovina/ tvar.
- Kemijsko recikliranje podrazumijeva sve tehnološke procese kod kojih dolazi do **promjene na molekularnoj razini, tj. dolazi do promjene njezine strukture, oblika i primarne funkcije.**
- Npr., polimerni materijal je krutina, a nakon KR prelazi u tekućinu ili plin.



Kemijsko recikliranje

- **razgrađuje** se molekularna struktura polim. materijala do **niskomolekularnih tvari** koje se potom koriste u rafinerijama za dobivanje goriva, kemikalija ili u kemijskim postrojenjima za **sintezu novih polimera**.

Polimer $\xrightarrow[\text{ili razgradnja}]{\text{depolimerizacija}}$ oligomeri i/ili monomeri

Najvažniji tehnološki postupci kemijskog recikliranja su:

- **kemoliza**
 - hidroliza,
 - glikoliza,
 - metanoliza
- **termoliza**
 - **hidriranje** (hidrogenacija),
 - **rasplinjavanje** (plinifikacija)
 - piroliza

Troškovi kemijskog recikliranja su dosta visoki, a za ekonomsku opravdanost/ isplativost potrebni su veliki kapaciteti postorojnja, tj. velika populacija i dobro organiziran sustav prikupljanja otpada.

PO koji se kemijski može oporaviti:

- ❑ plastomeri,
- ❑ duromeri i
- ❑ Elastomeri



Priprema PO za kemijski oporavak:

❖ Proces predobrade:

- ❖ homogen
- ❖ čist

- jer onečišćenja mogu blokirati katalitički proces ili stvarati velike količine nus produkata što proces čini neefikasnim

❖ višekratno ekstrudiranje (*ubrzava se proces razgradnje*)

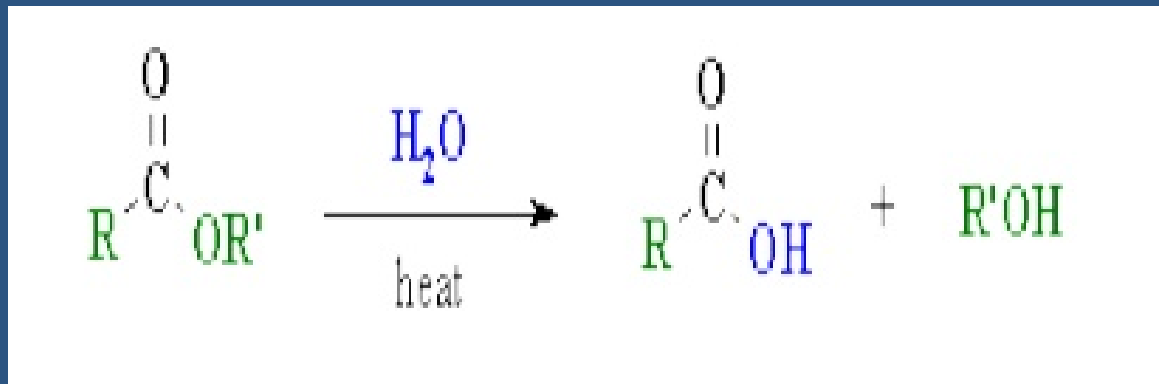
- razgradnja PO na niže molek. mase (oligomere) -nastaje taljevina niske viskoznosti – **smanjuje se trošak kemijskog recikliranja**
- **Inicijatori razgradnje** su:
 - **toplina, mehanička energija,**
 - reaktivni plinovi:
 - zrak,
 - vodena para te
 - metalni oksidi

POSTUPANJE S POLIMERNIM OTPADOM NAKON UPOTREBE



Hidroliza

- je kemijska reakcija organskih tvari s vodom pri čemu se formiraju dvije nove tvari, što podrazumijeva cijepanje kemijskih veza dodavanjem vode,
- pri čemu se **vodikov** ion (*atom*) iz vode spaja s jednim, a **hidroksi ion** (*hidroksilna skupina*) s drugim produktom razgradnje.

