

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

Energetski oporavak

■ Energetski oporavak

- je recikliranje PO **spaljivanjem** i dobivanjem toplinske energije, koja se iskorištava kao toplina i/ili električna energija.

- je termička obrada (tretiranje) PO, a proces obrade (spaljivanja) je **kontroliran**, podrazumijeva kontrolu:

- temperature
- dovod kisika
- pročišćavanje plinske faze
- odvođenje plinovitih nus produkata (*N, S, Cl*)
- pročišćavanje plinske faze od čestica (*lebdećeg pepela*)
- zbrinjavanje donjeg pepela

■ U zemljama EU s **dobro organiziranim sustavom** gospodarenja otpadom reciklira se više od 90% ukupnog otpada

- Energetski se oporabi od 68 -80 %
- Reciklira se od 25 -38 %.

■ U zemljama EU sa **slabo razvijenim sustavom** odlaže se 60-80 %

Energetski oporavak

■ PREDNOSTI ENERGETSKOG OPORAVKA

- PO može zamijeniti i do 80% ugljena (očuvanje resursa)
- – ima visoku ogrjevnu vrijednost -procjenjuje se na 35 MJ/kg,
- - prilikom kontroliranog spaljivanja smanjuju se količine nus-produkata, tj.

nastajanje dušikovih i sumpornih oksida te dioksina koji nastaju u nekontroliranim uvjetima i termoelektranama na ugljen.

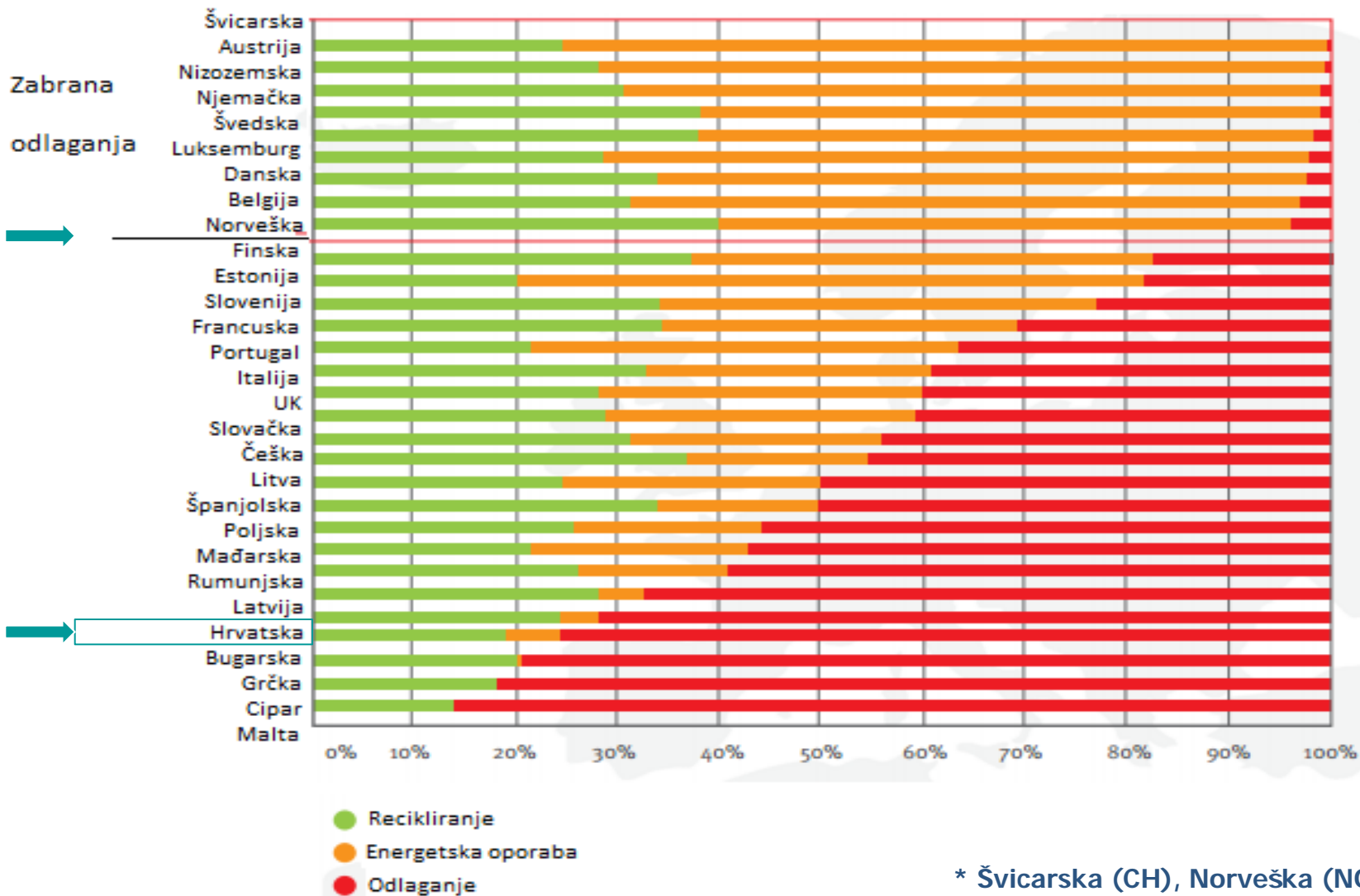
Smanjenje nastajanja stakleničkih plinova uslijed

