

DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Zbrinjavanje polimernog otpada

Zbrinjavanje polimernog otpada

Gospodarenje otpadom - ekonomično i po okoliš razumno upravljanje cjelokupnim životnim vijekom/ciklusom otpada u skladu sa zakonskim obavezama i s punom odgovornošću

Briga o otpadu koji nastaje u svim faza nastajanja proizvoda:

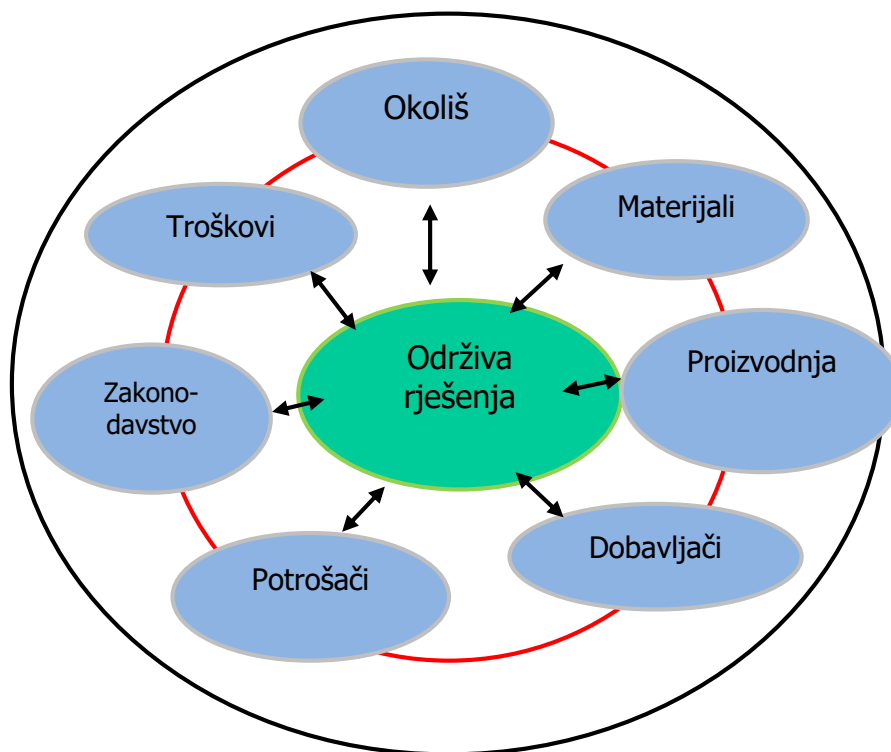
- a) prerada sirovine
- b) proizvodnja: oblikovanje proizvoda
- c) period nakon upotrebe: uključuje skupljanje, prijevoz, iskorištavanje, obrađivanje i odlaganje

Organizirano skupljanje otpada prvi je korak gospodarenja otpadom.

U razvijenim je zemljama organiziranim skupljanjem komunalnog otpada obuhvaćeno više od 90 % ukupne populacije dok je u nerazvijenijim dijelovima u prosjeku to tek oko 30 %.

Održivi razvoj - uravnoteženi tehnološki napredak uz održivi ekonomski razvoj i zaštitu okoliša

- Osnovni koncept održivog razvoja obuhvaća društvo, ekonomiju i okoliš.
- Cilj održivog razvoja moguće je postići ako su u ravnoteži sva tri uvjeta, a za njegovo postizanje potrebno je riješiti čitav niz globalnih i lokalnih problema.



Cjeloviti sustav gospodarenja otpadom u Hrvatskoj:

- uklanjanje odbačenog otpada
- saniranje postojećih neuređenih odlagališta koja ugrožavaju okoliš i zdravlje ljudi
- učinkovito upravljanje tokovima različitih vrsta otpada, od proizvođača otpada do njegovog sigurnog odlaganja.
- plan gospodarenja otpadom u RH definiran je Strategijom gospodarenja otpadom: u skladu je s europskim direktivama
- različiti sustavi skupljanja ambalažnog otpada, a najčešći su:
 - sustav skupljanja po kućanstvima
 - sustav kontejnera na određenim lokacijama
 - sustav pologa (depozita) – otkup PET boca
 - reciklažna dvorišta

Porastom primjene plastičnih materijala porasle su i količine plastičnog otpada, a time i problem njegovog zbrinjavanja.

Neodgovorno odbačena plastika vidljivo i dugotrajno ima negativan učinak na održivi razvoj.

Kvalitetno zbrinjavanje polimernog otpada poželjno je, donosi ekonomsku dobit i štiti okoliš od zagađenja.

■ Prioriteti u gospodarenju polimernim otpadom



1. prevencija i smanjenje nastanka otpada

- ponovna upotreba
- korišćenje proizvoda za neke druge svrhe

2. recikliranje

- mehaničko
- kemijsko
- energijsko

3. odlaganje

4. spaljivanje

Nedostaci polimernog otpada:

- voluminozan
- ne uklapa se u prirodne tokove – većinom nije biorazgradljiv
- za dobivanje koristi sirovine - neobnovljivi resursi (nafta i prirodni plin)

Međutim, za proizvodnju polimernih materijala troši se tek 5 % ukupne količine nafte, a tijekom proizvodnje polimernih materijala onečišćenje zraka i voda nije izrazito.

Prednosti polimernog otpada:

- prikladan za recikliranje: vrijedni novi materijali ili energija
- čuvanje prirodnih resursa ako se provedu postupci zbrinjavanja
- mala masa – olakšan transport (mogućnost komprimiranja)
- očuvanje okoliša

Napredni sustavi zbrinjavanja otpada predviđaju različite tehnologije oporavka polimera, ovisno o njihovim svojstvima:

- mehanički oporavak: dobivanje materijala
- kemijski oporavak: dobivanje kemikalija
- biološki oporavak: biorazgradnja
- energetski iskorištenje energije

Zbrinjavanje otpada u funkciji je:

- a) smanjenja količine otpada koju se mora odložiti
- b) smanjenja upotrebe prirodnih resursa za njihovo dobivanje
- c) zaštite okoliša

Priprema polimernog otpada za zbrinjavanje uključuje: prikupljanje, razvrstavanje materijala, pranje, usitnjavanje, sušenje.

