

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I THENOLOGIJE

Polimeri i polimerizacijski procesi

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

Primjena polimera u svakodnevnom životu



PET

PS

Pakiranje hrane

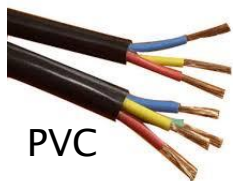


Poliester



SBR guma

Transport



PVC



PEDOT

Elektronika



PE/PP



EPS

Građevinarstvo



PLA

Medicina



PE



SAN

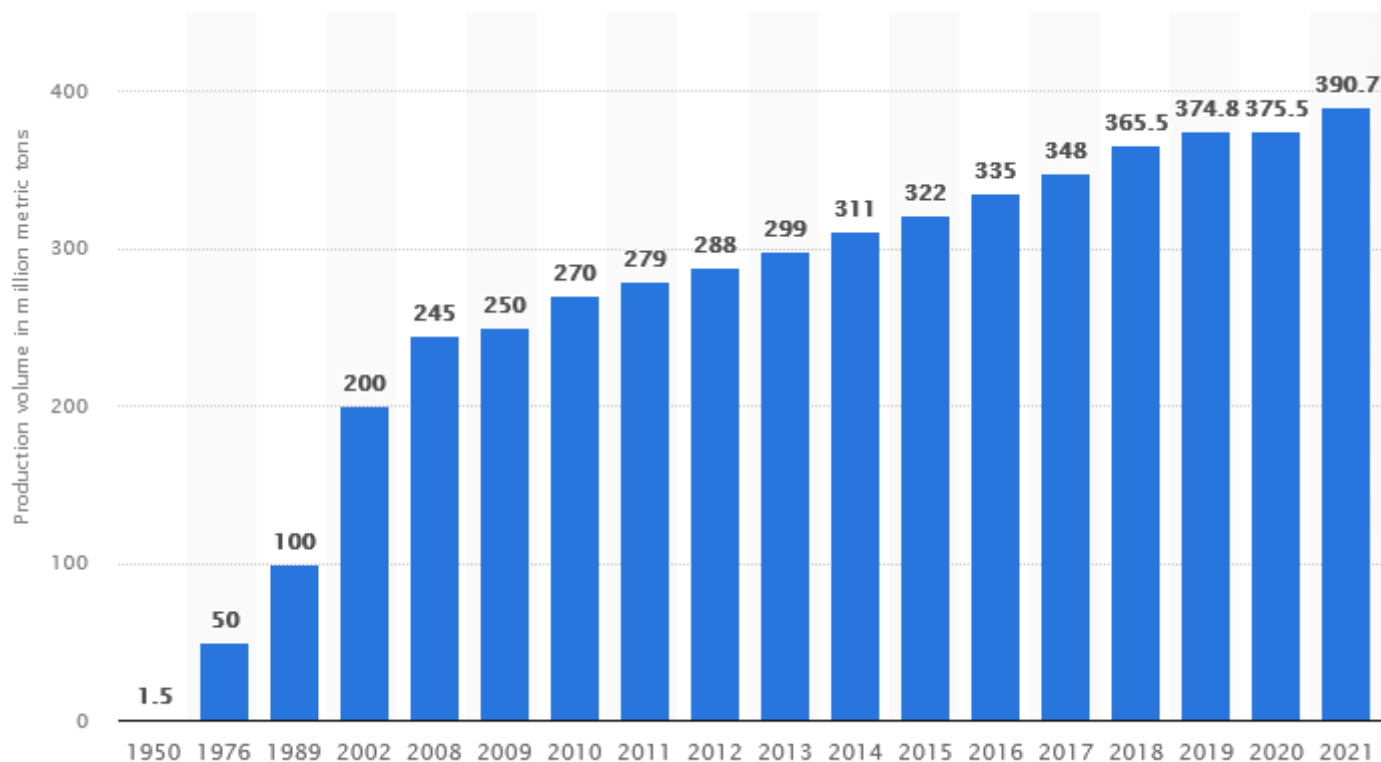


PC



Potrošačka elektronika

Porast godišnje proizvodnje plastike



u milijunima tona

Upotreba plastike po sektorima



- 40 % – ambalaža
- 20 % – građevina
- 10 % – auto industrija
- 6 % – elektronika
- 4 % – zabava i sport
- 3 % – agrikultura
- 17 % – ostalo

	% upotrebe	% u otpadu nakon 1. godine
Ambalaža	40	82
Elektronika	6	48
Auto industrija	10	31
Građevina	20	13
Ostalo	24	45

Plastični odpad



Plastični otpad

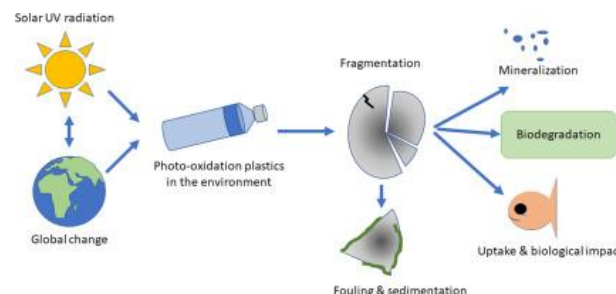
- **Oko 70 % ambalaže koristi se za hranu i piće**, ostali sektori su zdravstvena njega, kozmetički proizvodi, kemikalije, odjeća, električna i elektronička oprema → svi trebaju pakiranje kako bi se osiguralo da roba potrošaču ostane u prihvatljivom stanju
- Prvi plastični materijali otkriveni u 19. stoljeću (PS, PVC), široka upotreba kao ambalažni materijal od 1940.-ih
- **Plastika je zamijenila tradicionalnije materijale (staklo, metal)**
 - ❑ Ambalaža za vodu i gazirana pića od PET-a umjesto stakla
 - ❑ Boce od HDPE za mlijeko umjesto stakla
 - ❑ Savitljive plastične vrećice za juhe, umake, hranu za kućne ljubimce
- Plastika je donijela **veću otpornost na lom od stakla**, omogućila **manju masu** pakiranja, što se odrazilo na ukupne manje troškove pakiranja i troškove prijevoza
- Npr. staklena boca od 500 mL ima oko 400 g, PET boca od 500 mL ima masu oko 10 g