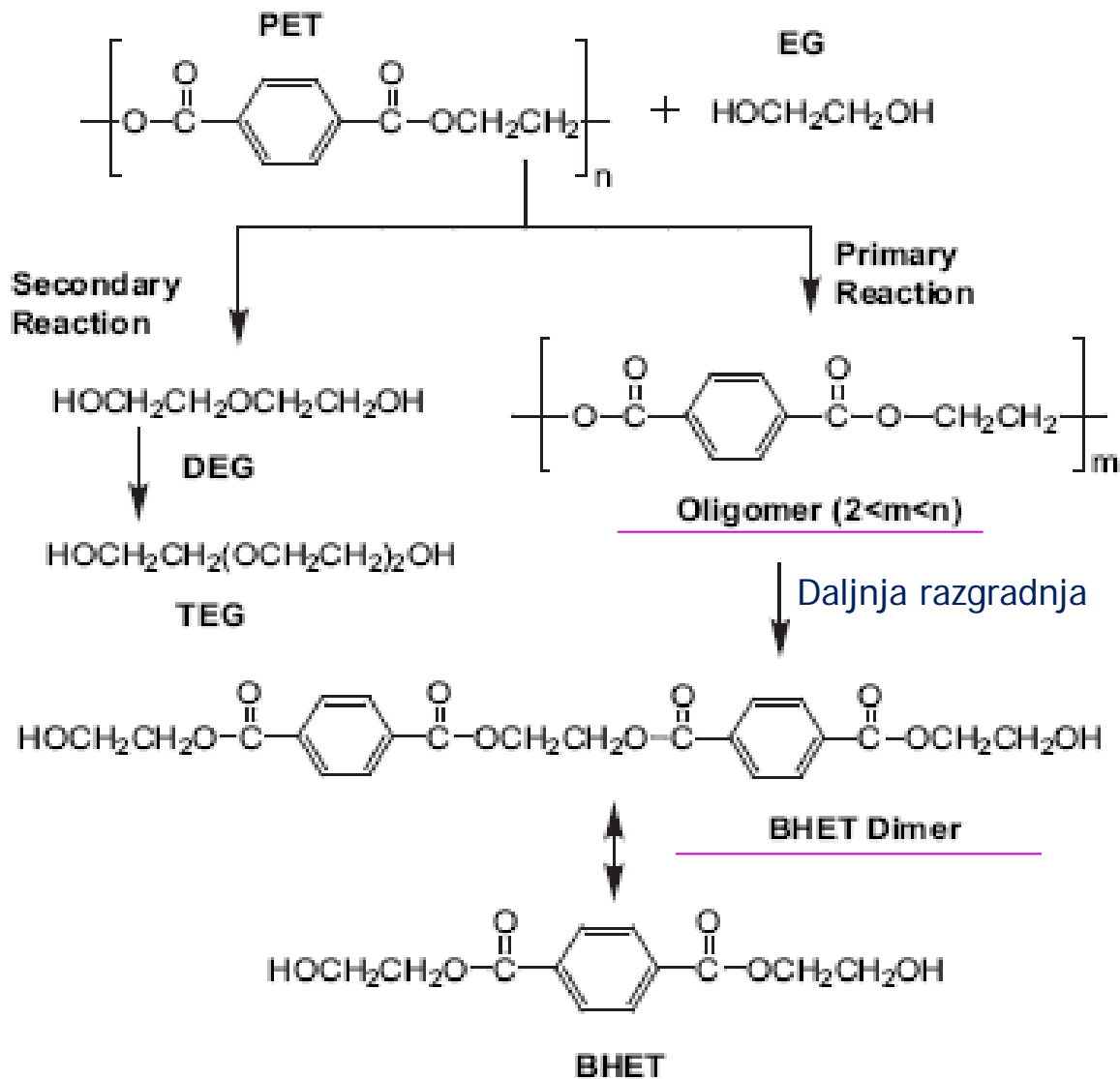


Zapravo, hidroliza je obrnuta **reakcija kondenzacije** u kojoj se dvije molekule spajaju u jednu veću i izbacuju molekulu vode.

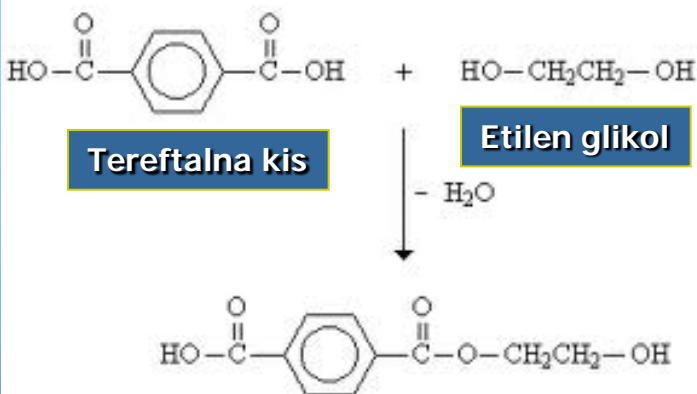
Kod kemijskog recikliranja - pogodan proces razgradnje /depolimerizacije odvija se uz prisustvo katalizatora (lužine, kiseline...).