<u>Recikliranje PET-a</u>	<u>smanjuje emisije</u>
Mehaničko	1000 - 1700 eCO ₂
Spaljivanje	600 - 800 eCO ₂

Ogrjevena vrijednost polimernih materijala u usporedbi s konvencionalnim gorivima

Gorivo	Ogrjevena vrijednosti (MJ/kg)
Metan	53
Benzin	46
Ulje	43
Ugljen	30
PE	43
Miješana plastika	30-40
Miješani komunalni otpad	10

Zastupljenost pojedinih tehnoloških postupaka recikliranja PO u EU- 28 + CH/NO* u 2014.



Energetski oporavak

U suvremenom industrijskom društvu postoje **otpadne** tvari koje se **ne mogu ponovno upotrijebiti ili materijalno reciklirati**, odnosno recikliranje nije ekonomski isplativo (*plastični i gumeni otpad.*)

Mnoge razvijene zemlje **koriste energetski oporavak** PO budući da **bilance energije tvari pokazuju** kako se u spalionici otpada može dobiti **dvostruko više** iskoristive **energije**, nego npr. **od metana na odlagalištu.**

➤ **Proizvodnja energije iz otpada**

Termička obrada PO u stalnom je porastu.

Mnoga **postrojenja za spaljivanje** otpada opremljena su **parnim kotlovima** koji pretvaraju **toplinu u energiju**; **vruća voda i/ili para** *kojom se opskrbljuju stambeni objekti, lječilišta, grijanje bazena* ili se proizvodi **električna energija**.

Energetski oporavak

Krajem 2001. godine broj spalionica otpada u svijetu značajno se povećao, npr. u Japanu bilo je izgrađeno 210 spalionica.

Te spalionice imaju kapacitet proizvodnje energije od 1.06 milijuna volti godišnje, opskrba energijom 2.1 milijun kućanstava kad je godišnja potrošnja npr. 5000 kWh po kućanstvu.

Sustavi za spaljivanje u spalionicama značajno su danas unaprijeđeni s ciljem povećanja iskoristivosti koja je s 5-15% povećana na 25%.

Danas u svijetu raste broj spalionica otpada kod nerazvijenih zemalja dok razvijene zemlje imaju čak previše jer nemaju dovoljno odgovarajućeg otpada za spaljivanje.