Plastični otpad

1) Vizualno onečišćenje okoliša



2) Razgradnja uslijed utjecaja okoliša (temperatura, UV zračenje, mehaničko naprezanja,...) vodi fragmentaciji plastike i nastanku **mikroplastike**



3) Polimerne makromolekule su inertne i neopasne, problem predstavljaju niskomolekularni spojevi – **aditivi** koji se dodaju u plastiku

- ❑ antioksidansi, UV stabilizatori, usporivači gorenja, omekšavala (npr. ftalati u PVC-u) se mogu ispirati (*leaching*) u zemlju i vode

Plastični otpad

4) Plastični otpad može biti i opasni otpad

- ambalaža sredstava za čišćenje sadrži lužine i klorirane spojeve
- sredstva za zaštitu biljaka i uništavanja nametnika
- ostaci motornih ulja
- medicinski otpad – šprice, kateteri, sistemi za infuziju
- ostaci ljepila, boja i lakova – sadrže visoke udjele organskih otapala, pigmente na bazi teških metala



Mikroplastika

Mikroplastika je posvuda. No, postoji način da je uklonite iz vode koju pijete

Tihana Jariš Dauenhauer
10.05. 08. slička 2024.



Foto: Shutterstock

MIKROPLASTIKA se u novije doba nalazi posvuda. Ima je u čaju koji smo naručili u kafiću, u vodi,

AD Google oglasi
Više ne prikazuj taj oglaš
Zašto ovaj oglaš? ⓘ

NAJNOVIJE NAJČITANIJE VEZANO

6 min

EK kaznila češku i austrijsku željezničku tvrtku zbog suzbijanja konkurencije

14 min

FOTO Sudar auta i kombija na Podravskoj magistrali, kombi se zapalio

15 min

Održana prva sjednica Vijeća za hrvatski jezik

NE MELJITE PLASTIKU Iz trgovina se masovno povlače mlinci za krupnu sol

06. 05. 2024. 09:29

AUTOR: ST.B.



Koliko mikroplastike unosimo u tijelo? Nalazi se u mesu, mlijeku, ribi, vodi, zraku

Index Food
08.02. 03. veljače 2023.



Foto: Shutterstock

AD Google oglasi
Više ne prikazuj taj oglaš
Zašto ovaj oglaš? ⓘ

NAJNOVIJE NAJČITANIJE VEZANO

42 min

Domaća juha od vrganja: Dobili smo recept iz 50-godišnjeg restorana Zganjer

1 h

Lokal u Rijeci proglašen najboljim kafićem u Hrvatskoj koji nudi specialty kavu

ZABRINJAVAJUĆE SPOZNAJE

Ljudski mozak sadrži sve više plastike: Za 8 godina njen udio u mozgu porastao za 50 posto

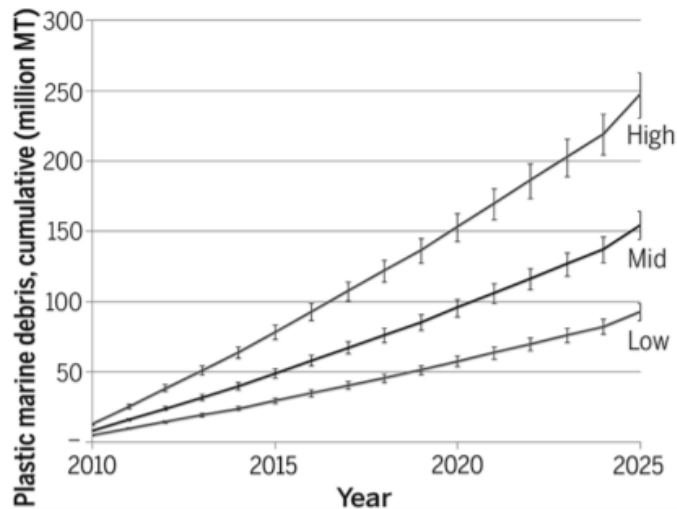
Piše [Marijana Matković](#), ponedjeljak, 26.8.2024. u 11:30