Kemijsko recikliranje PET-a - depolimerizacija

Shema reakcije depolimerizacije PET-a glikolizom



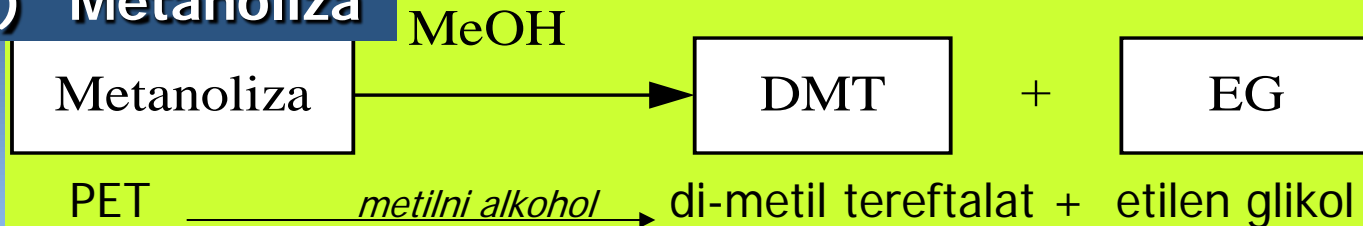
Sinteza PET-a



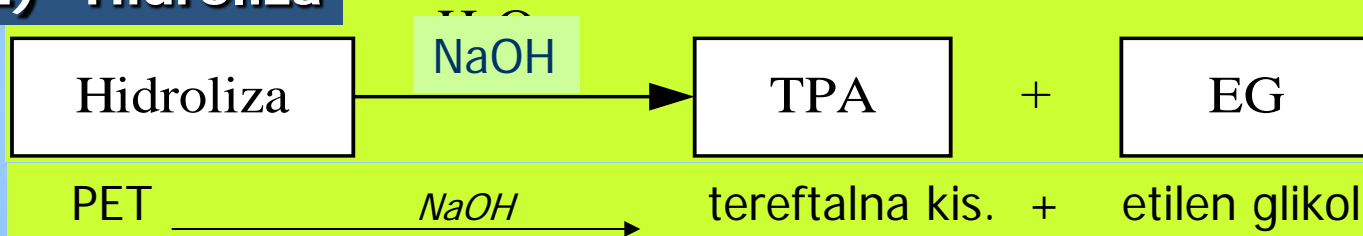
Etilen-tereftalat

Kemijsko recikliranje PET-a

1) Metanoliza



2) Hidroliza



3) Glikoliza



Različiti tehnološki postopki – daju različite produkte razgradnje zbog različitih uvjeta procesa razgradnje: temp., katalizator, tlak

Filtriranjem produkata **hidrolize** i izdvajanjem **čvrstih ostataka** dobiva se **izoftalna kiselina** i ne hidrolizirani početni materijal.

Temperatura hidrolize znatno utječe na **kvalitetu** i iskoristivost polimera.

Ovaj postupak **kemijskog recikliranja** je vrlo pogodan za recikliranje **PET-a**.

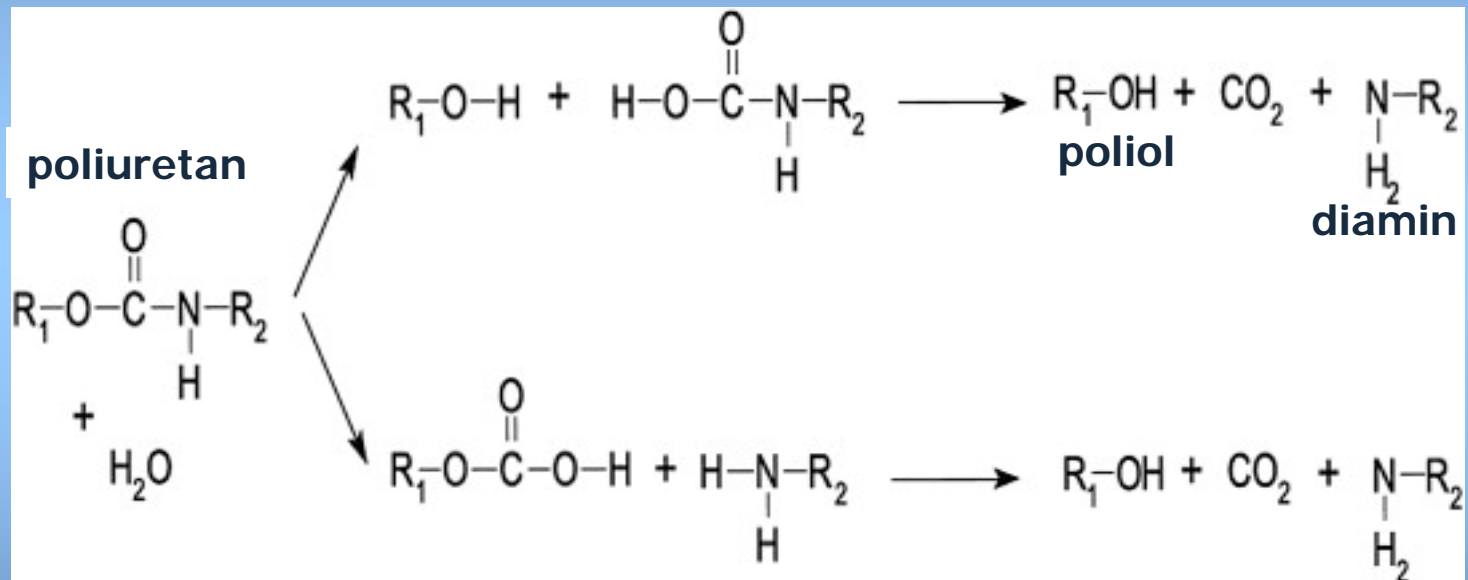
Postupci slični hidrolizi :

- **alkoholiza**,
- **metanoliza** i
- **glikoliza**.



