

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

RECIKLIRANJE POLIMERNOG OTPADA (PO)

- **Mehaničko recikliranje**
- **Kemijsko recikliranje**
- **Energijski oporavak**
- **Biorazgradnja – kompostiranje**

Pojam **recikliranje** ili **oporaba** plolimernog otpada:

- ❖ vraćanje u proizvodni ciklus – polimernih materijala
- ❖ depolimerizacija - dobivanje monomera,
- ❖ spaljivanjem otpada -iskorištavanje energije,
- ❖ biorazgradnja- uključivanje u biološki ciklus ugljika u prirodi.

Ukoliko je **potrošnja resursa** pri recikliranju otpadnih materijala **veća** od one **za primarnu proizvodnju**, postupak **nema** ni ekološko ni gospodarsko opravdanje.

Zato je neophodno:

- optimirati proces recikliranja
- provesti recikliranje na način da je krajnji proizvod visoke kvalitete ili proizvod s dodanom vrijednošću

Postupci recikliranja polimernih materijala

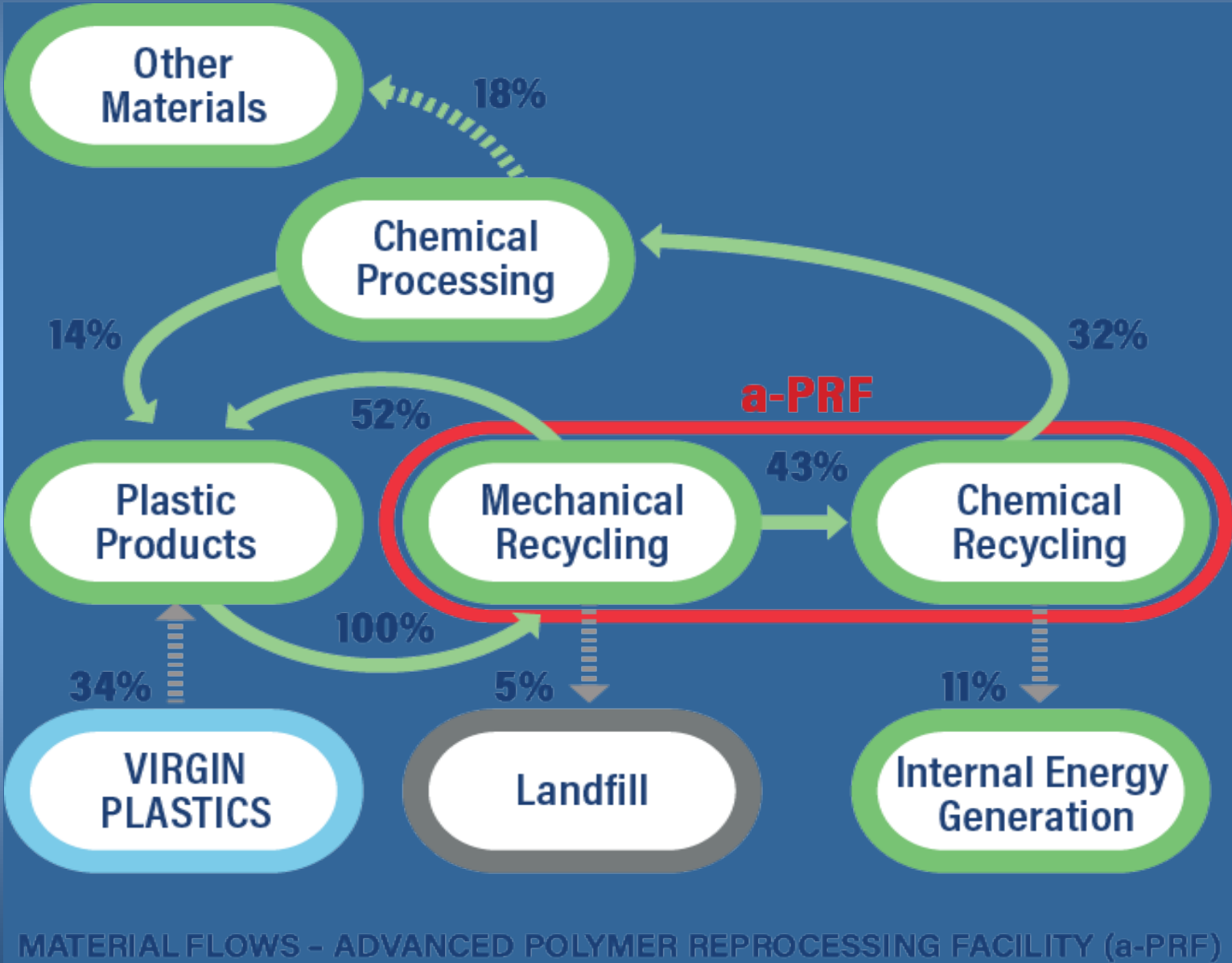
Kategorija	Produkti recikliranja - uporabe	
Mehaničko recikliranje	<ul style="list-style-type: none"> polimerna sirovina polimerni proizvod 	
Kemijsko recikliranje	Depolimerizacija - monomerizacija	
	Razgradnja u visokim pećima	
	Kemijska uporaba sirovine u koksarama	
Energijska uporaba	Prevođenje u tekuće ili plinovito stanje	Kemijska sirovina Gorivo
	Uporaba plastičnog otpada u cementnim pećima Proizvodnja energije iz otpada	



Energetska uporaba

- spaljivanje na visokoj temp. u koksarama kako bi se proizveo koks koji služi kao reduktant u visokoj peći ili proizvodnja cementa.
- prevođenje toplinske energije u električnu energiju ili korištenje toplinske energije
- piroliza- dobivanje mineralna ulja koja se koriste kao goriva/ maziva , plin iz peći koji se koristi u proizvodnji električne energije.

Postupci recikliranja polimernih materijala

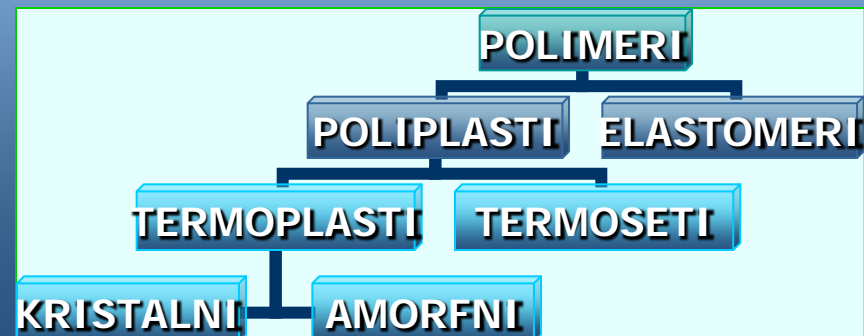


- Mehaničko recikliranje
- Kemijsko recikliranje
- Energijski oporavak

• TERMOPLASTI

- TERMOPLASTI
- TERMOSETI
- ELASTOMERI

- ❖ Tijekom **recikliranja** dolazi do **termičkog tretiranja PO**
- dolazi do **degradacijskih** procesa:
 - ❖ **termička degradacija,**
 - ❖ **termo – oksidacijska,**
 - ❖ **depolimerizacija**
- ❖ **Važna je kvaliteta ulazne sirovine da li je više ili manje ostario materijal**



Tijekom recikliranja

dolazi **zagrijavanja** polimera **iznad** temp. staklišta (T_g) uzrokuje rekristalizaciju – što **povećava** temp. taljenja (T_m) - dovodi do promjene svojstava:

- ❖ čvrstoće,
- ❖ prekidne čvrstoće,
- ❖ tvrdoće,
- ❖ promjene optičkih svojstava

Kvaliteta reciklata

Reciklirani polimer karakterizira se

- fizikalnim i mehaničkim svojstvima:

- temperatura taljenja, T_m
- temperatura staklišta, T_g
- prekidna čvrstoća, σ
- modul elastičnosti, E
- žilavost, $Izod$

MEHANIČKO RECIKLIRANJE

Materijalni oporavak

MR je toplinska prerada PO taljenjem tj. ekstrudiranjem s ciljem dobivanja novih polimernih materijala /proizvoda.