Energetski oporavak

Spaljivanje plastičnog otpada

- **Spaljivanje, odnosno gorenje** - je proces koji započinje nakon izlaganja polimera izvoru topline (vatre) – dolazi do zapaljenja i oslobađanja
 - *topline* i
 - *produkata razgradnje*, tj. dolazi do **gorenja**,
- pritom izgaranje materijala može biti **potpuno** ili **nepotpuno**.
- Ukoliko u procesu izgaranja ima
 - više zraka od potrebnog
 - javljaju se dodatni produkti izgaranja **dušikovi, sumporni oksidi** i povećana koncentracija **CO₂**,
 - - manje zraka
 - javljaju se **produkt nepotpunog** izgaranja i **CO**,
 - optimalna količina zraka
 - štetni nus-produkte izgaranja su minimalni.

Proces izgaranja ovisi o stehiometriji, koja se određuje iz kemijske jednadžbe, prisutnih tvari, a važna je za kinetiku izgaranja.

Stehiometrija određuje (*procjenjuje*) koncentraciju O₂ za:

- potpuno izgaranje
- udjele nastalih produkata izgaranja

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	+	$146 m^3$	O_2	\Rightarrow	$90 m^3$	CO_2 + $112 m^3$
10 kg butana	10 kg	+	$25 m^3$	O_2	\Rightarrow	$16 m^3$	CO_2 + $19 m^3$

Određuje se količina zraka, odnosno kisika:

1. za potpuno **izgaranje** i određuje se
2. količina **nastalih produkata** izgaranja:

U spalionicama se kontrolira dovod zraka (O₂ u zraku 21%).

Za procjenu dovoda zraka/ kisika potrebno je znati približan sastav otpada koji se spaljuje

Termodinamika izgaranja

Procjena:

- oslobođene količine topline preko
 - entalpije potpunog izgaranja ($\Delta H^{\theta}_{\text{izg}}$, J/mol)
 - entalpije formiranja produkata ($\Delta H^{\theta}_{\text{for}}$, J/mol)

Provodi se - prema **kemijsko-termodinamičkoj bilanci entalpija** kemijskih reakcija

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

Procjena vrijedi: (a) samo za standardne uvjete

(b) samo za potpuno izgaranje

Kinetika izgaranja

- Kinetiku izgaranja neophodno je odrediti da se
 - utvrdi brzina kemijske reakcije izgaranja
 - bitno utječe na stehiometrijski odnos nastalih produkata.
- Uzroci netočnosti **stehiometrijskih** i **kemijsko-termodinamičkih** izračuna su:
 - (a) prespore kemijske reakcije ili
 - (b) značajni (velik) udio *disociranih* produkata izgaranja pri višim temperaturama.
- Kinetika izgaranja određuje se eksperimentalno (TGA)
- količine disociranih produkata izračunavaju na temelju reakcije kemijske ravnoteže.