Hidrolizom PUR-pjena uz-

- + visok tlak vodene pare i
- + visoku temperaturu
- + katalizator LiOH, prisutan u niskim konc
- mogu se dobiti monomeri: polioli i diamini



diamin

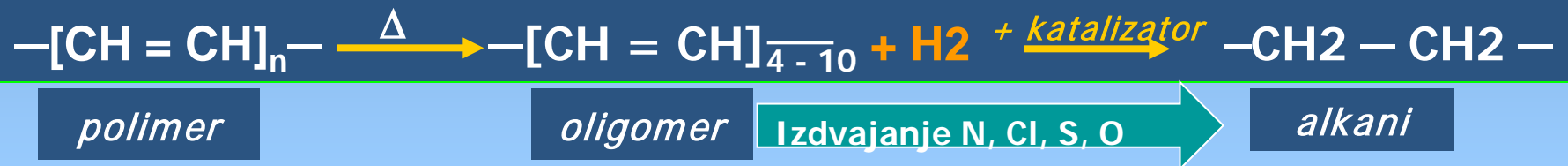


poliol i CO₂

Produkti razgradnje su ujedno i polazne komponente za sintezu PUR, koje nastaju iz diizocijanata i diamina ili poliola

HIDRIRANJE

Katalitički proces - adicije vodika na dvostruke C=C veze **oligomera** (nastalog degradiranjem polimera) - pri čemu nastaju kapljevita goriva (mineralna ulja...).



Ugljikovodici (oligomeri) **na lako reaktivnim mjestima**, dvostrukim vezama, **vežu vodik** i dolazi do njihova **zasićenja (alkani)** – važno za kvalitetu produkta recikliranja.

Drugi **važan** kriterij kvalitete za daljnju petrokemijsku preradu je, **izdvajanje većeg dijela heteroatoma**: klor, kisika, dušika i sumpora. Uslijed **cijepanja polimera** budući da **sprečavaju hidriranje**.

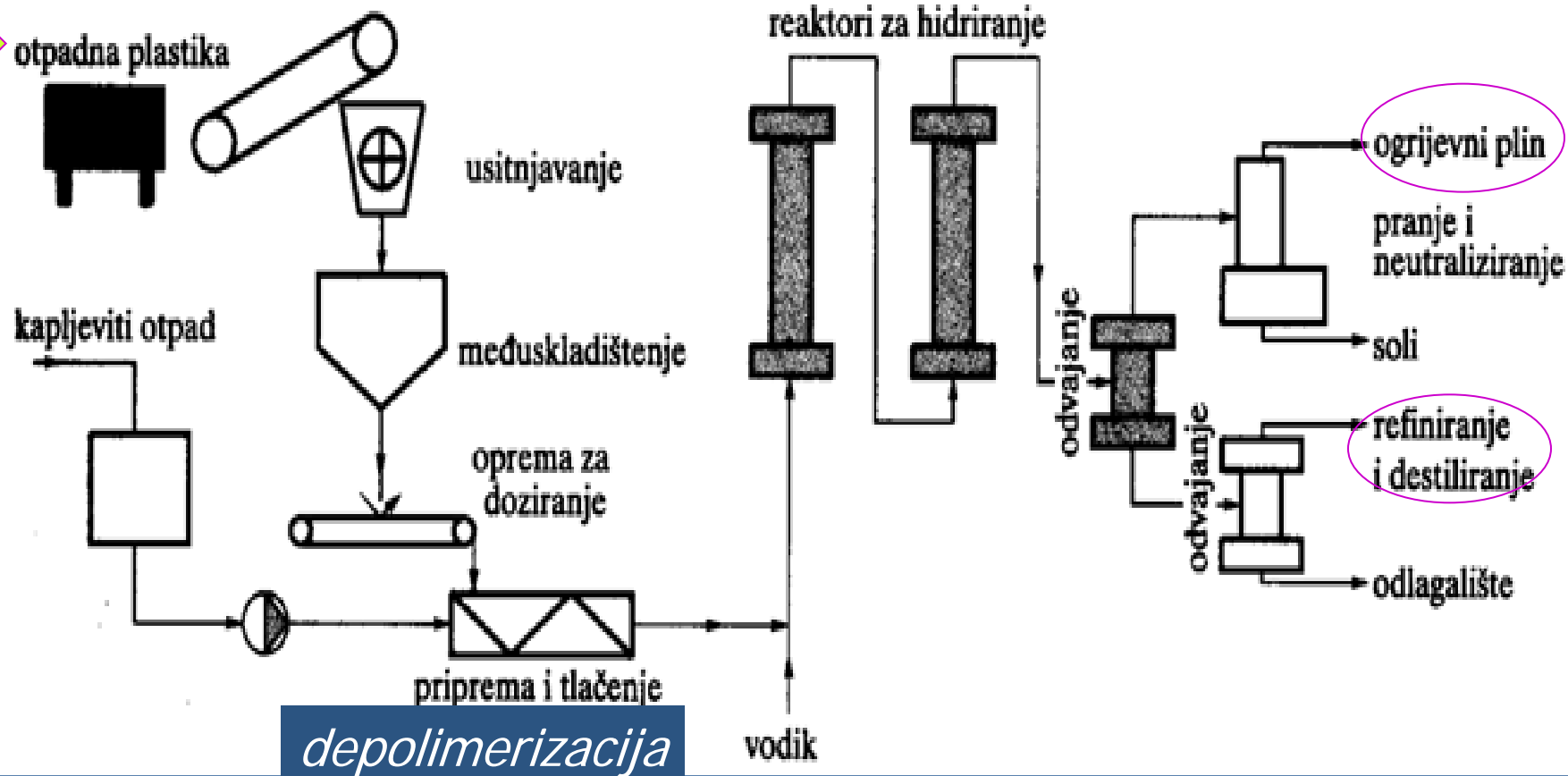
Tako dobivena **mineralna ulja** oslobođena su Cl, N, S elementa i visoke su **čistoće**, znatno su čistija od pirolitičkih ulja dobivenih preradom nafte.