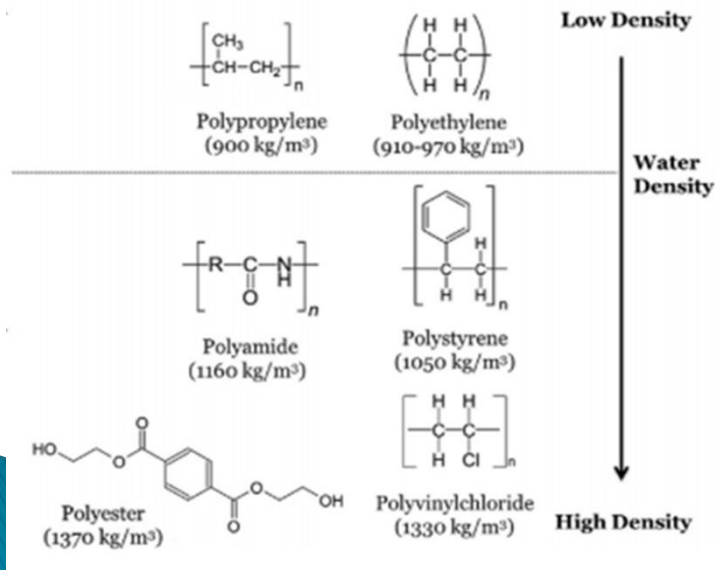
Mikroplastika

- Mikroplastika (MP) su vrlo male, krute čestice sintetskih polimera
- Općenito, pojam “**mikroplastika**” se odnosi na **čestice manje od 5 mm**, prihvaćeno jer je to granična veličina koju može progutati većina organizama
- Novije definicije uključuju
 - ❑ mezoplastika 1–5 mm
 - ❑ mikroplastika 0,1–1 mm
 - ❑ nanoplastika <0,1 mm
- **Primarna MP je proizvedena kao male čestice i koristi se u specifičnim proizvodima, abrazivna kozmetika i proizvodi za osobnu njegu (*peeling* kreme), kao i za abrazivna sredstva za čišćenje**
 - ❑ može dospjeti u vodu putem postrojenja za obradu komunalnih voda
- **Sekundarna MP nastaje fragmentacijom polimernih materijala tijekom upotrebe, trošenje guma, pranje tekstilne odjeće, i raspadom većih plastičnih proizvoda**

Mikroplastika



- Čestice MP stvaraju biofilm u morima i oceanima – smanjuju prodor svjetla važnog za vodene organizme
- Različiti tipovi MP na različitim dubinama
- Zbog fizikalno–kemijskih svojstava MP i visokog omjera površina/volumen, različita vodena onečišćenja se mogu adsorbirati na površinu MP, pa može djelovati kao vektor za transport onečišćenja na velike udaljenosti
- EU ograničila/zabranila korištenje MP u kozmetičkim proizvodima



Zbrinjavanje i recikliranje polimernog otpada

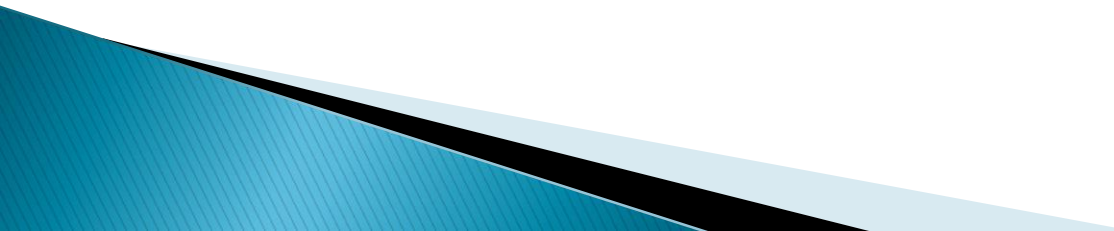
1. Mehaničko recikliranje

- Pretaljivanje plastičnog otpada i dobivanje materijala za preradu u nove proizvode
- Moguće je samo termoplaste mehanički reciklirati taljenjem (jedina vrsta koja se tali)

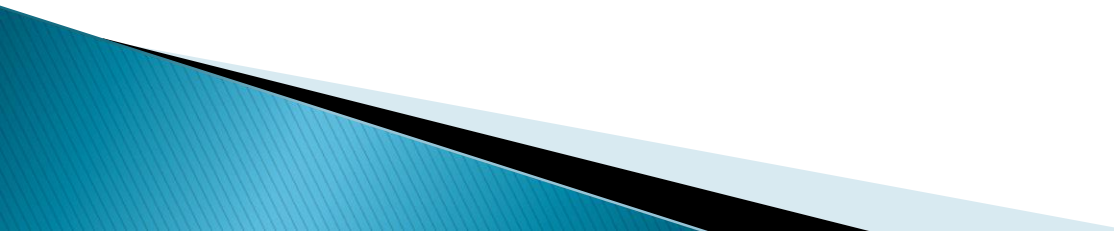
2. Kemijsko recikliranje

- Depolimerizacija makromolekula i dobivanje spojeva niskih molekulskih masa za gorivo ili sinteze
- Svi polimeri se mogu kemijski reciklirati

3. Energetska uporaba

- Spaljivanje polimera, korištenje kao gorivo i dobivanje energije (električne, toplinske,...)
 - Svi polimeri se mogu energetske oporabiti
- 

Mehaničko recikliranje

- Mehaničko recikliranje plastičnog otpada se provodi **preradom otpadnog materijala ekstruzijom**, gdje se tali na visokoj temperaturi i dobiva svježa sirovina
 - Najjednostavnija i relativno najjeftinija metoda reciklaže
 - **Otežano je zbog velikog broja različitih polimera** koji se nalaze u primjeni, a najčešće nisu kompatibilni
 - **Miješanjem različitih polimera se dobiva sirovina niske kvalitete**
 - Polimeri imaju različito talište i time različite temperature prerade (npr. HDPE se prerađuje na 150–180 °C, PET na 240–270 °C)
 - Zbog toga je nakon prikupljanja **nužno razdvajanje** plastike
- 

Mehaničko recikliranje

- Da se olakša recikliranje neophodno je odvojeno prikupljanje i razdvajanje plastike, zato se na proizvodima od plastike nalaze oznake pojedinih vrsta polimera



O – other/ostalo

- Problem vidljivosti oznake, otežano razdvajanje miješane plastike, ručno odvajanje neefikasno
- **Najveći problem uspješnijem mehaničkom recikliranju predstavlja miješana plastika (7)**
- Npr. višeslojni film PE/PVDC/PE → PE se ne može odvojiti od PVDC, a ne mogu se ekstrudirati zajedno