Priprema polimernog otpada za recikliranje



1. skupljanje i transport



2. priprema za recikliranje

razvrstavanje



PET



HDPE



PVC



PS

ostali materijali

papir

metal

staklo



PAP



ALU



FE



pranje i
sušenje

usitnjavanje



Troškovi recikliranja ovise o:

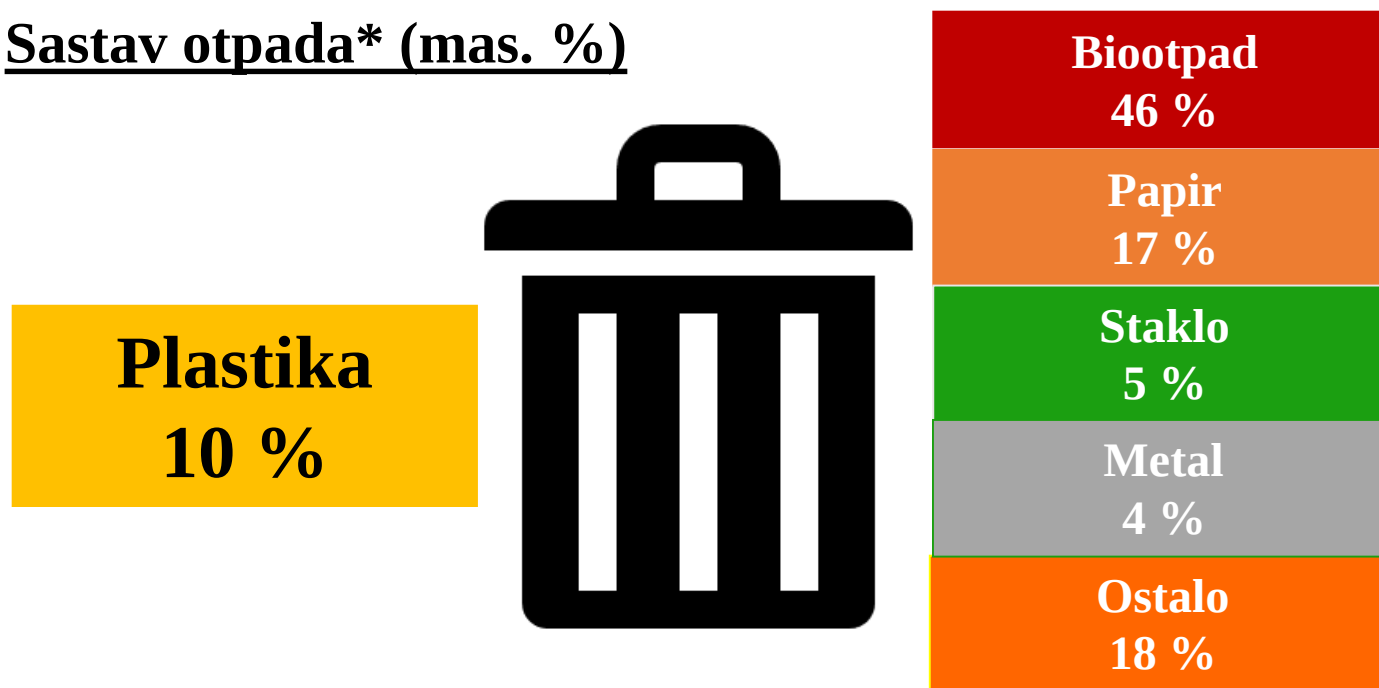
- cijeni transporta prilikom prikupljanja
- kvaliteti i čistoći otpadnog materijala
- kapacitetu postrojenja za recikliranje

Polimerni otpad

Izvori polimernog otpada:

- **domaćinstva** (najviše ambalažnog otpada)
- **ustanove** (škole, bolnice, uprava...)
- **gospodarske grane**: trgovina, industrija, turizam, poljoprivreda, građevinarstvo

Sastav otpada* (mas. %)



*Taurino, R., Bondioli, F., Messori, M., Use of different kinds of waste in the construction of new polymer composites: review, Materials Today Sustainability 21 (2023) 100298.

Polimerni otpad (ambalažni)



poli(etilen-tereftalat)

PET

40 %



poli(vinil-klorid)

PVC

2 %



polietilen visoke gustoće

HDPE

zajedno

22 %



polietilen niske gustoće

LDPE



polipropilen

PP

10 %



polistiren

PS

2 %

Schyns, Z. O. G., Shaver, M. P., Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review, Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42, 2000415.

Mehanički oporavak

Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje - toplinska prerada polimernog otpada taljenjem, tj. ekstrudiranjem s ciljem dobivanja novih polimernih proizvoda.

Na ovaj se način mogu reciklirati **termoplasti** (mogućnost taljenja materijala).

- ❖ najzastupljeniji oblik recikliranja polimera
- ❖ doprinosi smanjenju upotrebe prirodnih resursa
- ❖ smanjenje nastajanja otpada, nema velik utjecaj na okoliš

Dolazi do zagrijavanja polimera što uzrokuje rekristalizaciju te promjenu molekulskih masa - dovodi do promjene:

- ❖ prekidne čvrstoće
- ❖ tvrdoće
- ❖ elastičnosti

Reciklirani termoplasti iz čistog polimernog otpada koriste se uglavnom

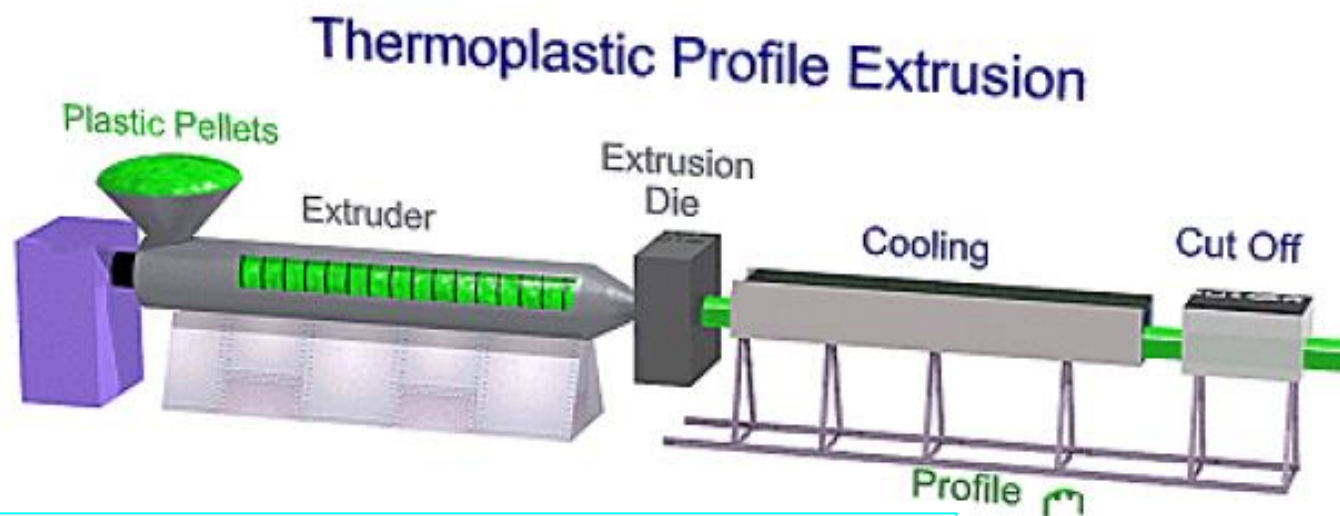
- za dobivanje proizvoda niže kvalitete
- za druge namjene od primarne

Reciklirani termoplasti koji sadrže dio čistog polimera i dio polimernog otpada:

- moguća upotreba za primarnu namjenu, ekonomski povoljno

Postupak mehaničkog recikliranja ekstrudiranjem

Proces prerade polimera taljenjem gdje se plastika tali, prolazi kroz ekstruder i pod tlakom izlazi iz njega kroz odgovarajući otvor (dizu).

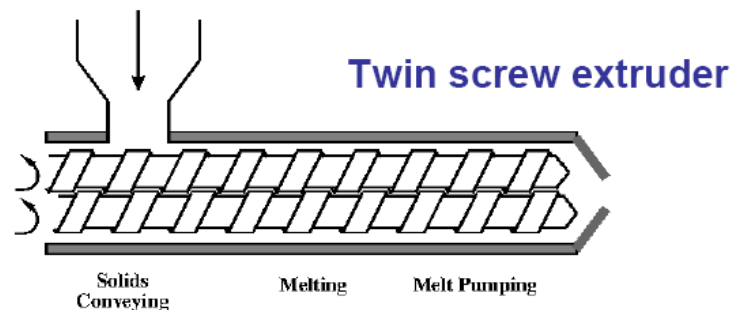
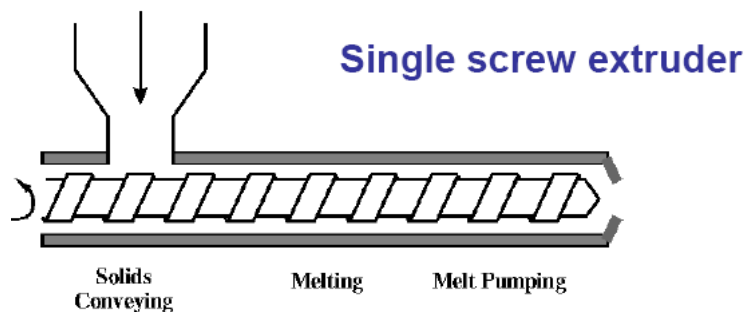


Homogenizacija

- polimera
- punila
- pigmenta
- stabilizatora



Ekstruderi mogu biti: jednapužni i dvopužni



Mehaničko recikliranje:

❖ *primarno recikliranje čistog plastičnog otpada*

❖ *sekundarno recikliranje korištenog proizvoda*

❖ ***Primarno recikliranje*** - recikliranje čistog polimernog otpada
(otpad s proizvodne linije)

PREDNOST: čist i homogen otpad

NEDOSTATAK: ovaj je materijal prošao kroz proces prerade, a sada prolazi i proces mehaničkog recikliranja pri povišenoj temperaturi i tlaku, posljedice su:

- povećava se termomehanička razgradnja
- pad molekulskih masa

❖ ***Sekundarno recikliranje*** –opravak polimernog otpada nakon životnog vijeka, odnosno nakon odlaganja proizvoda

Svojstva recikliranog sekundarnog polimernog otpada ne ovise samo o načinu recikliranja, već i o:

- proizvodnoj prošlosti polimera
- primjeni i uvjetima primjene

što sve ima značajan utjecaj na svojstva recikliranog materijala.

Problem kod recikliranja sekundarnog polimernog otpada:

heterogenost - nekompatibilnost različitih polimera npr. PE i PVC ili PET.

Rješenje: dodatak kompatibilizatora, npr. blok kopolimeri, graft kopolimeri pri čemu nastaju djelomično mješljive polimerne mješavine.

Nedostaci mehaničkog recikliranja: moгуća degradacija materijala

Tijekom prerade u talini, zbog visokih temperatura i naprezanja kojima je materijal izložen, dolazi do promjena u materijalu uzrokovanih *degradacijom, tj. termooksidacijskom i termomehaničkom razgradnjom polimera* koja vodi do smanjenja molekulske mase polimernog materijala i slabljenja njegovih mehaničkih i ostalih svojstava: ***zbog visokih temperatura, mehaničkih naprezanja i prisutnosti kisika*** .

Prije postupka recikliranja, otpadni se polimerni materijali moraju pažljivo pripremiti za recikliranje: oslobađanje od ostalih materijala i prisutnih nečistoća koji bi svi mogli negativno utjecati tijekom procesa mehaničkog recikliranja i rezultirati negativnim svojstvima nastalog recikliranog materijala.

Materijal, čija su svojstva narušena nakon postupka mehaničkog recikliranja zbog degradacije, ne može se koristiti u svrhe u koje je bio primarno korišten jer ne bi zadovoljio zdravstvene i mehaničke zahtjeve te izgled konačnog proizvoda.

Važno je u određenom postotku pomiješati otpadni polimer s originalnim polimerom ili se sam otpadni polimer primjenjuje za izradu proizvoda s manje zahtjevnim mehaničkim i ostalim svojstvima.