Spaljivanje plastičnog otpada – proces gorenja

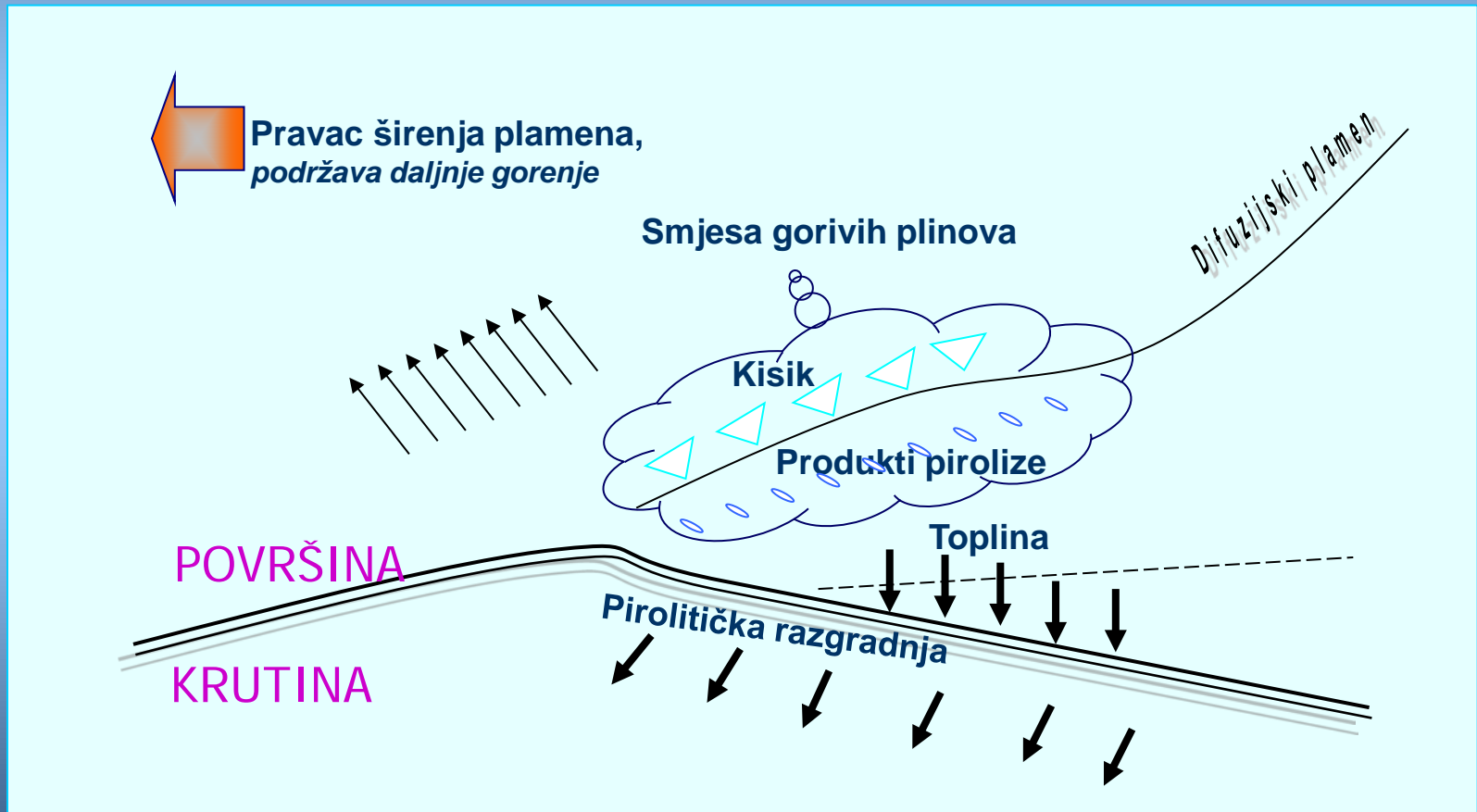
- a) Izlaganjem polimera struji topline (*vatri*)
 - dolazi do **mekšanja** i **taljenja** polimera, zatim
 - do **razgradnje** polimera (pirolitička) -**nastaju i oslobađaju se polimerne pare.**

Miješanjem **polimernih para** sa **zrakom** nastaje **smjesa gorivih plinova.**

- b) Održavanje plamena na površini materijala posljedica je **zapaljenja**, polimernih para, koje nastaju **izgaranjem** (razgradnjom) i započinje **gorenje** polimera.
- **c) Proširenje gorenja** izvan zone zapaljenja definira se kao **širenje plamena** – ako nema širenja se proces gorenja će se zaustaviti.

Za ostvarenje procesa **gorenja** značajne su faze:

- ❑ razgradnja *i* zapaljenje polimera
- ❑ **izgaranje** (oslobađanje topline) *i* **gorenje** te
- ❑ širenje plamena.