- ❑ Problem vidljivosti oznake
- ❑ Otežano ručno razdvajanje miješane plastike

Mehaničko recikliranje

➤ Razdvajanje polimera

➤ Ručno razdvajanje

- ❑ vizualno razlikovanje prema broju, boji, prozirnosti, obliku proizvoda
- ❑ niska čistoća odvojenog otpada
- ❑ niski kapacitet, 60–80 kg/h
- ❑ **skupo** razdvajanje jer uključuje **ljudski rad**, značajno poskupljuje recikliranje
- ❑ uobičajeno se koristi nakon, u barem nekoj mjeri, automatskog razdvajanja ili u slučaju relativno homogenog otpada

Mehaničko recikliranje

➤ Razdvajanje polimera

➤ Automatsko razdvajanje

- ❑ temelji se na svojstvima materijala (fizikalna – **gustoća**, kemijska – **sastav**)
- ❑ **visoka čistoća otpada**
- ❑ **veliki kapacitet**, preko 1000 kg/h
- ❑ **značajno niži troškovi rada** jer je potreban manji broj ljudi
- ❑ **znatno veći početni investicijski troškovi**

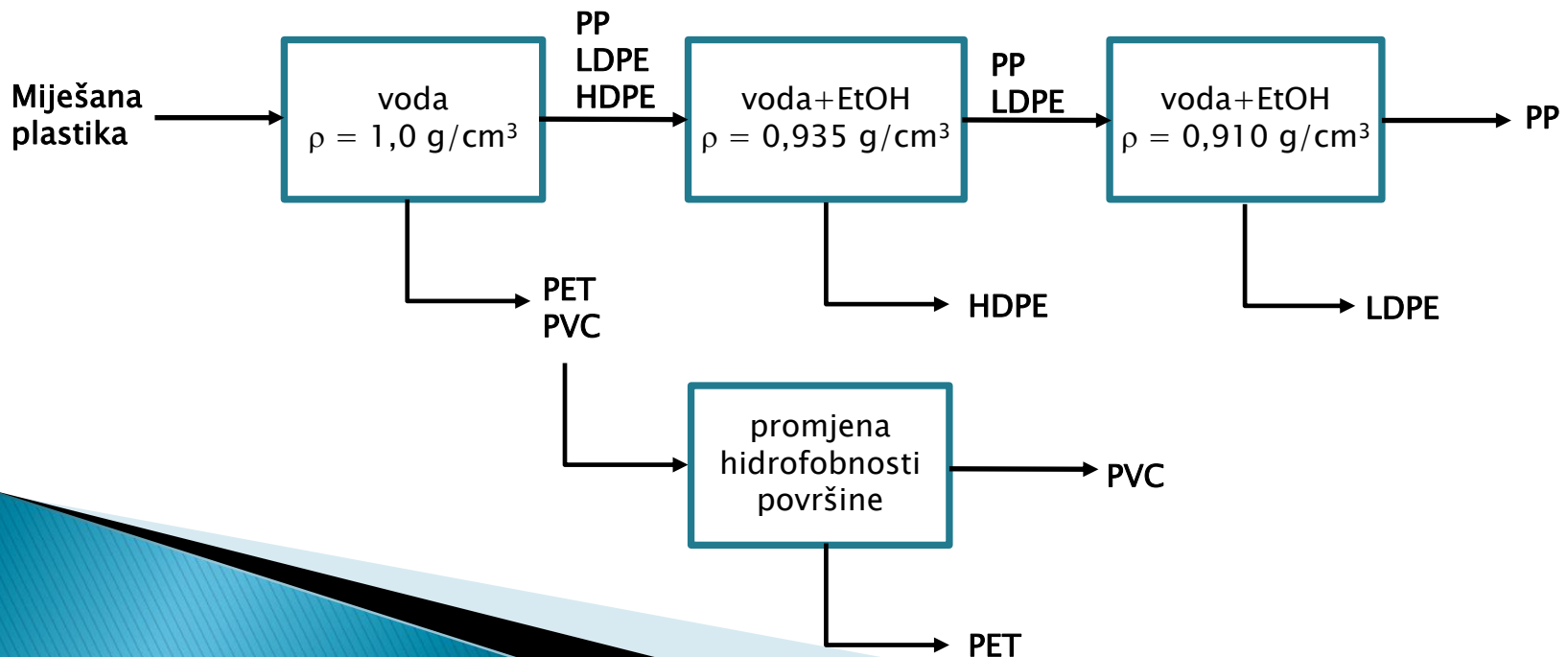
Mehaničko recikliranje

➤ Automatsko razdvajanje

➤ Po gustoći – flotacijski

□ PP	0,88–0,91 g/cm ³
□ LDPE	0,92–0,93 g/cm ³
□ HDPE	0,94–0,97 g/cm ³

□ PS	1,04–1,06 g/cm ³
□ PET	1,37–1,41 g/cm ³
□ PVC	1,38–1,45 g/cm ³



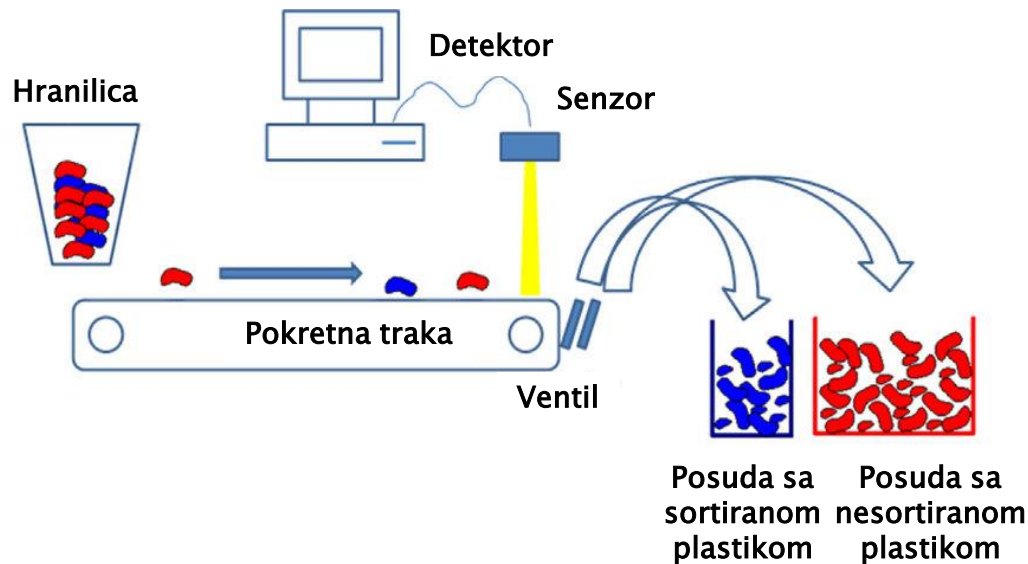
Mehaničko recikliranje

- **Automatsko razdvajanje**
- **Po gustoći – (hidro)ciklonsko razdvajanje**
 - ❑ razdvajanje ciklonima (suhi postupak) i hidrociklonima (mokri postupak)
 - ❑ **centrifugalna sila** pospješuje razdvajanje
 - ❑ kapljevina za razdvajanje (s plastičnim česticama) pod tlakom ulazi u **tangencijalni dovod** te zbog geometrije uređaja kreće u **kružno gibanje**, što rezultira **virtlogom**
 - ❑ kružno gibanje stvara **centrifugalno ubrzanje** koje je veće od gravitacijskog ubrzanja, uobičajeni hidrocikloni postižu vrijednosti do 250 puta veće od ubrzanja gravitacije
 - ❑ ovo ubrzanje tjera **čestice koje su teže** od kapljevine prema **vanjskom** dijelu vrtloga, dok se **čestice koje su lakše** od kapljevine kreću prema **središtu** vrtloga
 - ❑ geometrija hidrociklona određuje njegove karakteristike odvajanja