- Iz **mješavine PO**, tj. posebno izmiješane otpadne plastike (točno određenog sastava)
- - **hidriranjem** se proizvode **benzin, dizelsko ulje i drugi petrokemijski proizvodi**.
- Pri visokim tlakovima i temperaturi **450 - 500°C**, uz prisustvo **vodika** dolazi do pretvorbe ugljikovodika u **plin, ulje i koks**.
- Vrsta produkata ovisi o reakcijskim uvjetima i tehnološkom postupku razgradnje.

Postavlja se pitanje da li **hidriranje** kao postupak recikliranja **PO ekonomski opravdan** zbog niskih cijena nafte.

Može biti opravdan u nekim specifičnim slučajevima ili kombinaciji s drugim procesima kemijskog recikliranja

HIDRIRANJE otpadne mješavine



Osnovni produkti hidriranja su nastajanje ulja i plinova koji se koriste pri preradi nafte u rafinerijama

Definicije iz petrokemijskih proces

HIDRIRANJE

- provodi se pri povišenom tlaku i povišenoj temperaturi, redovito uz pomoć katalizatora (nikal, platina, paladij, metalni oksidi i sulfidi).

Tehnički je značajna hidrogenacija:

- benzena u cikloheksan,
- nitrobenzena u anilin,
- tekućih ulja u čvrste masti,
- rafinacija naftnih derivata (odsumporavanje) i dr.

Hidrogenacijom ugljena mogu se dobiti tekuća goriva.

Mineralna ulja su produkti destilacije nafte, katrana i ugljena, osnovni sastojci su im **parafini**, tj. različiti **zasićeni ugljikovodici** odnosno alkani.

RASPLINJAVANJE plastičnog otpada - kemijsko recikliranje

- Katalitički proces razgradnje polimera - pri čemu se **nastali plinoviti produkti** upotrebljavaju **kao sirovina** u sintezi novih kemijskih spojeva ili **energenata**.
 - U ovoj tehnologiji koristi se plastični otpad budući da ga je relativno jednostavno uvesti u proces. Zato se sve više **plastični otpad** prikupljen iz kućanstava razdvaja jer postoje metode **simultanog konvertiranja** različitih plastičnih materijala natrag u naftu.
 - **Rasplinjavanje** (eng. Gasification) je proces kemijsko-toplinske razgradnje **PO** (plastike) na oligomere (alkane) pri visokim temp., **djelomičnom** oksidacijom, tj. nepotpunim izgaranjem **nastali alkani** prevode se u **sintetski plin**.

Ovim postupkom se **plastika** uspješno **pretvara u sintetski plin** koji se može koristiti **kao gorivo** ili kao **sirovina** u kemijskoj industriji za **proizvodnju kemikalija**:

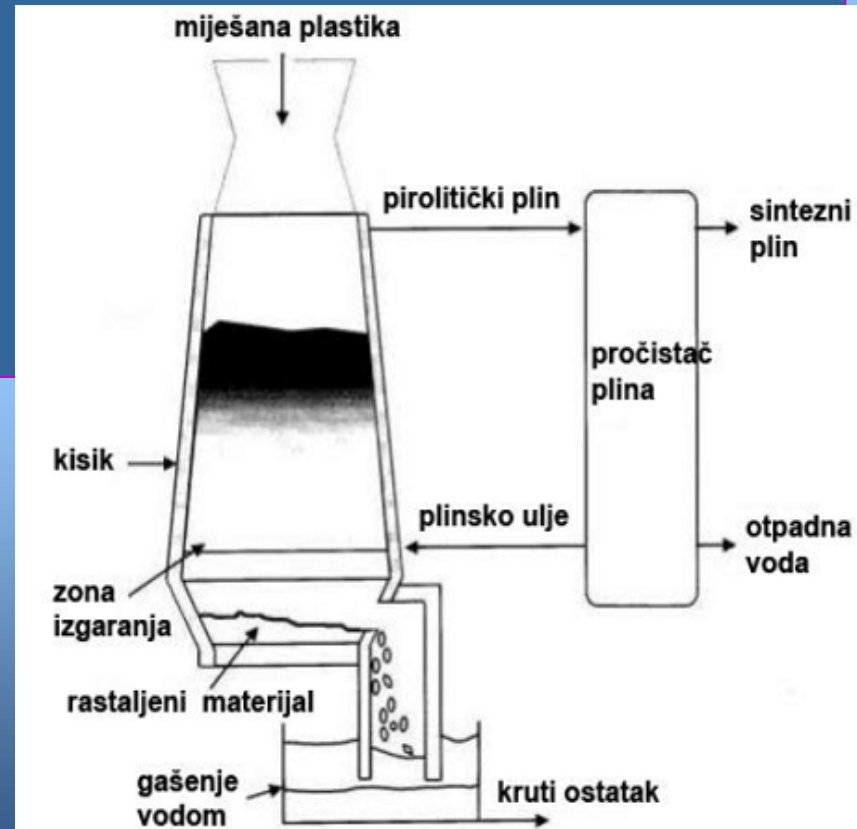
-vodika, metanola, amonijaka, octene kiseline.