Materijalna uporaba je izrada novih proizvoda iz polimernog otpada. Prvi put razvijena je još 1970-ih godina.

Najpoznatiji je oblik ponovne uporabe polimera, oko 80% **plastomera** može se oporabiti na taj način.

Bazira se na postupku taljenja polimera

- ❖ najpoznatiji oblik ponovne uporabe polimera
- ❖ doprinosi smanjenju upotrebe prirodnih resursa,
- ❖ smanjenje nastajanja otpada te zaštite okoliša.

MR smatra se uspješnim ako se PO reciklira za primarnu namjenu ili za neki drugi visokovrijedan proizvod.

To podrazumijeva :

- visoku kvalitetu proizvoda
(svojstva jednaka kao kod primarne proizvodnje)
- cijena proizvoda pokriva cjelokupne troškove recikliranja

Reciklirani PO uz

- udio čistog polimer (varira, ovisi o kvaliteti PO)
- udio polimernog otpada

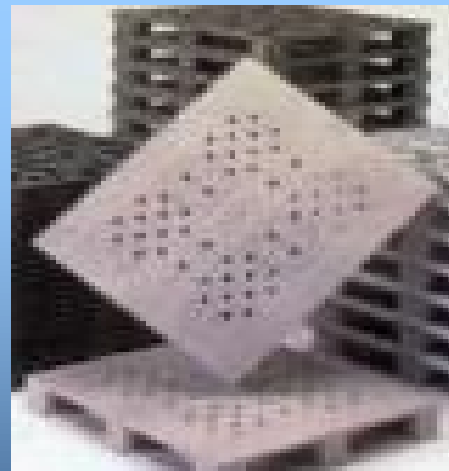
Često je neophodno dodati čisti polimer da se omogući upotreba recikliranog proizvoda za primarnu namjenu – proizvod visoke kvalitete, u suprotnom ne zadovoljava po svojstvima i izgledom za konačni proizvod.

Moguće je recikliranje čistog PO

- proizvodi niže kvalitete
- za druge namjene od primarne

Reciklirani materijali koriste se

- u građevinarstvu
- za različitu ambalažu (ne i hranu)
- ostalo



Mehaničko recikliranje:

- ❖ **primarno recikliranje** – PO iz primarne proizvodnje
- ❖ **sekundarno recikliranje** - PO od upotrijebljenih proizvoda.

Primarno recikliranje - recikliranje čistog PO otpad s proizvodne linije.

PREDNOST

- ❖ čist i homogen

NEDOSTATAK

Svaki proces mehaničkog recikliranja je kod

- ❖ povišene temperature i tlaka
- ❖ povećava se termo-mehanička razgradnja
- ❖ uzrokuje promjenu molekulskih masa

Primarni PO – budući da je prošao kroz jedan proces prerade-ekstrudiranja, recikliranjem prolazi drugi put i to se održava se na svojstva krajnjeg proizvoda.

Sekundarno recikliranje – je opravak PO **nakon upotrebe**, odnosno **nakon odlaganja** proizvoda.

Svojstva recikliranog sekundarnog PO ne ovise samo o načinu recikliranja, već i

- I. - o **proizvodnoj prošlosti** polimera
- o **primjeni i vijeku trajanja** proizvoda

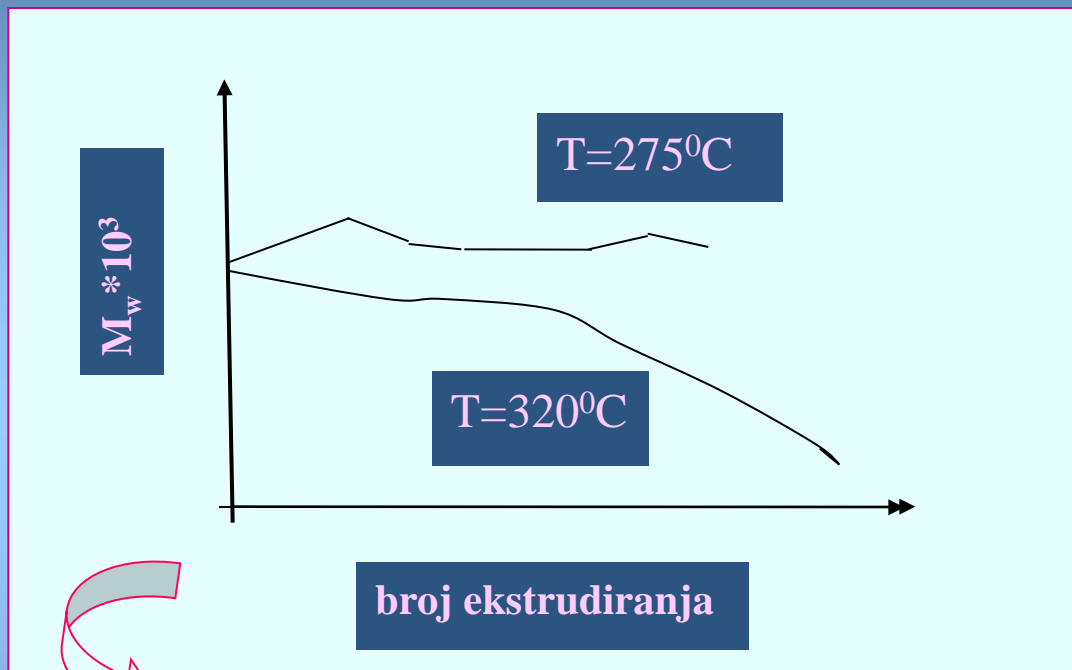
Značajno utječe na svojstva recikliranog materijala

The diagram consists of a central purple-bordered box containing the text 'Značajno utječe na svojstva recikliranog materijala'. Two curved arrows, one on the left and one on the right, point from the text in the box towards the two bullet points in the block above. The left arrow points from the box to the first bullet point, and the right arrow points from the box to the second bullet point.

- II. - problem kod recikliranja sekundarnog PO **heterogeni PO**

DEGRADACIJA

-utjecaj temperature višekratnog ekstrudiranja na promjenu molekulskih masa polimera, tj. degradaciju polimera



Degradacija molekula polimera uzrokuje značajne promjena svojstava recikliranog materijala npr.