Za postizanje što boljih svojstava, otpadnom je materijalu tijekom prerade u talini ponekad moguće dodati spojeve koji služe kao produživači lanca te se tako nadoknađuje pad molekulske mase, a time postižu i bolja mehanička svojstva.

Kemijski oporavak

Kemijsko recikliranje

- **Kemijsko recikliranje** – polimerni otpad pretvara se u polaznu sirovinu (monomer ili niskomolekulski spojevi).
- Kemijski oporavak podrazumijeva tehnološki postupak kod kojeg dolazi do promjene molekulske strukture, promjene oblika i funkcije primarnog proizvoda.

Polimer *depolimerizacija* → oligomeri i /ili monomeri

Troškovi takvog recikliranja visoki su, a za ekonomsku opravdanost potrebni su veliki kapaciteti, tj. velika populacija i dobro organiziran sustav prikupljanja otpada.

Kemijski se mogu oporaviti:

- ☐ plastomeri,
- ☐ duromeri i
- ☐ elastomeri

Priprema PO za kemijski oporavak:

- ❖ homogen
- ❖ čist, usitnjen
- ❖ uvodni postupak - degradacijsko ekstrudiranje

Razgradnja otpada u niskomolekulske tvari

Razgradnja se postiže djelovanjem toplinske ili mehaničke energije ili pod utjecajem kemikalija.

Dodatne tvari za razgradnju su:

- zrak
- vodena para
- metalni oksidi

Katalizatori
depolimerizacije

Primjeri kemijskog recikliranja

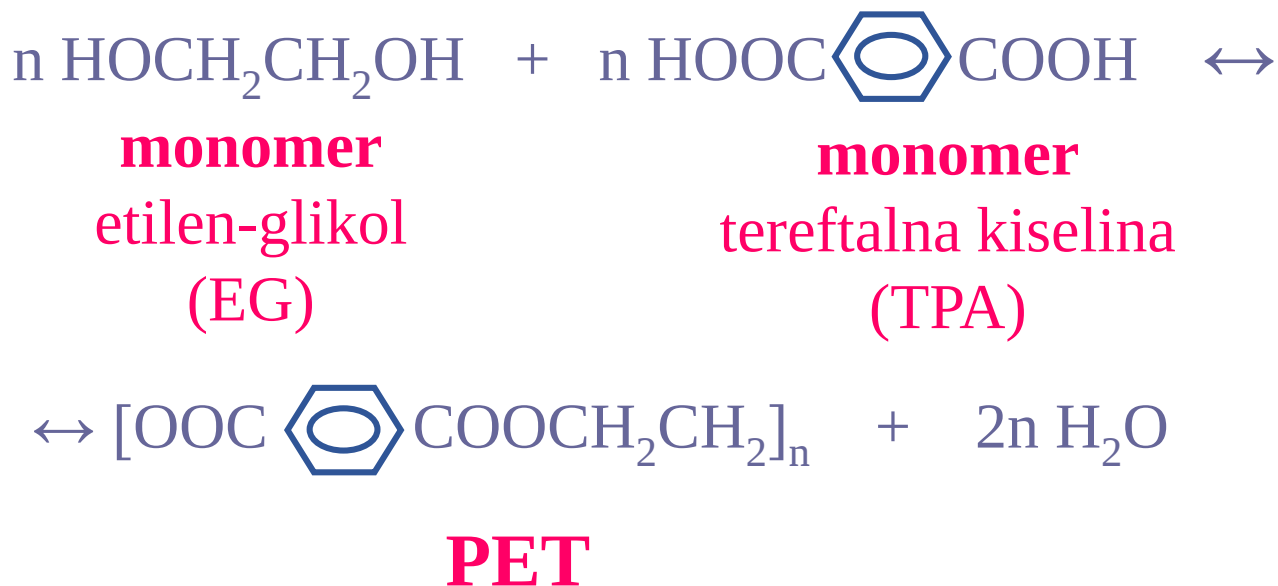
- kemijsko recikliranje PET-a: *metanoliza, hidroliza i glikoliza*
- dolazi do djelomične depolimerizacije PET-a do oligomera ili do potpune depolimerizacije PET-a uz nastajanje različitih monomera: **tereftalne kiseline (TPA), etilen-glikola (EG), dimetil-tereftalata (DMT) i 1,4-bis-hidroksietilentereftalata (BHET)**

VAŽNO:

Depolimerizacija PET-a postupcima kemijskog recikliranja obrnut je proces od postupka dobivanja PET-a (obrnuto od polimerizacije monomera koja rezultira nastankom PET-a i „malih molekula”, tj. vode, metanola, etilen-glikola).

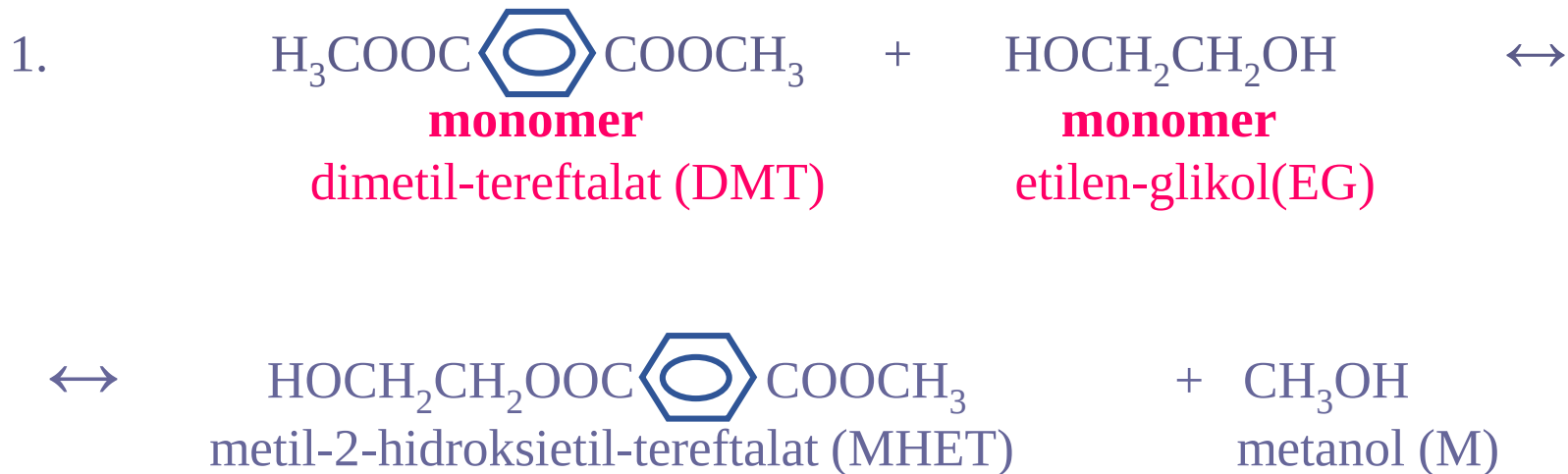
Dobivanje poli(etilen-tereftalata)