Uređaji za rasplinjavanje nazivaju se **plinski generatori**, odnosno **vertikalna peć** u koju se na vrhu dodaje gorivo, a na dnu zrak.

U plinski generator dovodi se plastika koja se potpaljuje, a **zrak** se dovodi u **ograničenoj količini**.

PUROX postupak rasplinjavanja - sredstvo za rasplinjavanje je čisti **kisik**, pri temperaturi reaktora od **1700 °C**.

Sintetski plin dobiven na ovaj način sadrži 80 % energije sadržane u plastičnom otpadu.



Rasplinjavanje smjese nastalih ugljikovodika zasniva se na **parcijalnoj oksidaciji**, tj. nepotpunom izgaranju **i na katalitičkoj kemijskoj reakciji između ugljikovodika i vodene pare**, a nastala smjesa plinova odvodi se iz plinskog generatora, a na dnu generatora izdvajaju se neizgorivi ostaci, pepeo.



Djelomična oksidacija polimera:



koriste se za daljnju sintezu sintetskog plina

Nusprodukti koji nastaju u tim reakcijama su **metan i čađa**



Nepoželjni produkti, iako u kružnoj ekonomiji nema otpada, sve je sirovina

- Prema prethodnoj jedn. vidljivo je da je **kemijski sastav nastalih plinova različit**. Generatorski plin predstavlja **smjesu više plinova** od kojih su **jedni aktivni**, a **drugi neaktivni** i čine balast.

U prvu grupu se ubrajaju **CO i H₂**, a u drugu **N₂ i CO₂**, pored njih plin **u manjoj mjeri sadrži** i metan, etan i druge plinove.

- Djelomičnom oksidacijom, nastali plinovi **CO i H₂** zajedno s **pregrijanom H₂O** parom uvode se u komoru, gdje uz prisustvo katalizatora dolazi do međusobne reakcije, dolazi do **hidrokondenzacije ugljik monoksida**, nastaju C-C veze, a potom i **smjesa složenih ugljikovodika (alkana)** prema jedna.:

Hidrokondenzacije ugljik monoksida



*Katalizator
pregrijana
H₂O para*

*Plin –alkani (propan, butan ...)
Složeni ugljikovodici*

Kao sredstva rasplinjavanja koriste se; **kisik iz zraka, vodena para i CO₂**

Iz jednadžbe je vidljivo da nastaju složeni ugljikovodici (C_nH_m) gdje se broj ugljikovih atoma (n) u pojedinim molekulama kreće od 1 do preko 40.

Ovakva smjesa ugljikovodika odlazi na destilaciju gdje se razdvajaju na zasebne frakcije.

Frakcije:

C_5-C_{12} se koriste kao **benzini**,

$C_{12}-C_{22}$ kao **dizel** goriva, dok se frakcije **težih ugljikovodika** ($C_{22} >$) prerađuju se u **maziva i parafine**.



Za uspješno provođenje **hidrokondenzacije** (hidrogenacije) važan je omjer $\text{H}_2 : \text{CO}$ u suprotnom nastaju **nepoželjni nus produkti** kao što je **CH_4** i **CO_2** .

Katalizatori hidrogenacije su različiti:

- na bazi **kobolta** (Co) optimalni omjer $\text{H}_2:\text{CO}$ jednak je **1,8:2,1**
- na bazi **željeza** (Fe) taj omjer je **znatno niži**.

Temperature reakcije - u **području od 150°C – 300°C** ,

Više temp. utječu na nastajanje **većih konc. metana**.

Veći tlak utječe na nastajanje **većih konc. alkana**,

kad je tlak veći od **1 tisuće** pa sve do nekoliko **10-aka tisuća atmosfera**.