 - ❑ **sigurno razdvajanje** se postiže za do 20 g plastike po litri kapljevine
 - ❑ kapljevina se nakon izlaska iz ciklona odvaja, pročišćava i vraća u proces



Mehaničko recikliranje

- Automatsko razdvajanje
- Po kemijskom sastavu – spektroskopski
 - ❑ najčešće IR spektroskopija (svaka plastika ima drugačiji IR spektar)
 - ❑ kada **detektor** prepozna ciljano plastiku na pokretnoj traci otvara se **ventil** koji ju strujom komprimiranog zraka odvaja od ostale plastike
 - ❑ moguće i dodatno sortiranje po boji i prozirnosti



<https://www.youtube.com/watch?v=bH28yuwMI58>

Mehaničko recikliranje

➤ Usitnjavanje polimera, dobivanje mljevenca

- ❑ kontra-rotirajući valjci koji imaju mogućnost rezanja usitnjavaju polimer – dobiva se mljevenac (pahulje)



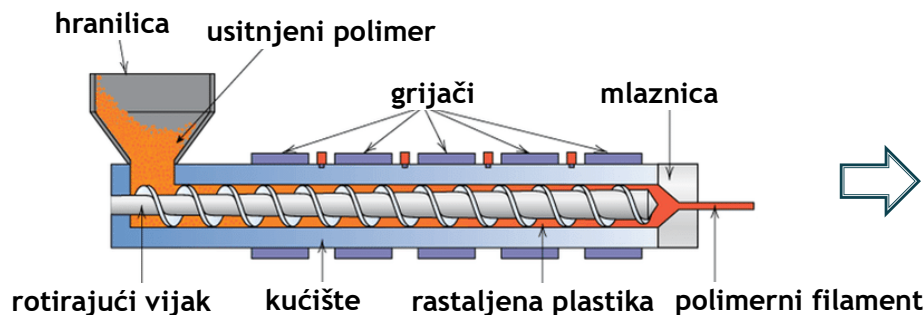
Mljevenac

➤ Pranje

- ❑ Integralni dio procesa recikliranja
- ❑ Primjenjuje se u kombinaciji s flotacijskim procesom odvajanja
- ❑ **Zagrijana voda pod tlakom** je najčešći medij jer je najjeftinija
- ❑ **Dodatak površinski aktivnih tvari** koje mijenjaju hidrofozna/hidrofilna svojstva plastike
- ❑ Uklanjanje ostataka hrane, ulja ljepila i ostalih nečistoća
- ❑ Vrlo često se koristi **alkalno pranje s NaOH**

Mehaničko recikliranje

- Polimer je na kraju procesa recikliranja potrebno **pretvoriti u granule uniformne veličine** kako bi se dalje uspješno preradio u nove proizvode/poluproizvode
- Taj se proces provodi u taljenjem u **ekstruderu**
- **Kućište** ekstrudera se **zagrijava električnim grijačima**, a **rotirajući pužni vijak transportira** razdvojeni i usitnjeni polimer iz prethodnih koraka (tzv. mljevenac) u grijanu zonu i **polimer se tali**
- Rastaljeni polimer se potiskuje kroz **mlaznicu** na kraju ekstrudera te se nastali **filament hladi zrakom ili vodom** te se reže na **granule jednake veličine**
- Tijekom ekstrudiranja moguće je dodavati aditive/punila u polimer ili miješati reciklat s primarnim polimerom (eng. *virgin polymer*)