1. Direktna esterifikacija



-COO- grupe *esterske grupe*

2. Esterska izmjena





monomer

1,4-bis-hidroksietilentereftalat (BHET)



PET

1. Metanoliza



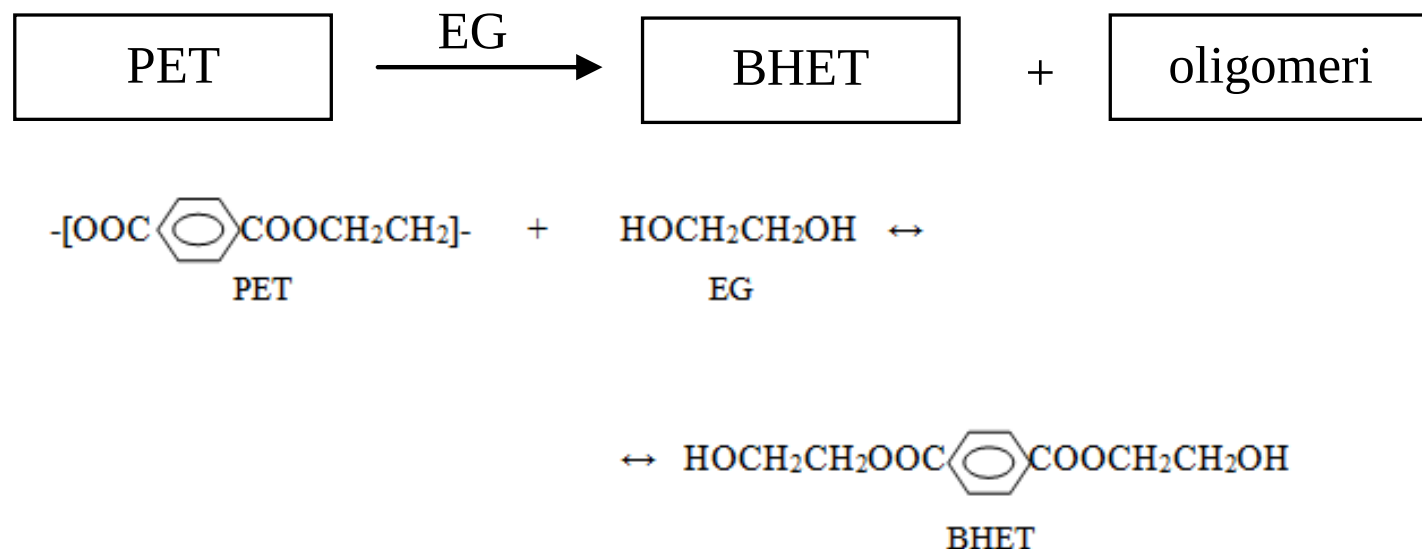
Za izdvajanje dimetil-tereftalata, DMT-a, neophodan je destilacijski postupak pri visokim temperaturama. Dakle, nedostatak postupka su velika ulaganja i visoki troškovi rada postrojenja. Postojeća postrojenja na industrijskom nivou iz tog razloga imaju tendenciju zatvaranja.

2. Hidroliza



Hidroliza je postupak kemijskog recikliranja PET-a kada djelovanjem vode dolazi do depolimerizacije PET-a na monomere tereftalnu kiselinu, TPA i etilen-glikol, EG. Da bi se postigao visok stupanj depolimerizacije, reakcije su katalizirane kiselinom ili bazom. Da bi se hidroliza PET-a provela u razumnom vremenu za odvijanje reakcije, neophodni su snažni reakcijski uvjeti: visoki tlakovi i temperature. Nedostatak postupka je nastajanje velike količine soli koju je potrebno sanirati kao otpad, a takav je postupak vrlo skup.

3. Glikoliza



Glikoliza PET-a patentirana je 1965. godine, a najčešće se provodi pod sniženim tlakom te pri temperaturama od 180 do 220 °C u inertnoj atmosferi dušika da bi se izbjegla oksidacija poliolnih produkata i kontrolirano dobile sirovine visoke kvalitete. Nastali oligomeri također su važne sirovine za mnoge kemijske reakcije (za proizvodnju nezasićenih poliestera i poliuretana).

U usporedbi s ostalim postupcima, glikoliza ima značajno manju cijenu jer za postupak nisu potrebni ekstremni reakcijski uvjeti i jedinica za glikolizu može se lako integrirati u postojeća postrojenja za konvencionalnu proizvodnju PET-a. 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.

Depolimerizacija PET-a, namjerna razgradnja

mehaničko recikliranje
DEGRADACIJA !!



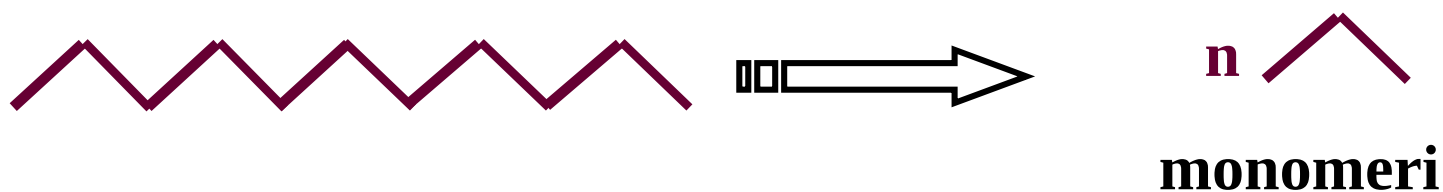
Prerada PET-a u talini:

- pucanje polimernih lanaca
- nastanak oligomera s krajnjim hidroksilnim i karboksilnim grupama
- nastanak monomera
- vinilni esteri, aldehidi, CO_2

a) *depolimerizacija PET-a:* **djelomična**



b) *depolimerizacija PET-a:* **potpuna**



Kemijsko recikliranje PET-a – depolimerizacija

- skuplji postupak od mehaničkog rec.