■ Razgradnja (dekompozicija)

- Razgradnja je endoterman proces - potrebno je dovesti **više** energije od **energija veze** između pojedinih atoma
- između 200 i 400 kJ/mol dovoljna $E_{aktivacije}$ za cijepanje C-C veza
- **Svaki polimer** ima različit kemijski sastav i **strukturu** te je potrebna različita
- -**energija za** njegovu **dekompoziciju** i
- - **oslobađaju različitu količinu topline** (imaju različitu orjevnu vrijednost)

Polimer	$T_{deg}(^{\circ}C)$	Polimer	$T_{deg}(^{\circ}C)$
PE	340-440	PMM	180-280
PP	320-400	PAN	250-300
PS	300-400	PA-6	300-350
PVC	200-300	PA- 6,6	320-400
PTFE Poli(tetraflour- etilen), tj. teflon	500-550	Celuloza	280-380

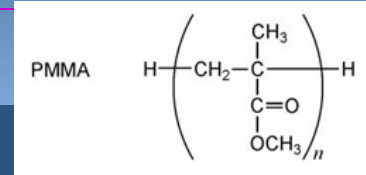
- Dekompozicija molekule -reakcije izmjene slobodnih R•
 - inicirana je s **kisikom** ili oksidacijskim onečišćenjima

- Oksidacijska razgradnja polimera:
 - nastaju $\text{-COO}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\text{-CO}\bullet$ radikali
 - dolazi do cijepanja lanca.
- Slobodni radikali - odgovorni su za proces širenja plamena
- Nastajanje tih visoko energetskih vrijednih radikala prikazano je jedn.

Početak	Poliolefin	$\xrightarrow{\Delta}$	$\text{R}\bullet + \text{H}\bullet$	(1)	} konc. i brzina
Rast/	$\text{R}\bullet + \text{O}_2$	\rightarrow	$\text{ROO}\bullet$	(2)	
povećanje	$\text{ROO}\bullet + \text{RH}$	\rightarrow	$\text{ROOH} + \text{R}\bullet$	(3)	
	ROOH	\rightarrow	$\text{RO}\bullet + \bullet\text{OH}$	(4)	

- (1) formira $\text{R}\bullet$ radikale
- (2) formira $\text{ROO}\bullet$ peroksi radikale
- (3) formira ROOH hidroperoksi radikale
- (4) formira $\text{RO}\bullet$ radikale i visoko reaktivne $\bullet\text{OH}$ radikale

Nastali radikali **uzrokuju degradaciju i ubrzavaju** nastaje **različiti** produkata **razgradnje** ovisno o sastavu polimera.



- **poli(metil-metakrilat)** - formira preko 90% **monomera**
- **polietilen** - formira radikale zasićenih i nezasićeni **ugljikovodika**
- **poli(vinil- klorid)**
 - u I. koraku - eliminira se klor kroz nastajanje kloroovodika,
 - u II. koraku – formiraju se polieni, tj. alifatski i aromatski ugljikovodici
- Tijekom razgradnje nastaju još:
 - plinoviti produkti i karbonizirani ostaci (ugljen)
 - gotovo uvijek nastaju posebni ugljikovodični ostaci; kao kod: poliakrilonitrila ili poliamida

■ Izgaranje polimera - gorenje

- Gorenje polimernih materijala ovisi o:
 - količini kisika,
 - temperaturi i
 - fizikalno kemijskom svojstvu polimera
- Reakcije koje nastaju uslijed **dekompozicije** s kisikom su **egzotermne** - oslobađaju **energiju** koja se koristi za **pirolitičku endotermnu** reakciju (*rasplinjavanje polimera*)
- Gorivi plinovi nastaju uslijed pirolize polimera, a nastali produkti miješaju se s kisikom i
- dosežu **granicu zapaljenja** – *plamenom ili samo zapaljenjem*
- Temperature zapaljenja (*flash-ignition*) i/ili samo zapaljenja različitih polimera utvrđuju se prema standardu **ASTM D 1929**
- Važne za primjenu polimera, kao i za recikliranje.