- Na izlazu iz peći plin se naglo **hladi na približno 200°C** kako bi se spriječilo stvaranje **dioksina**.
- **Plin** nadalje prolazi kroz **pročišćivač** i zaostali klorovodik (HCl) se neutralizira s lužinama i **odvaja** od ostatka sintetiziranog plina.
- U slučaju kad plastika sadrži **klor**, nastaje **klorovodik**, a u slučaju onečišćenja **metalima** i staklom nastaje **negoriva masa -šljaka**.
- Granulirana šljaka koja preostaje koristi se najčešće u građevinarstvu.

- Za postupak rasplinjavanja postoji nekoliko tehnoloških postupaka i različitih postrojenja:
 - Union-carbide,
 - SFW-funk,
 - Kiener,
 - Babock-Rohrbach i
 - Eisenmann-ov postupak rasplinjavanja
- Kod svih postrojena postupak je sličan - usitnjeni PO ulazi u reaktor gdje se degradira i potom rasplinjava
- nastali **plinovi se odvajaju**, nečistoće u potpunosti **izgaraju**, **pročišćavaju se, recikliraju**.

Solid Waste/Sludge Gasification

Feed Materials

Household waste



Industrial waste



Piroliza

Postupak toplinske razgradnje PO

- ❖ pri povišenim temperaturama, do 800°C
- ❖ bez prisustva zraka

Piroliza PO

Δ razgradnja

Produkti:

- plinska faza
- tekuća faza
- kruta faza

Faze **BASF** procesa pirolize iz 1994. god:

- 1. faza zagrijavanje do 300 °C, **taljenje i nastajanje tekuće faze**
- 2. faza zagrijavanje od 350 °C do 480 °C, **razgradnja polimera na oligomere**
- 3. faza destilacija ulja i produkata nastalih u 2. fazi u benzine, aromate..., pročišćavanje plinovitih produkata (klora,)

Kao **reaktori za pirolizu PO** koriste se **kotlovi za taljenje, autoklavi, cijevni reaktori, i reaktori s vrtložnim slojem, koji su se pokazali kao najpogodniji.**

Piroliza

Plin ($\approx 12\%$) iz procesa pirolize sadrži :

vodik (H_2), metan (CH_4),
ugljikov monoksid (CO), i
ugljikov dioksid (CO_2).

Tekuća faza ($\approx 70\%$) iz procesa pirolize sadrži **kondenzirano gorivo, ulje** čiji sastav ovisi o vrsti otpada. Pored toga, sadrži još **octenu kiselinu i metanol**.

Kruti ostatak ($\approx 20\%$) čini **ugljik pomiješan s raznim inertnim materijalima** (anorganski, punila ...), zavisno od sastava otpada.

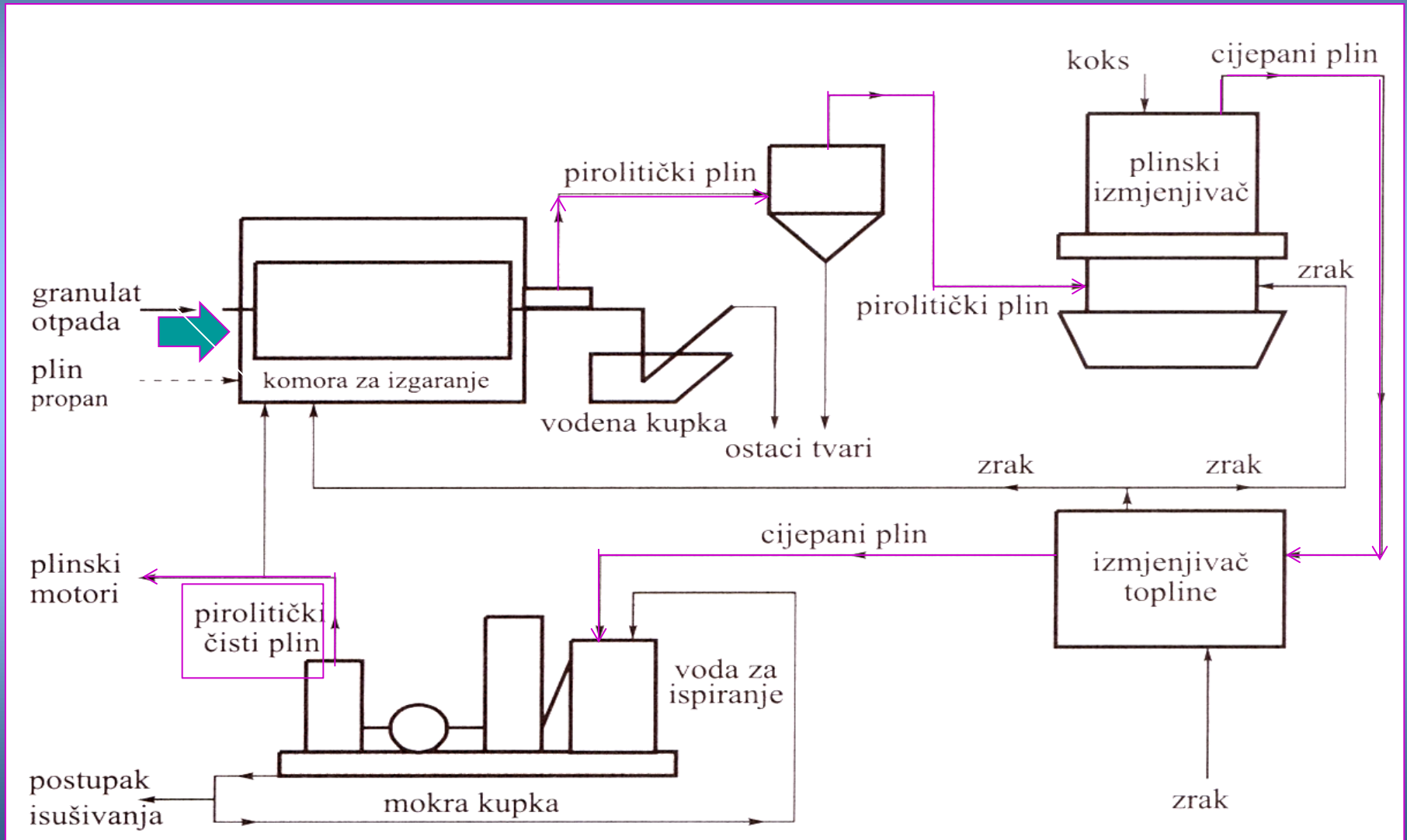
Udio plinovite i tekuće faze iz procesa pirolize ovisi o **temperaturi** procesa kao i o **vremenu** zadržavanja.