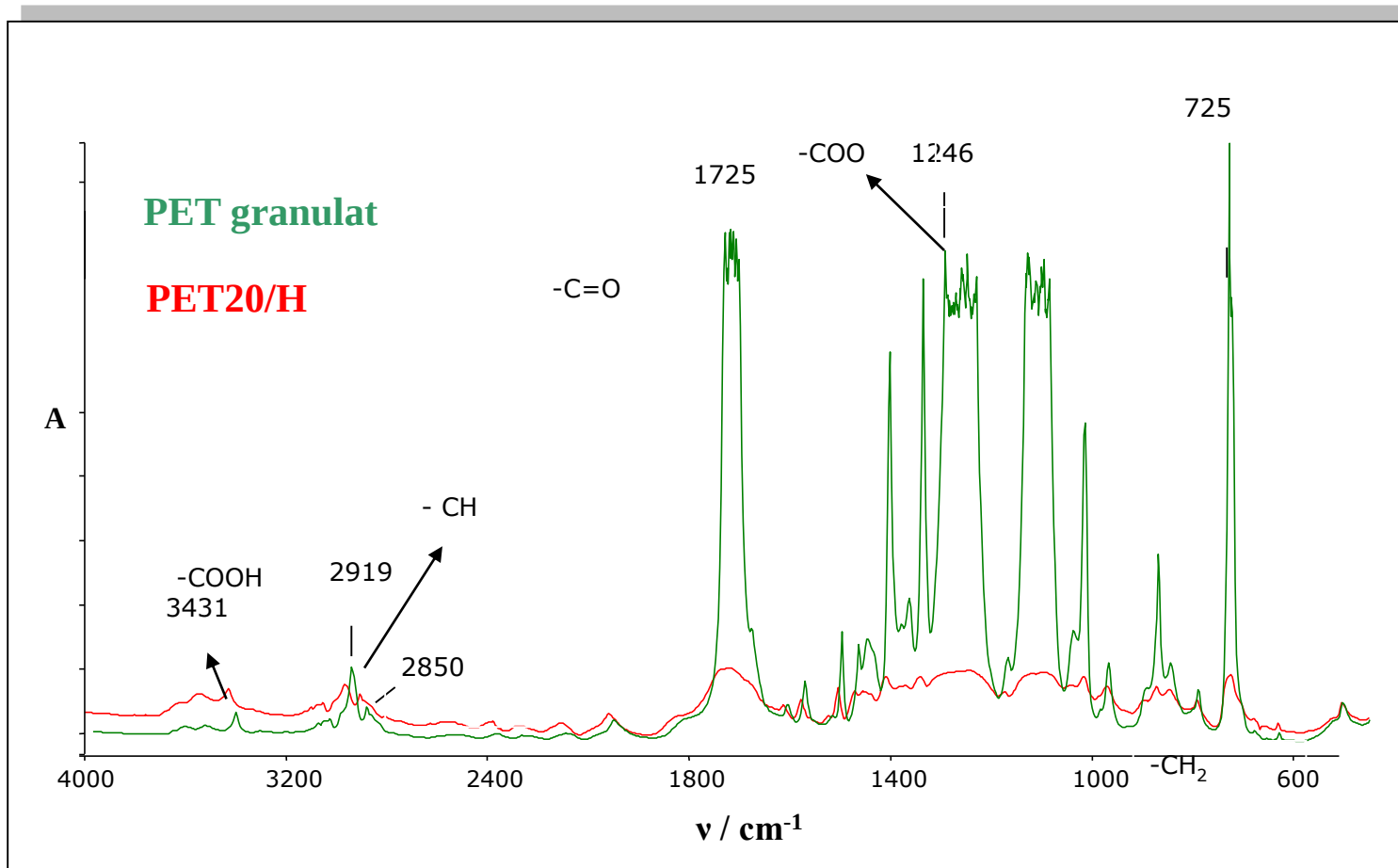
➤ Hidroliza

- monomeri *etilen-glikol (EG)* i *tereftalna kiselina (TPA)*
- oligomeri

➤ Glikoliza

- monomer *bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET)*
- oligomeri

FTIR spektroskopija



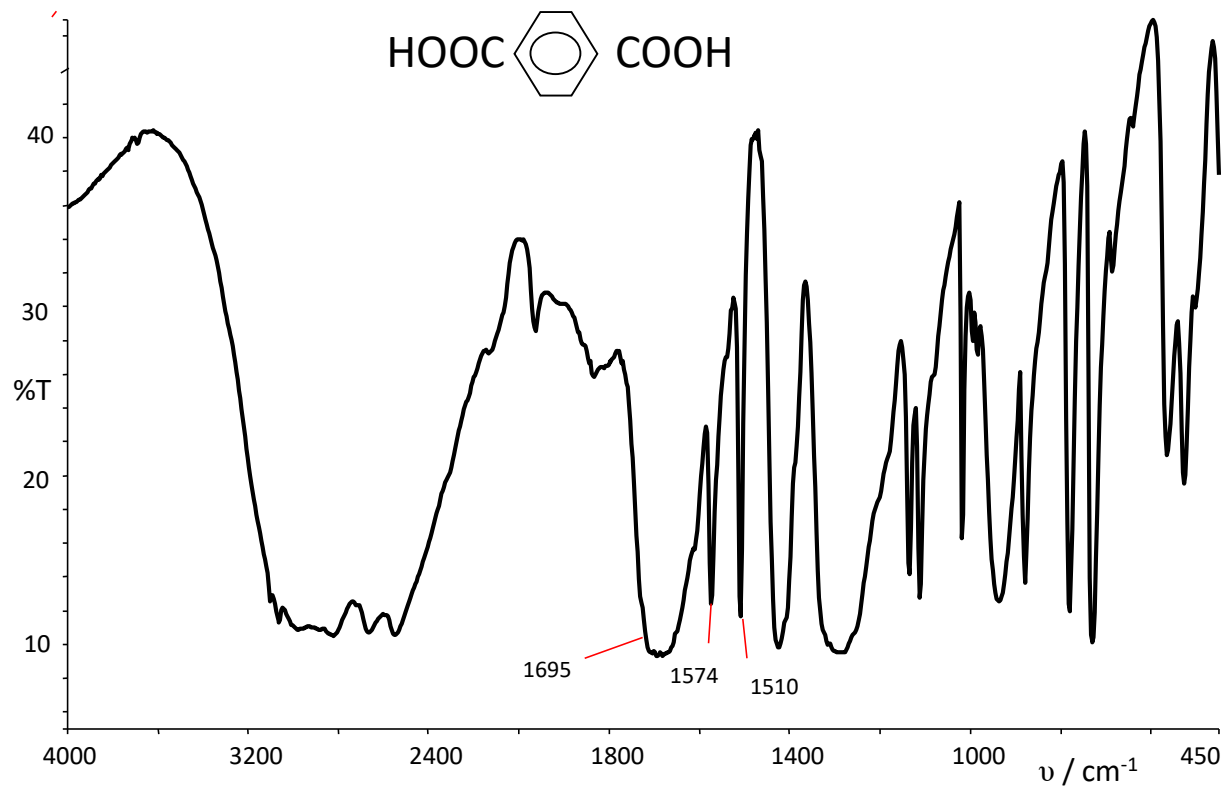
FTIR spektri PET granulata i uzorka PET-a hidroliziranog 20 minuta