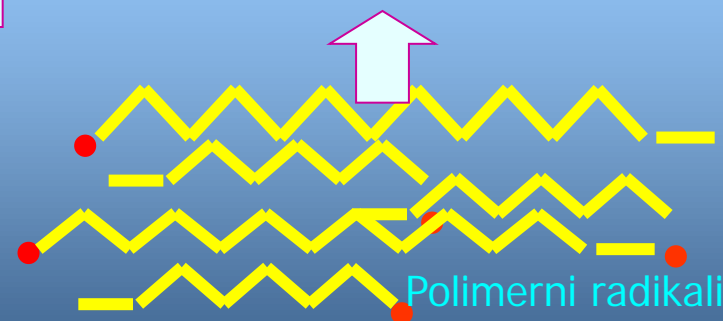
Viskoznost

Čvrstoća

Žilavost

Elastičnost

T_m i T_c i T_g



Degradacija ekstrudiranjem često se koristi kao pred postupak za kemijsko recikliranje

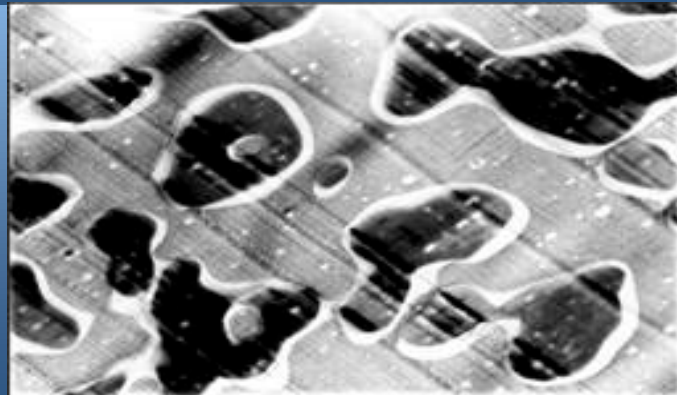
Heterogeni PO je nekompatibilan i nemješljiv različiti polimeri, PE, PVC, PET -nastaje materijal loših primjenskih svojstava.

Prvo rješenje

Heterogenom PO se dodaje **kompatibilizator**:

- kopolimeri,
- graft kopolimeri

Nastaju djelomično mješljive polimerne mješavine
- dobrih primjenskih svojstava

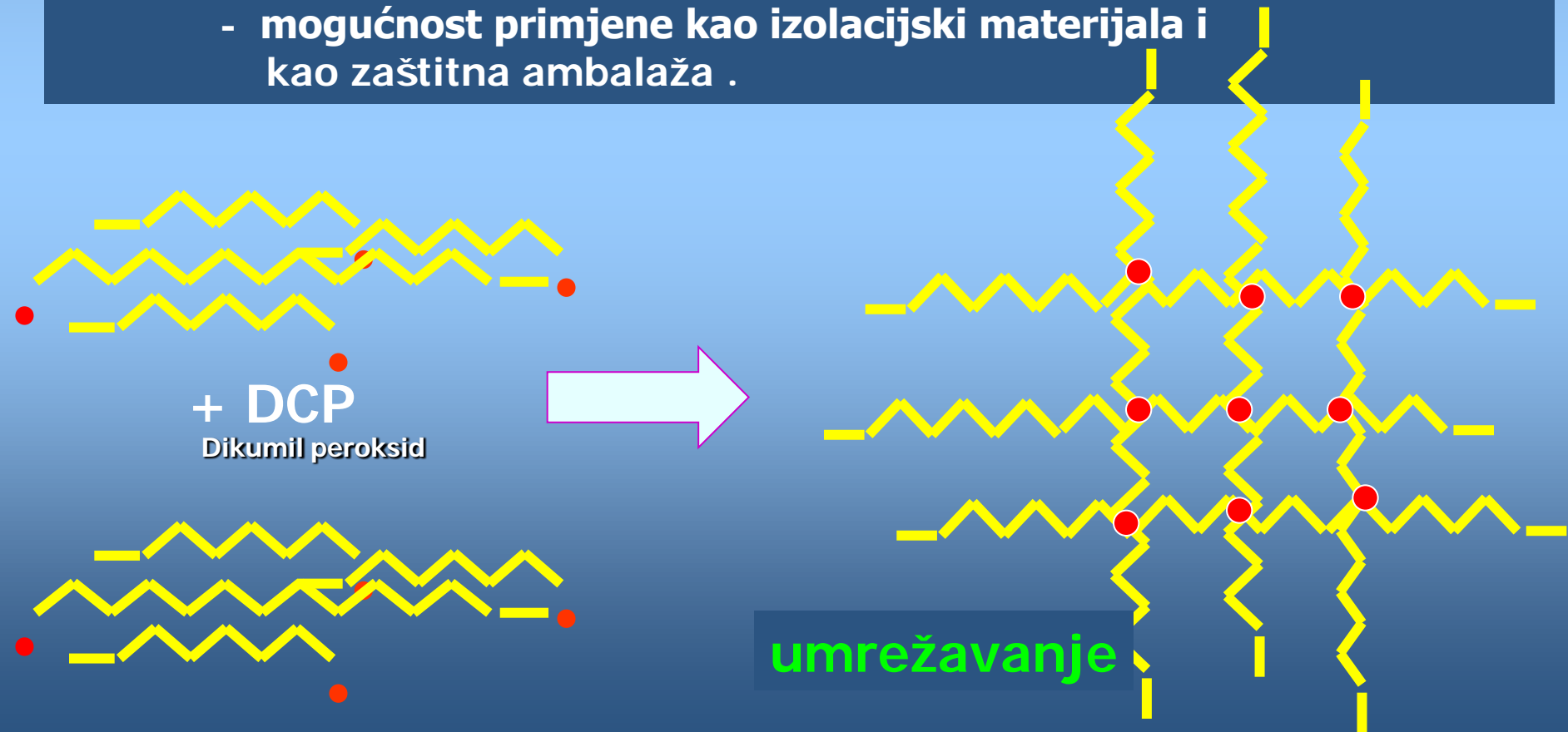


Drugi rješenje

Nemješljivi polimerni otpad se **umrežava**.

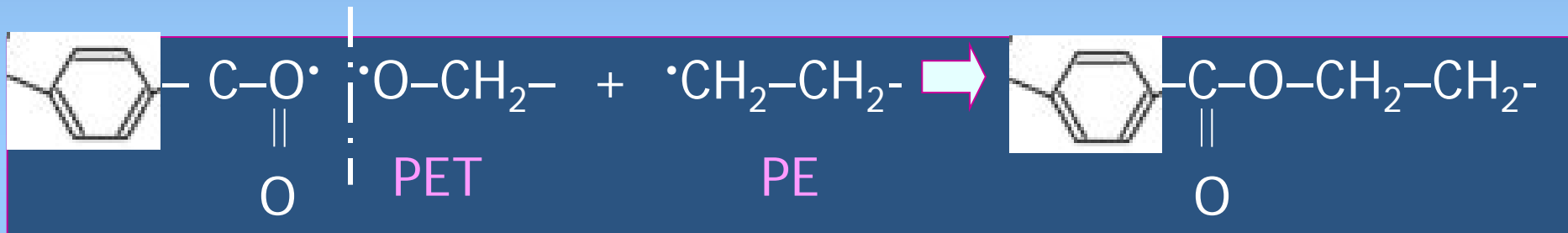
Leidner je opisao postupak **umrežavanja plastomera** – DCP

- umreženi materijal postaje savitljiviji,
- rastezanje i žilavost se poboljšavaju
- mogućnost primjene kao izolacijski materijala i kao zaštitna ambalaža .