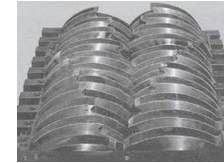
Mehaničko recikliranje

1) Odvojeno prikupljanje plastike



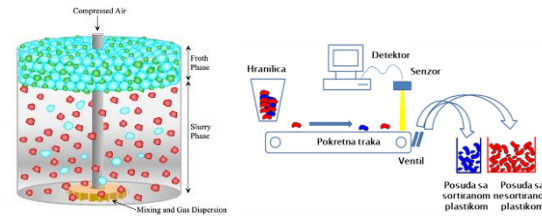
2) Usitnjavanje

- veliki komadi plastike se melju



3) Razdvajanje plastike po vrsti

- ručno ili automatski, na temelju gustoće ili kemijskog sastava



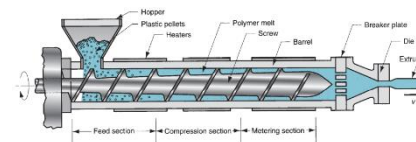
4) Pranje

- uklanjanje onečišćenja



5) Ekstrudiranje

- mljevenac se tali u ekstruderu

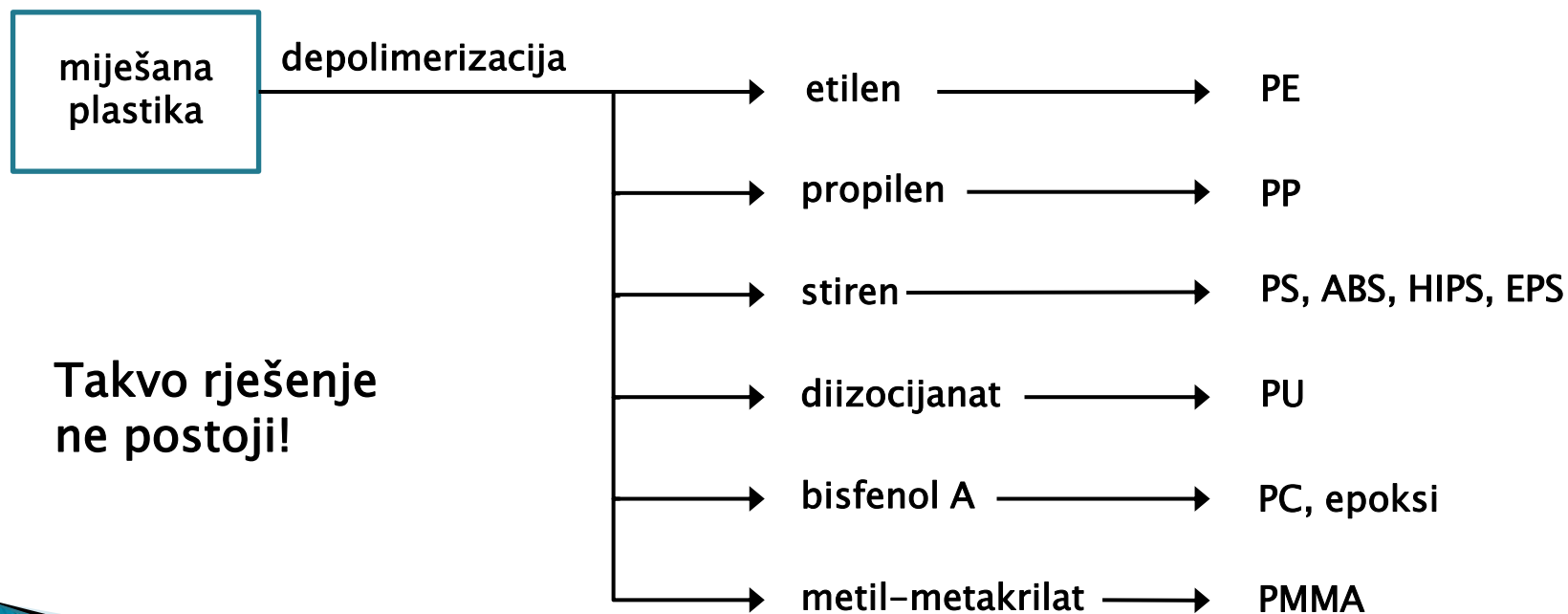


6) Granuliranje

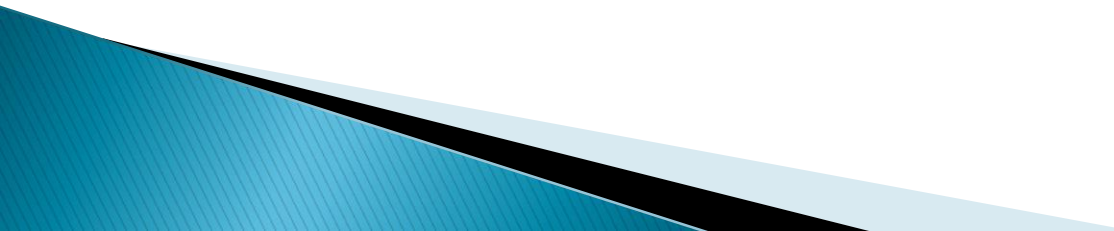
- polimerni filament se hladi vodom ili zrakom i reže u granule koje postaju sirovina za nove proizvode)



- Najveći problem uspješnijem mehaničkom recikliranju predstavlja miješana plastika (7 – ostalo)
- Mnogi proizvodi su napravljeni od različitih vrsta polimera koji su čvrsto vezani i nije ih moguće lako rastaviti na sastavne polimere
- **Savršeno rješenje za plastični problem bila bi potpuna kemijska depolimerizacija na monomere**