Hidroliza

monomeri

vrijeme depolimerizacije t/h	oligomeri mas. %	EG mas.%	Na ₂ TPA mas.%
T = 170 °C, PET/EG 1 : 5			
0,5	90,97	7,72	1,31
1	90,87	7,69	1,44
1,5	90,73	7,97	1,30
2	89,52	9,18	1,30
3	83,14	15,56	1,30
T = 170 °C, PET/EG 1 : 18			
0,5	16,45	81,21	2,34
1	28,36	70,39	1,25
1,5	12,42	86,23	1,35
2	10,35	88,30	1,35
3	5,21	93,41	1,38

1. Ljerka Kratofil Krehula, Zlata Hrnjak-Murđić, Jasenka Jelenčić i Branka Andričić, „Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry, J. Polym. Environment“ 17(1) (2009) 20-27.
2. Ljerka Kratofil Krehula, Anita Ptiček Siročić, Maja Dukić i Zlata Hrnjak-Murđić, „Cleaning Efficiency of Poly(ethylene terephthalate) Washing Procedure in Recycling Process“, Journal of Elastomers and Plastics, 45 (5) (2012) 429-444.



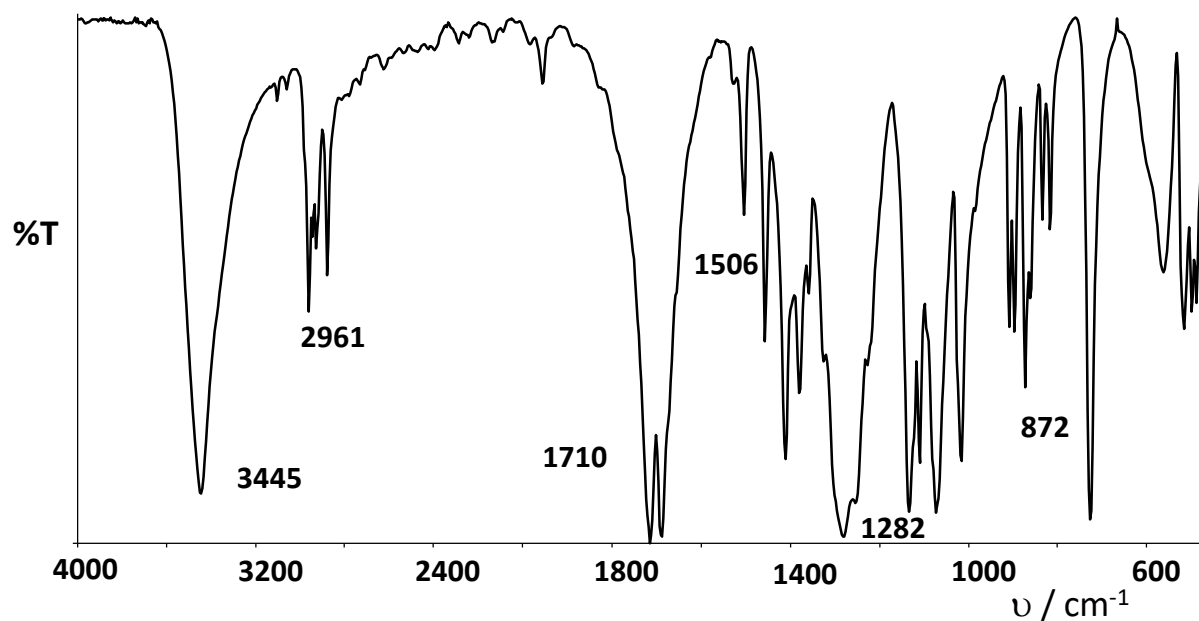
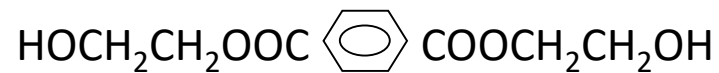
FTIR spektar tereftalne kiseline

1. Ljerka Kratofil Krehula, Zlata Hrnjak-Murđić, Jasenka Jelenčić i Branka Andričić, „Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry, J. Polym. Environment“ 17(1) (2009) 20-27.
2. Ljerka Kratofil Krehula, Anita Ptiček Siročić, Maja Dukić i Zlata Hrnjak-Murđić, „Cleaning Efficiency of Poly(ethylene terephthalate) Washing Procedure in Recycling Process“, Journal of Elastomers and Plastics, 45 (5) (2012) 429-444.