Paul i sur. zapazili su neočekivanu kompatibilizaciju mješavine HDPE/PET

- i utvrdili da je riječ o kemijskim, a ne o fizikalno kemijskim interakcijama



Polim.radikal
PET

Polim.radikal
PE

Polimerni lanac

Mješljive polimerne mješavine:

Poli(vinil-klorid) - poli(metil-metakrilat)

Poli(viniliden-florid) - poli(metil-metakrilat)

Poli(vinil-klorid) - poli(ϵ kaprolaktan)

Poli(metil-metakrilat) - poli(etilen-oksid)

Polistiren-poli(2,6-dimetil-1,4-fenil-oksid)

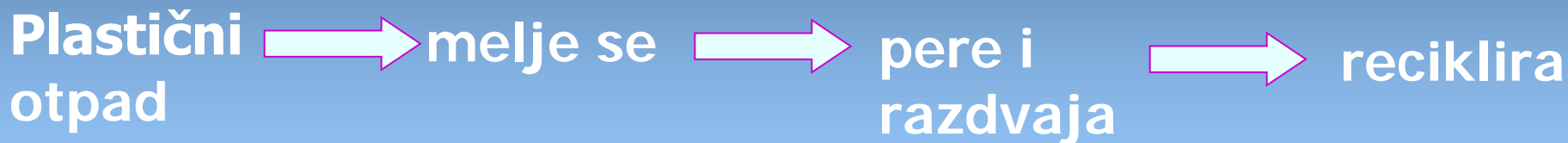
Polistiren-poli(vinil-metil-eter)

Cilj pripreme polimernih mješavina iz polimernog otpada je:

- dobivanje novog materijala dobrih svojstava
- kad je krajnji postupak razdvajanja **značajno podiže** cijenu recikliranja, ekonomski nije isplativ

Princip recikliranja heterogenog PO

- isti kao i kod homogenog PO
- dobiju se proizvodi niže kvalitete



Primjeri primjene proizvoda niže kvalitete:

- u Japanu miješani **plastične otpad** usitnjava se, **pere** te **odjeljuje** u dvije frakcije: poliolefinski i ekspanzirani PS te PS, PVC i termoseti
- Grad **proizvodi** sedam tipova različitih proizvoda uključujući **posude za cvijeće**, **čepove**, **tanjure**, proizvode dijeli građanima besplatno.

Miješani/ heterogeni plastični otpad najčešće je isplativo energetski oporabiti jer su postupci razdvajanja tehnološki zahtjevni i ekonomski neisplativi.

Recikliranje DUROMERA

Recikliranje plastičnog otpada iz duromera (termoseta) otežano je jer se ne mogu preradivati taljenjem zbog njihove strukturne građe (*umreženi su*)

MEHANIČKO RECIKLIRANJE u taljevini **TEHNIČKI NIJE IZVEDIVO**
- nemaju temp. taljenja

Njihovim recikliranjem dobivaju se goriva (**energetski oporavak**), a mogu se upotrebljavaju mljeveni **kao punila** za polimerne materijale; **mehaničko recikliranje**

Zbog velikih **ograničenja u svojstvima**, materijale iz **duromera** moguće je kemijski reciklirati, **mehanički reciklirati** mljevenjem i energetski oporaviti.

POSTUPCI MEHANIČKOG RECIKLIRANJA

Postupci prerade :

- ekstrudiranje
- injekcijsko prešanje
- prešanje

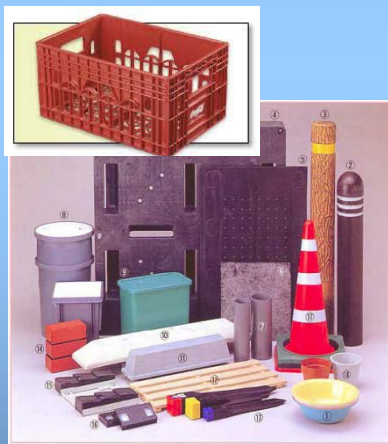
Postupci mehaničkog recikliranja u potpunosti su jednaki postupcima prerade u **industriji primarne proizvodnje čistih polimernih materijala**



POSTUPANJE S POLIMERNIM OTPADOM NAKON UPOTREBE

PRIMJENA MATERIJALA

- toplina
- svjetlo (*UV zračenje*)
- mehaničko naprezanje
- utjecaj različitih medija



**NOVI
PROIZVODA**
injektiranjem,
ekstrudiranjem
ili prešanjem

RECIKLAT
ekstrudiranjem



**ODLAGANJE USLIJED
DEGRADACIJE**

PREDOBRAĐA
Prikupljanje, razdvajanje,
pranje, usitnavanje

RECIKLIRANJE
prerada u taljevini
kod povišene temp

- Uz dodatak
- reciklostabilizatora
 - čistog polimera
 - stabilizatora
 - ekstendera –
produživači lanca

EKSTRUDIRANJE, INJEKTIRANJE, PREŠANJE

- EKSTRUDIRANJE je postupak prerade u taljevini pri čemu dolazi do homogenizacije obrađenog polimernog otpada i njegovih dodataka (*stabilizatora, punila, čistog polimera...*).
- Kao produkt najčešće se dobivaju **granule** koje se dalje prerađuju **injekcijskim prešanjem** ili **prešanjem** u gotov proizvod .
- Ekstrudiranjem, također moguće je dobiti gotov proizvod - prerada filmova ekstruzijom

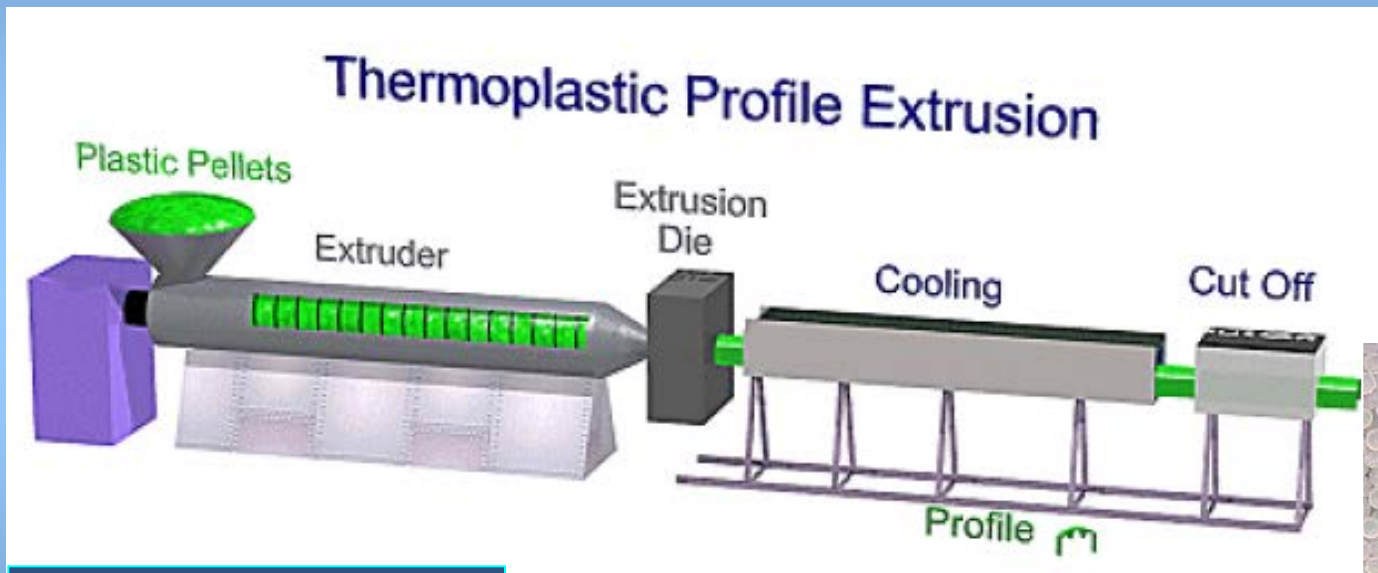
Recikliranjem dobiveni granulat ima široku primjenu u proizvodnji plastike za potrebe građevinske industrije:

- proizvodnju plastičnih cijevi,
- različitih stupova,
- vrtnog namještaja,
- skladišnih paleta,
- materijala za zvučnu i hidro izolaciju,
- rubnike cesta i sl.