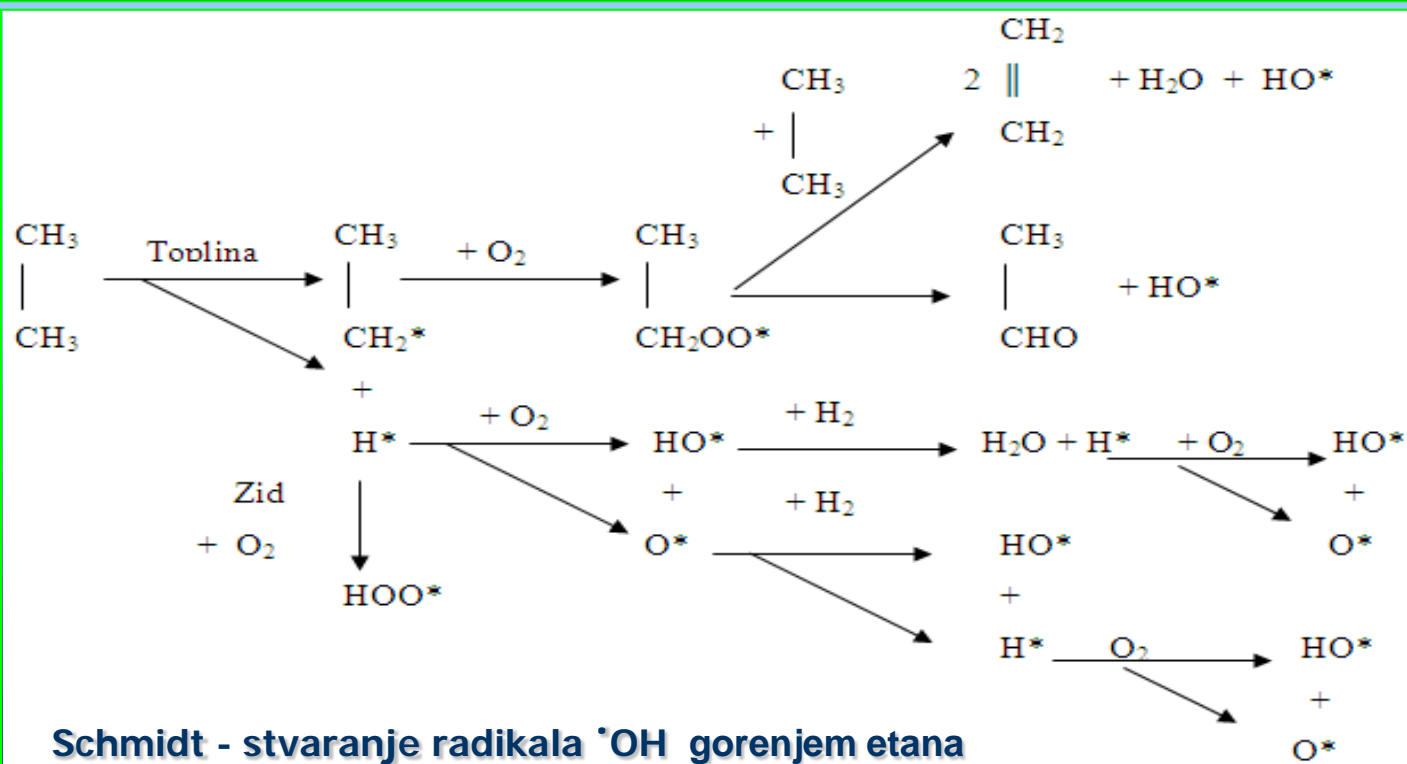
Polimeri	Temperatura zapaljenja (°C)	Temperatura Samo zapaljenja (°C)
Polietilen	340	350
Polipropilen	320	350
Polistiren	350	490
Poli(vinil-klorid)	390	450
Poli(tetrafluor- etilen)	560	580
ABS	390	480
PMM	300	430
Poliakrilonitril	480	560
Poliamid 6	420	450
Poliamid 6,6	490	530
Poliuretan	310	415
Pamuk	210	400