PREDNOST u odnosu na spaljivanje:

- 5 do 20 puta manji volumen plinova (niža cijena infrastrukture)
- prisutni kontaminanti koncentrirani su u koksu, kruti dio produkta
- kontaminanti ne mogu izaći budući da je to zatvoren sistem

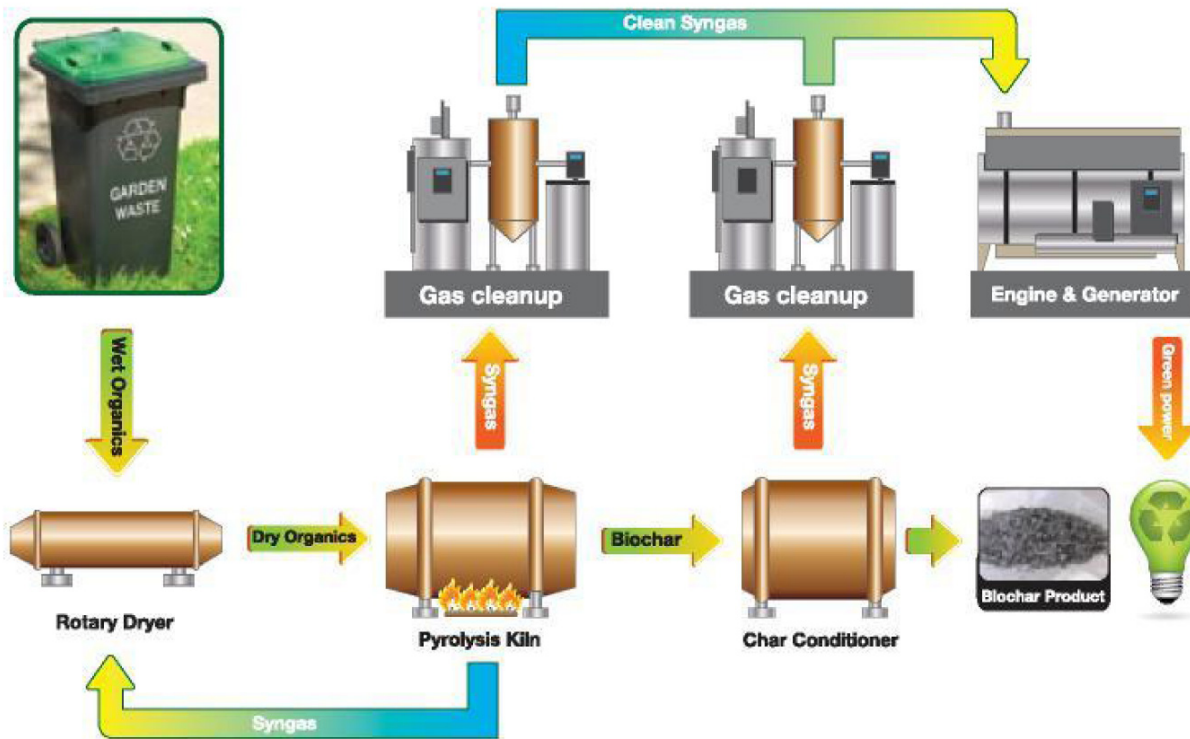
PREDNOST pirolize kod plastičnog otpada je u tome što potroši sve **10%** energije koja se dobije iz plastičnog otpada.

PKA- piroliza



S praktičnim korištenjem procesa pirolize za termičku obradu otpadnih materijala ima još dosta tehničkih problema.

PACIFIC PIROLIZA



WAG LIMITED