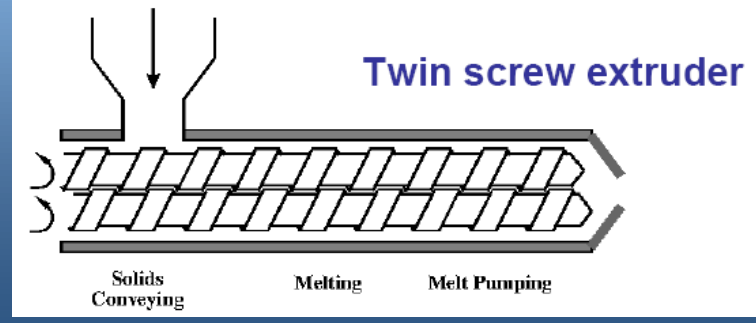
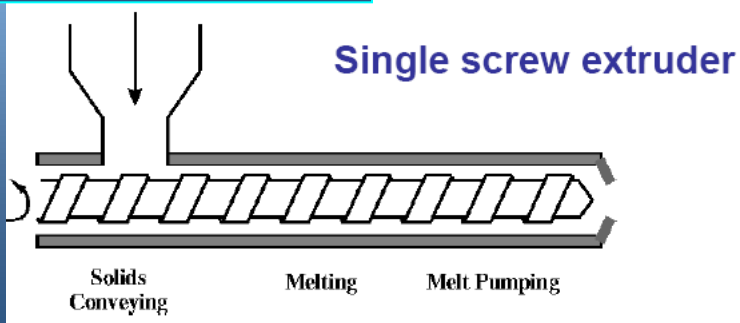
Ekstrudiranje

- je proces prerade polimera taljenjem gdje rastaljena plastika pod tlakom prolazi kroz diznu i hladi se na zrakaku ili vodi, reže u granule.



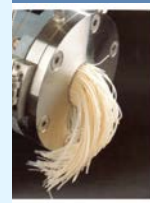
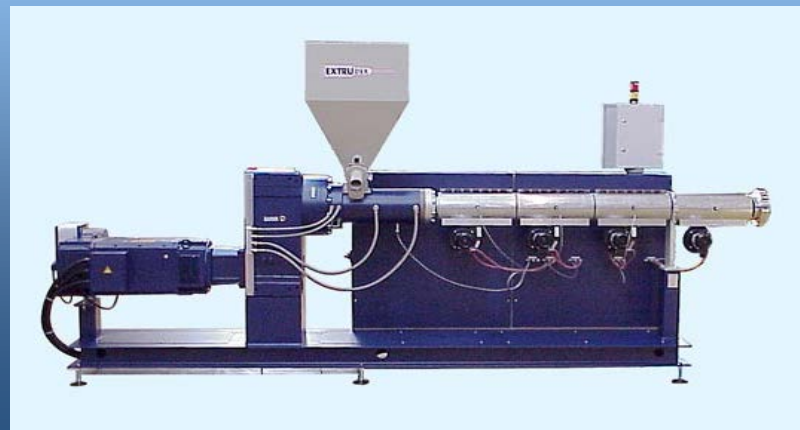
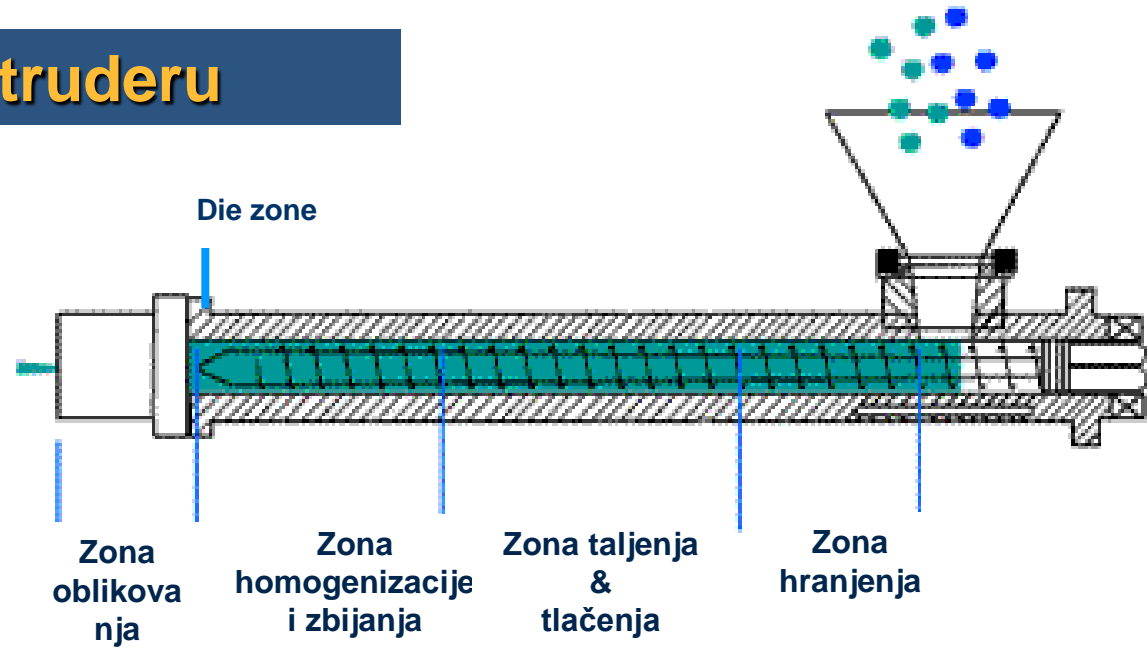
Homogenizacijaf;
- Polimera
- punila
- pigmenta
- stabilizatora

Extruderi mogu biti:

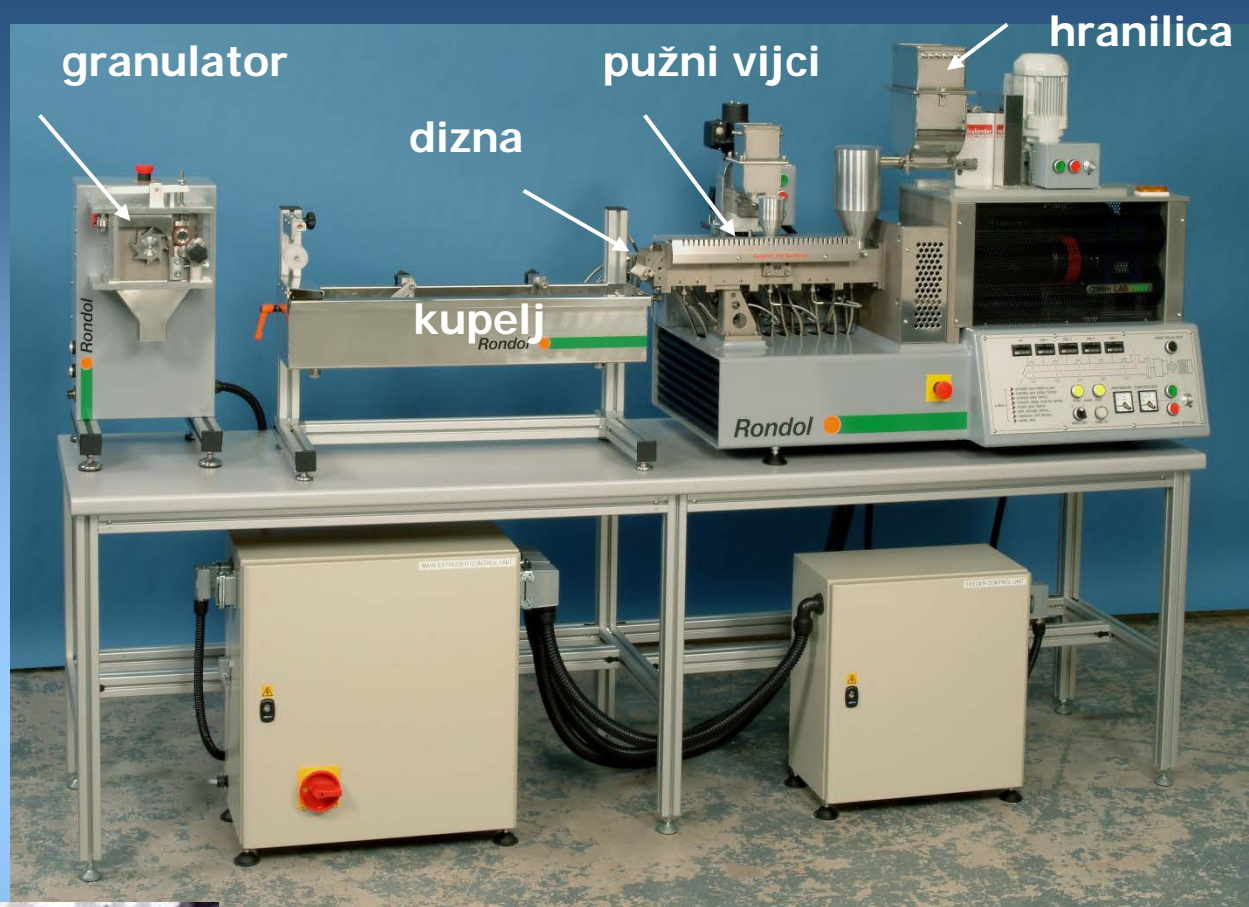
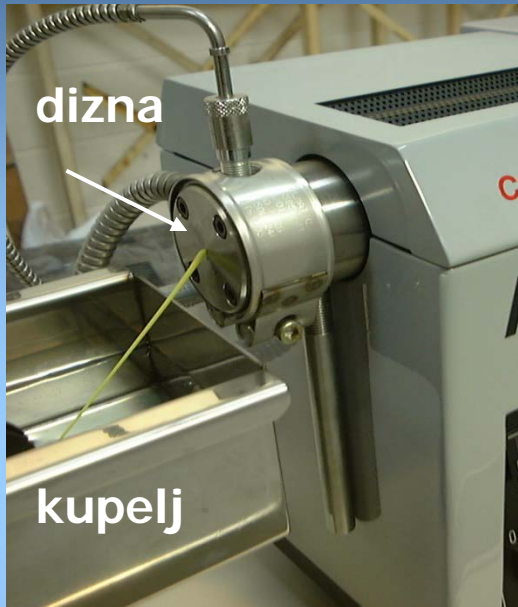