Kemijsko recikliranje

- Katalitički proces u kojem se polimerna molekula **razgrađuje (depolimerizira) na sastavne dijelove** – monomere/oligomere ili neke druge niskomolekularne spojeve
 - Dobiveni niskomolekularni spojevi se mogu koristiti za sintezu novih polimera ili nekih drugih spojeva
 - **Značajno skuplje od mehaničkog recikliranja** (katalitički proces)
 - Proces potpune depolimerizacije do monomera **nije ekonomski održiv** pa se ne provodi na industrijskoj razini
 - Glavni komercijalni procesi su **rasplinjavanje** i **piroliza** – **termokatalitički procesi**
- 

Kemijsko recikliranje

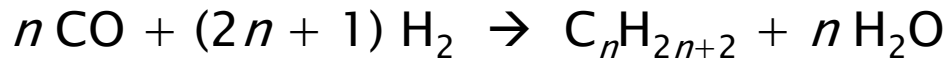
1) Rasplinjavanje

- Proces zagrijavanja plastičnog otpada s parom u prisutnosti zraka (500–1300 °C), produkt važna industrijska plinska mješavina “**sintetski plin (CO+H₂)**”
- Sintetski plin se može dalje koristiti kao gorivo ili intermedijar za proizvodnju vodika, amonijaka, metanola i sintetskih ugljikovodičnih goriva

Djelomična oksidacija tijekom nepotpunog izgaranja:



Hidrokonverzija CO – Fischer–Tropsch proces



plinoviti alkani (propan, butan,...)
Kompleksni ugljikovodici,
n može biti od 1 do 40

- Ugljikovodici za tipove benzina (frakcije sadrže C₅–C₁₂), dizelska goriva (C₁₂–C₂₂), lubrikante (C₂₂ i viši)

Kemijsko recikliranje

2) Piroliza

- Kemijska razgradnja polimera inducirana toplinom **bez prisustva kisika**
- Produkt je većinom **mješavina ulja slična sirovoj nafti** (~ 40–55 %), može se dalje prerađivati u goriva
- Pročišćena pirolitička ulja mogu se umješavati s benzinom ili dizelom
- Nastaju i **manje količine plina** (vodik, metan, propan, etan, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid) (~ 10 %) i kruti karbonizirani ostatak (~ 45 %)
- Sastav ovisi o tipu plastike ili gume koja se pirolizira i procesnim parametrima (temperatura, vrijeme zadržavanja, brzina zagrijavanja, tlak i katalizator)

Energetska uporaba

- Proces u kojem se spaljuje plastični otpad i oslobađa se toplina
- Spaljivanje se odvija na visokim temperaturama ($>850\text{ }^{\circ}\text{C}$), dobivena para se koristi za grijanje ili proizvodnju električne energije
- Kontrolirani uvjeti spaljivanja minimiziraju nastanak toksičnih plinova (Cl_2 , H_2S , NO , NO_2 , ...), nekontroliranim spaljivanjem na nižim temperaturama se oslobađaju dodatni toksični plinovi poput dioksina i furana
- Plastični otpad ima visoku ogrjevnu vrijednost

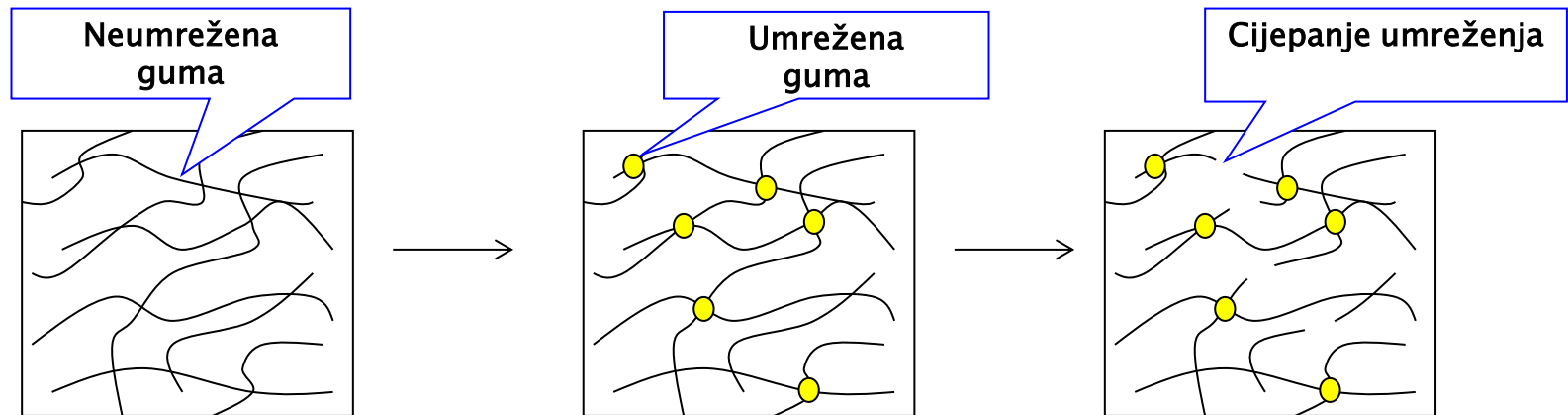
Gorivo	ΔH (MJ/kg)
Metan	53
Benzin	46
Nafta	43
Ugljen	30
Polietilen	46
Miješana plastika	30–40

Postupci zbrinjavanja polimernog otpada

Kategorija	Produkti recikliranja / uporabe	
Mehaničko recikliranje	❑ polimerna sirovina (granulirani polimer)	
Kemijsko recikliranje	Rasplinjavanje	Kemijska sirovina (sintetski plin)
	Piroliza	Gorivo (pirolitička ulja)
Energetska uporaba	❑ uporaba plastičnog otpada u cementnim pećima ❑ proizvodnja energije iz otpada	