•Širenje plamena

Egzotermna reakcija izgaranja *dodatno* pojačava pirolizu te se **povećava** nivo **plamena**. konc. slobodnih radikala ugljikovodika i njihova *difuzija* kroz plamen potiču širenje plamena. Reakcije nastajanja slob. radikala:

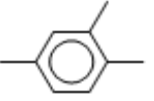
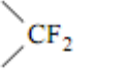
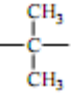
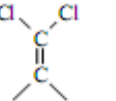

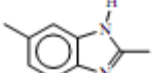
Širenje	$\text{CH}_4 + \text{OH}\cdot$	\rightarrow	$\text{CH}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(5)
	$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot$	\rightarrow	$\text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$	(6)
	$\text{CH}_3\cdot + \text{O}$	\rightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	(7)
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\cdot$	\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 formiraju $\text{H}\cdot$ i $\cdot\text{OH}$ radikali.
 - Ti se radikali **prenose velikom** brzinom na *prednji dio plamena* –
 - 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 konc. kisika**, a uzrokuju **dim, čađu** i druge ugljiku slične **ostatke**



- Utjecaj **topline izgaranja** (koja se oslobodena tijekom gorenja) na širenje plamena;
 - visoke vrijednosti ΔH - povećavanju, ubrzavaju širenje plamena
 - niske vrijednosti ΔH usporavaju ili gase plamen

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

Structural Group	Contribution (kJ/mol-K)	Structural Group	Contribution (kJ/mol-K)
	30.6		1.8
	29.5		0.1
	28.8		-8.8

Molarni doprinos pojedinih kemijskih skupina, koji se oslobađaju kod gorenja, toplini izgaranja



Gorivost polimernih materijala

Određuje se prema standardima (ASTM ili EN ISO).
specifikacija svakog testa definirana je standardom:

- **Uzorak,** d=50-30 mm, š=10–100mm, v=3-25mm
 - **Orijentacija uzorka,** horizontalna ili vertikalna
 - **Vrsta vatre,** mali plamen ili radijacijska toplina
 - **Okolni uvjeti,** normalni zrak i/ili normalni zrak s dušikom i kisikom
-
- **Test mjerenja i mjerenje gorivosti određuje:**
 - vrijeme zapaljenja i gašenja
 - brzina kapanja taljevine
 - gustoća dima
 - brzina i veličina širenja plamena
 - brzina oslobađanja topline
 - brzina oslobađanja dima i ostalih produkata.

Gorivost polimernih materijala

➤ LOI test ili granični indeks kisika (GIO)

nekog materijala definira minimalnu količinu kisika potrebnog za gorenje tog materijala

$$\text{LOI} = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] + [\text{N}_2]} \times 100$$

LOI > 21
Polimer slabo
gori na zraku



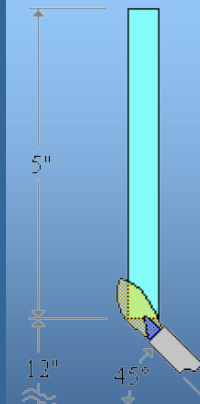
➤ UL 94 test gorenja – vertikalni test

Rezultat mjerenja su oznake: V-0, V-1, V-2

V-0 – uzorak ne smije gorjeti više od 10 sekundi nakon uklanjanja plamena

V-1 - uzorak ne smije gorjeti više od 30 sekundi nakon uklanjanja plamena,
ne otpušta čestice tijekom gorenja

V-2 - uzorak ne smije gorjeti više od 30 sekundi nakon uklanjanja plamena,
otpušta čestice tijekom gorenja



UL 94 test kabina



Vertikalni test gorenja
-dimenzije uzorka
-položaj plamena