Ekstrudiranje

Zone u ekstruderu



EKSTRUDIRANJE



reciklat-reciklirani PO

POLISTIREN

EKSPANDIRAJUĆI
POLISTIREN



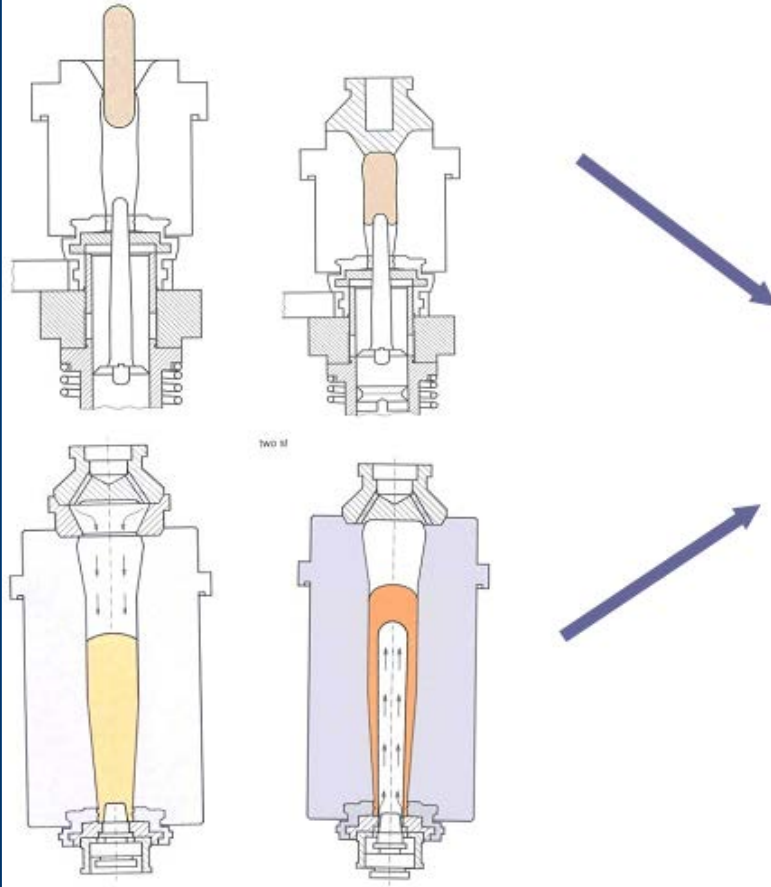
EKSTRUDIRANJE

Prerada FILMOVA
ekstruzijom

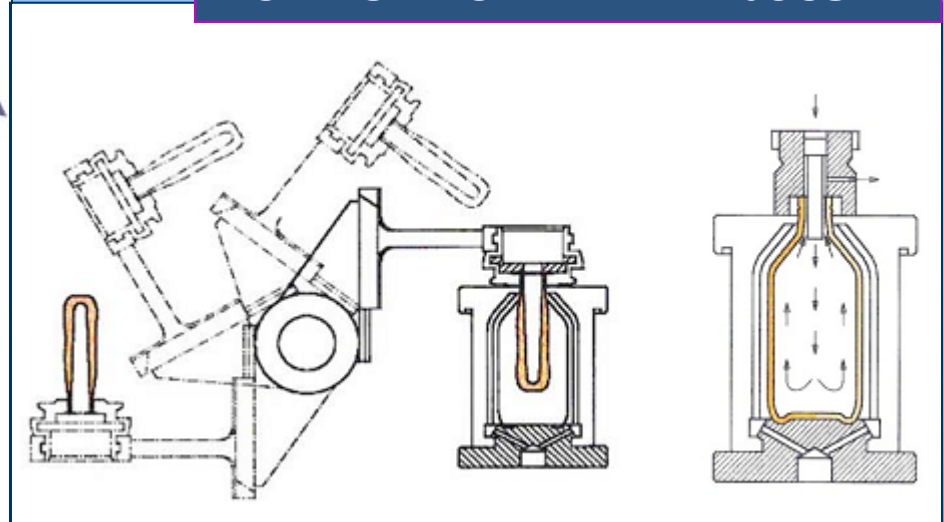


EKSTRUDIRANJE UPUHIVANJEM

Dobivanje PREDOBLIKA

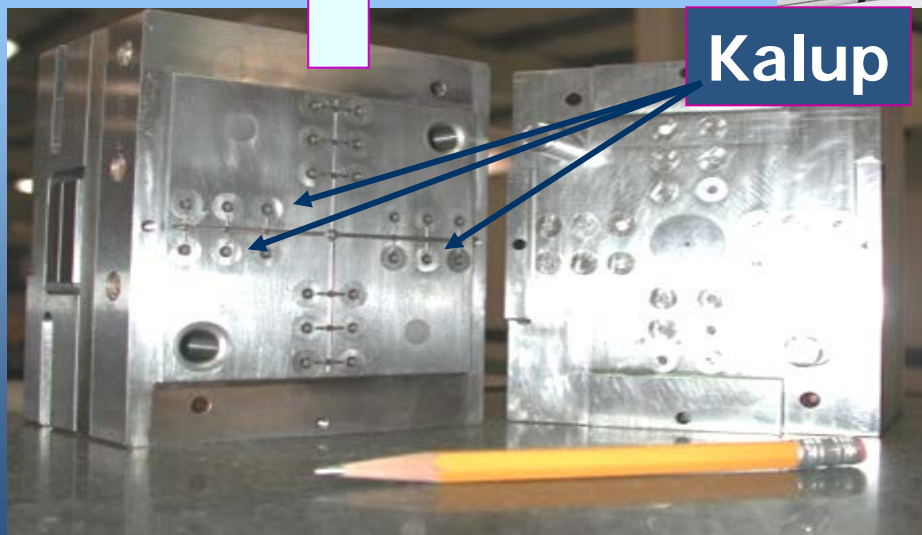
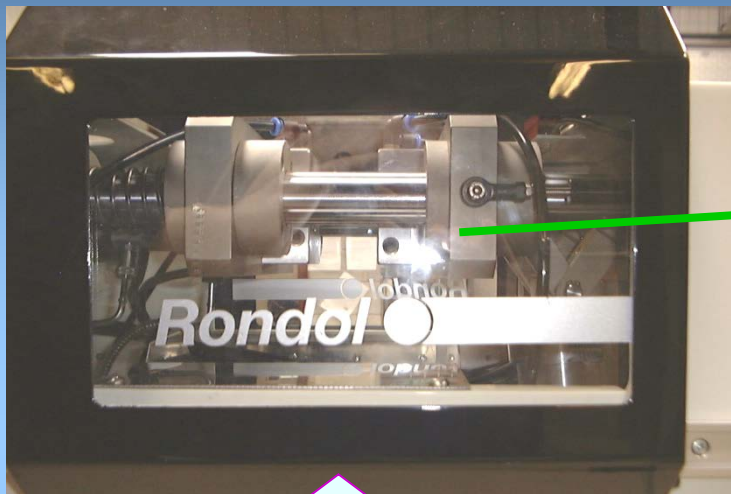


KONAČNI OBLIK PET boce



PRERADA INJEKTIRANJEM

Injekciono prešanje je postupak prerade polimera gdje se rastaljeni materijal pod tlakom ubacuje (injektira) u kalup željenog oblika.



PRERADA INJEKTIRANJEM

Injekciono prešanje



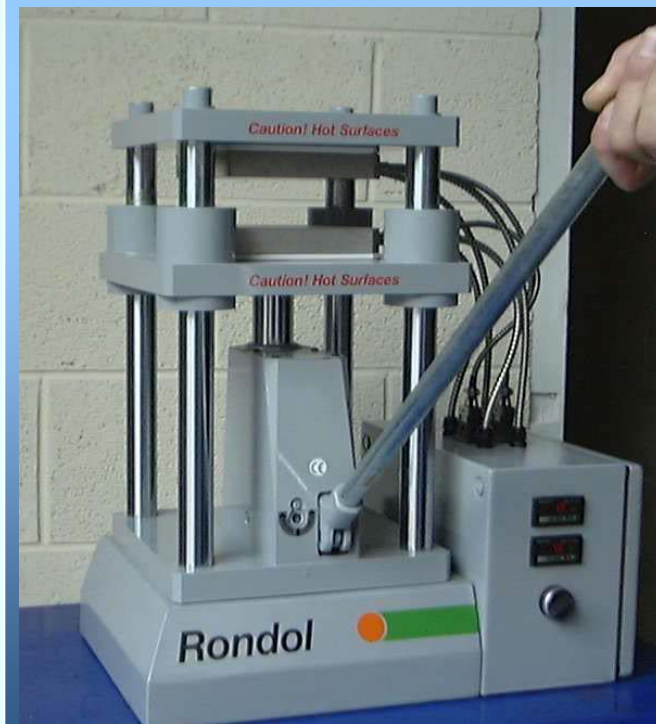
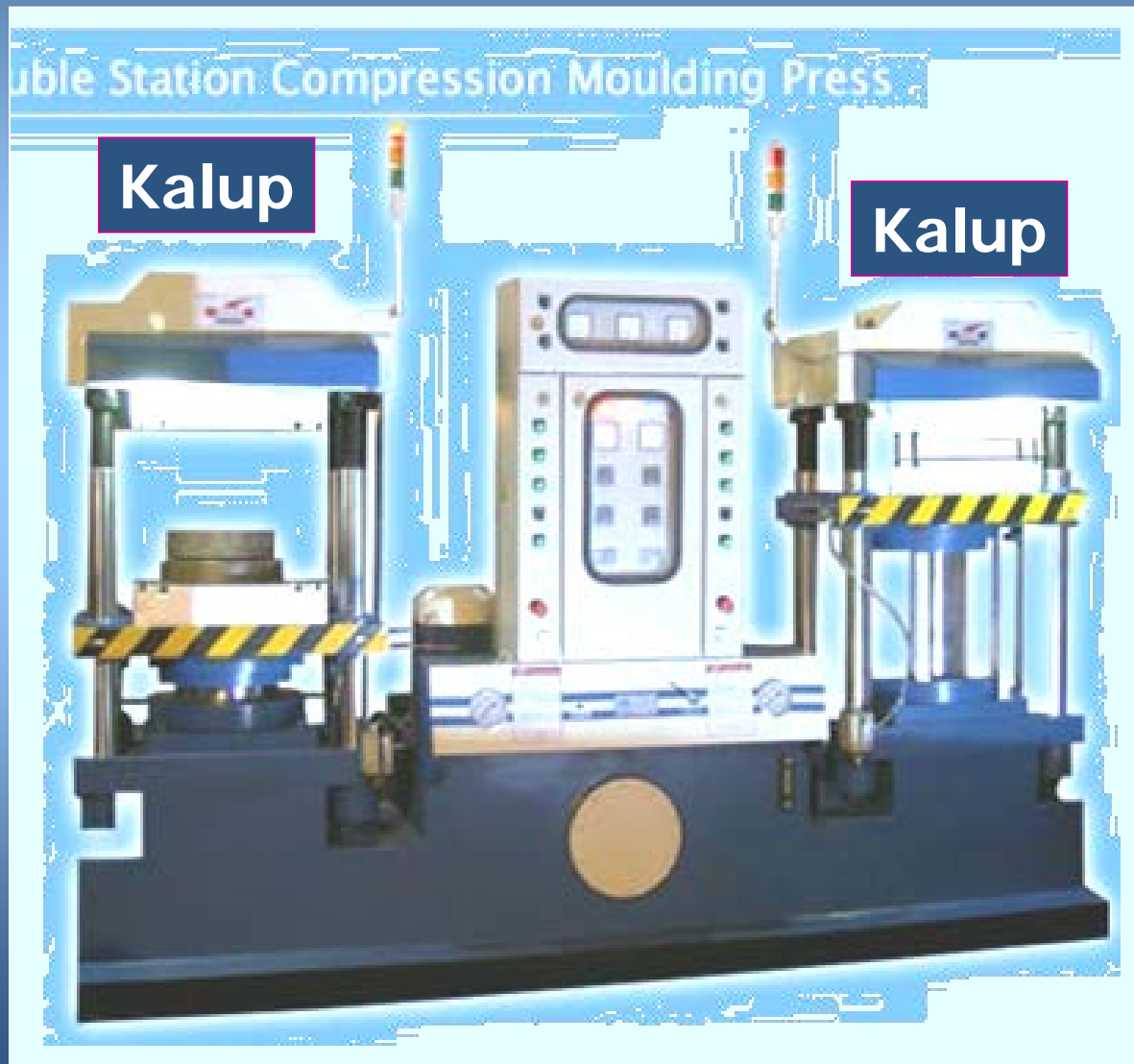
Proizvod