Glikoliza

stupanj depolimerizacije	T = 170 °C		T = 180 °C		T = 190 °C	
	monomeri					
	BHET	oligomeri	BHET	oligomeri	BHET	oligomeri
t/h	mas %					
1	1,11	98,89	1,19	98,81	1,32	98,68
3	1,40	98,60	9,45	90,55	28,88	71,12
6	3,20	96,80	61,04	38,96	87,28	12,72

Ptiček Siročić, Anita; Fijačko, Andrija; Hrnjak-Murčić, Zlata. Chemical recycling of postconsumer poly(ethylene-terephthalate) bottles-depolymerization study. // Chemical and biochemical engineering quarterly. 27 (2013) , 1; 65-71



FTIR spektar BHET-a

Ptiček Siročić, Anita; Fijačko, Andrija; Hrnjak-Murgić, Zlata. Chemical recycling of postconsumer poly(ethylene-terephthalate) bottles-depolymerization study. // Chemical and biochemical engineering quarterly. 27 (2013) , 1; 65-71

Energijsko recikliranje

Prikladno za zbrinjavanje heterogenog polimernog otpada.

Energijsko se recikliranje provodi kada mehaničko ili kemijsko recikliranje nije tehnički izvedivo ili isplativo te u slučajevima kada otpadni polimerni materijali imaju razna ograničenja: slaba kvaliteta, onečišćenost.

Ovako se mogu reciklirati: termoplasti, termoseti i elastomeri.

Energijsko recikliranje polimernih materijala termoseta i elastomera prikladan je postupak i njime se dobiva energija, a nekad se termoseti i elastomeri upotrebljavaju mljeveni kao punila za nove materijale.

Tehnološki postupci energetskeg oporavka

- ☐ spaljivanje na roštilju
- ☐ spaljivanje u vrtložnom sloju
- ☐ spaljivanje u rotacijskim pećima

Spaljivanje na roštilju

■ najstariji način toplinske obrade otpada

- otpad se kroz lijevak doprema do roštilja
- roštilj je središnji dio postrojenja za spaljivanje otpada koje se sastoji još od:
 - opreme za punjenje
 - ložišta
 - uređaja za dobavu zraka
 - uređaja za odvođenje šljake
- omogućuje kontrolirano i potpuno izgaranje otpada

Tijekom spaljivanja stalno i nekontrolirano se mijenja:

- sastav
- oblik
- gustoća
- zapaljivost i
- energijska vrijednost



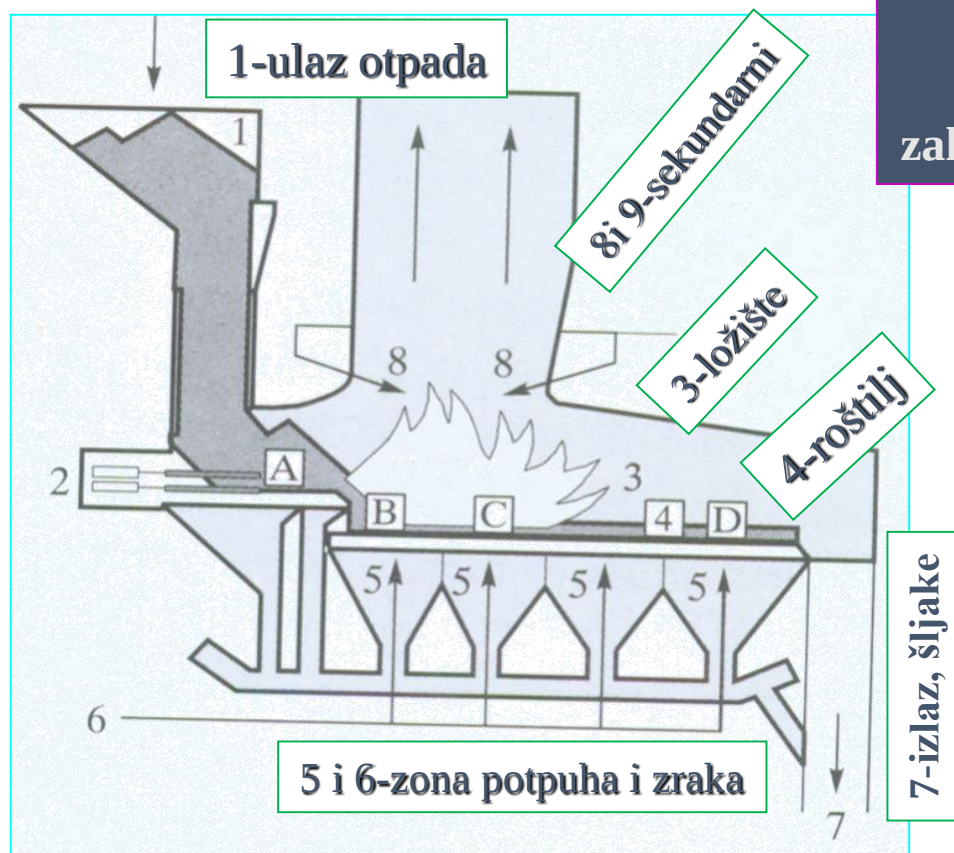
**Nehomogen i promjenljiv
miješani otpad izgara na roštilju**



Izuzetno je mehanički, toplinski
i kemijski opterećen dio
postrojenja - njegova je trajnost
ograničena i
zahtijeva posebnu konstrukciju i izradu

**850-1000 °C
temp. spaljivanja**

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



Drugi kolokvij održat će se
u srijedu, 21. svibnja 2025.

1. grupa od 8:30 do 9:30

2. grupa od 9:40 do 10:40

Predavaonica u kojoj se održavaju predavanja,
P2-KM19, Marulićev trg 19

Raspored po grupama nalazi se na
sljedećoj stranici:

1. grupa: od 8:30 do 9:30

1.	0125172558
2.	0125169711
3.	0125172201
4.	0125172168
5.	0053220963
6.	0125174893
7.	0125172194
8.	0125166788
9.	0125172516
10.	0125172334
11.	0125170072
12.	0125172355
13.	0125167283

2. grupa: od 9:40 do 10:40

1.	0125172493
2.	0125172654
3.	0125163744
4.	0125173209
5.	0125166816
6.	0119046265
7.	0125172607
8.	0125174921
9.	0125172680
10.	0125172404
11.	0125172649
12.	0125172259
13.	0125175133

Hvala vam na pažnji.

Dodatna literatura

1. J. Scheirs, Polymer Recycling: Science, Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1998, str. 121.