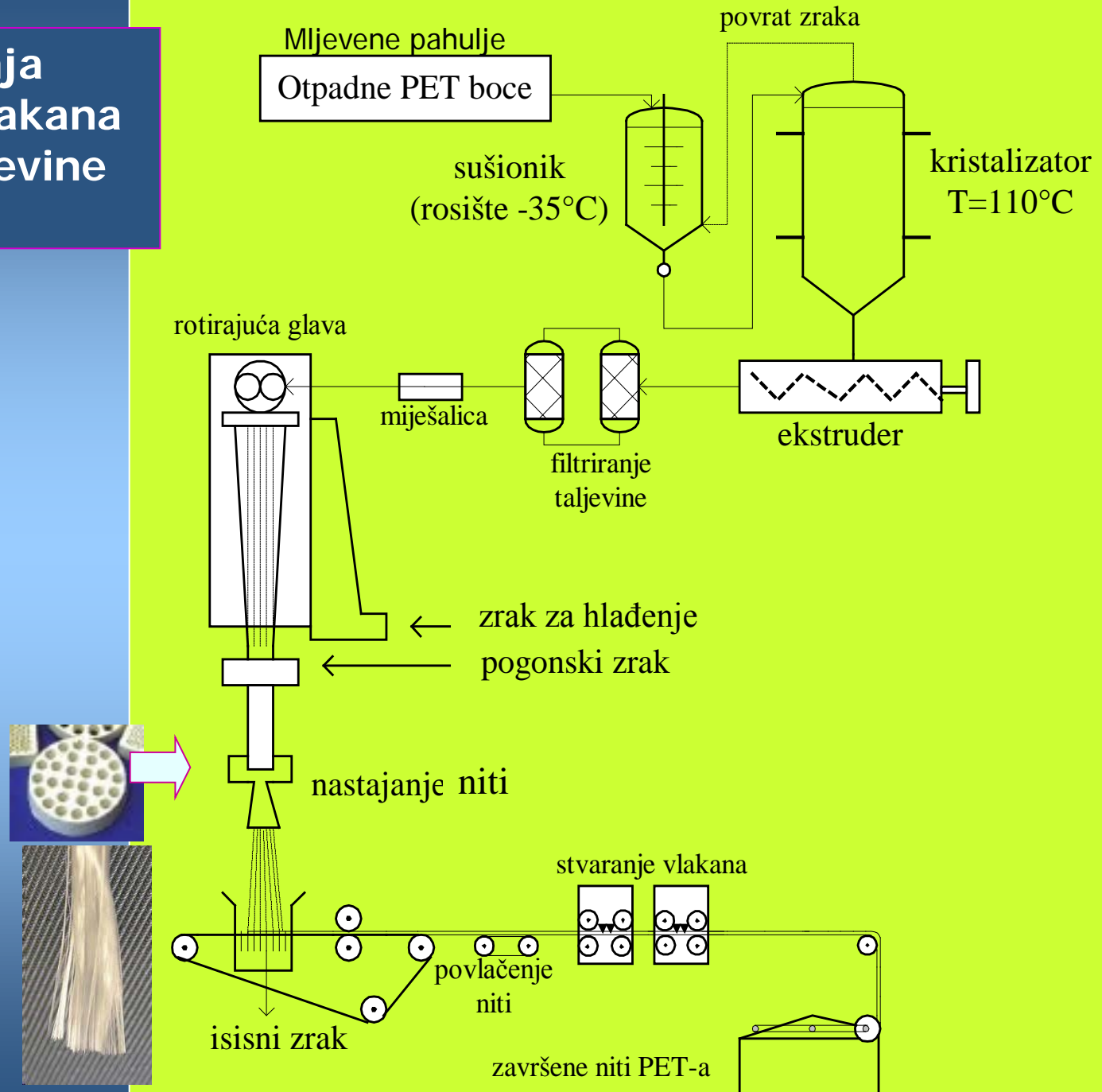
Proizvod



PRERADA PREŠANJEM



Shema postrojenja dobivanja PET vlakana preradom iz taljevine

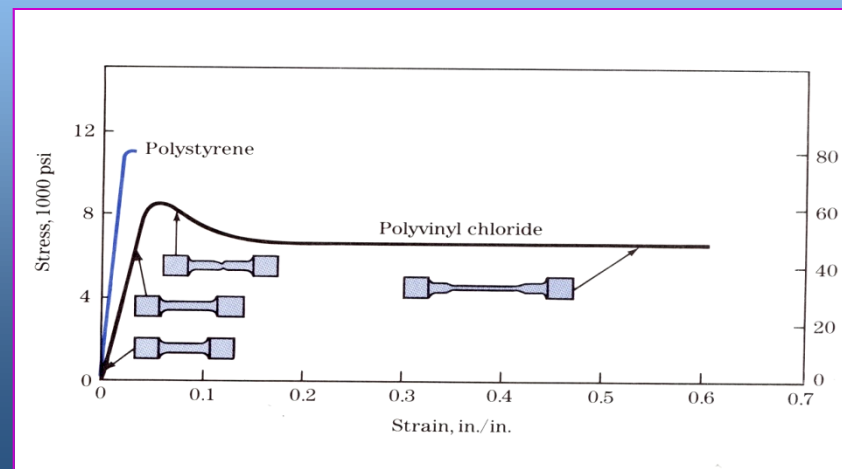


Kvaliteta recikliranog materijala/proizvoda

Ocjenjuje se na osnovi određivanja
mehaničkih, kemijskih, fizičkih svojstava proizvoda

SVOJSTVA

- **Mehanička** – čvrstoće, tvrdoća, elastičnost
- **Kemijska** – topljivost, kem. postojanost, gorivost..
- **Fizička** – viskoznost, gustoća...
- **Optička** – transparentnost
- **Električna** – vodljivost, nevodljivost ..



Kvaliteta recikliranog materijala/proizvoda

Kvaliteta recikliranog proizvoda ovisi o kvaliteti ulazne sirovine:

- čistoći mljevenca /pahulja dobivene tijekom predobrade
- o svojstvima mljevenca (degradiran/ostario)

Kvaliteta recikliranog proizvoda ocjenjuje se prema svojstvima proizvoda dobivenog iz čistog (eng. virgin) polimera.

Primjer za PET polimer:

Intrinsic Viscosity of PET Grades

	Application	IV Value
Fiber Grade	Textiles	0.40-0.70
	Technical	0.72-0.98
Bottle Grade	Water bottles	0.70-0.78
	Carbonated soft drink grade	0.78-0.85
Film Grade	Biaxially oriented PET film	0.60-0.70
	Thermoforming sheet	0.70-1.00
Engineering Grade	Monofilament	1.00-2.00

Iz primjera **predobrade PO** i iz primjera **mehaničkog recikliranja**

vidljivo je da **nije moguće** imati

- **jedinstven sustav recikliranja**, tj. **jedinstveno postrojenje** ili
- **jedan postupak recikliranja**,
- **već je potrebno osmisliti zaseban sustav recikliranja za svaki polimer i/ili svaki proizvod želi li se postići proizvodnja potrebne kvalitete i min. troškova obrade PO.**

Najznačajnija postrojenja za mehaničko recikliranje PO su za recikliranje:

- **PE – za filmove i folije i**
- **postrojenja za recikliranje PET – boca**
- **duromeri i gume (mehaničko recikliranje mljevenjem)**