Gumeni otpad

- Recikliranje gume je zahtjevan i kompleksan proces zbog umreženja
- **Vulkanizacija** ili umreženje je proces u kojem se **polimerni lanci kemijski povezuju**, zato se **guma ne može otapati niti taliti** (mehanički reciklirati poput termoplasta)
- Kako bi se reciklirala potrebno je provesti **devulkanizaciju**, tj. cijepanje umreženja (degradaciju) za dobivanje nove sirovine



Gumeni otpad

- Kako bi se izbjeglo kompleksno kemijsko recikliranje (devulkanizacija) koristi se proces **mehaničkog recikliranja ili spaljivanja**
- Mehaničko recikliranje se provodi višestrukim ciklusima usitnjavanja i separacije gume – **bitno drugačiji postupak nego mehaničko recikliranje termoplasta!**
- U drobilici se guma prvo usitnjava na veličinu 50x50 mm
- Nakon toga se **odvaja guma od tekstilnih vlakana**
- Slijedi drugo **usitnjavanje** na veličinu 25x25 mm
- **Magnetom se uklanja 90–95 % čelika**
- Dalje se **usitnjava** na veličinu 6 mm
- Ponovo se **magnetom uklanja čelik**, a preostala **tekstilna vlakna** se **uklanjanju ciklonima**
- Guma se konačno **melje** na veličinu 1,7 mm (gumeni prah)

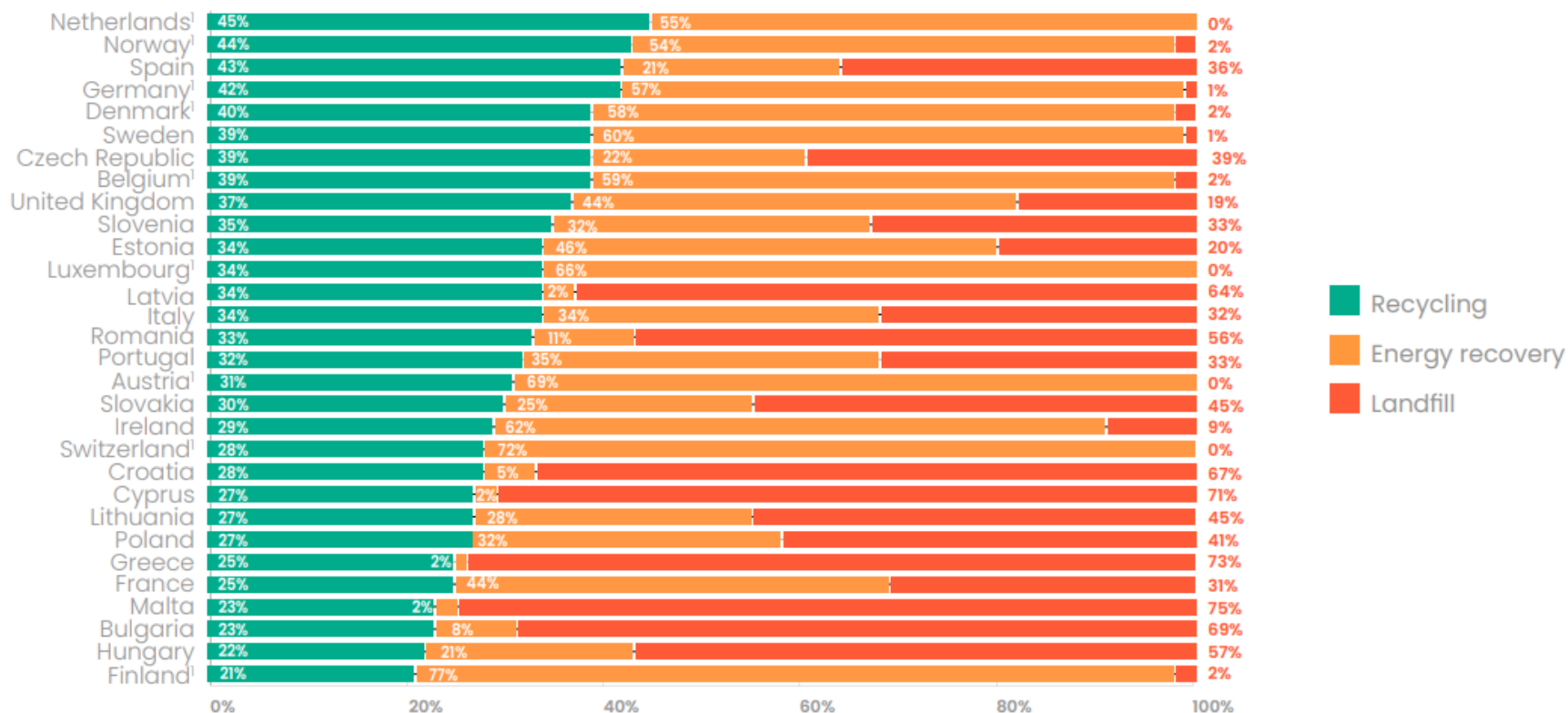
Gumeni otpad

- Na ovaj način se dobivaju kvalitetne **gumene čestice (1,7 mm)** čistoće **98–99 %**, vlakna i čelik su uklonjeni
- Konačni produkti čelik, tekstil i gumeni prah
- **Gumeni prah** se koristi kao **punilo**:
 - ❑ u asfaltu – do 60 %
 - ❑ u gumenim proizvodima – do 30 %
 - ❑ u automobilskim gumama – do 1,5 %
 - ❑ s vezivom (uretanske ili epoksi smole) za različite proizvode: **podloge na dječjim igralištima, atletske staze, protuklizne podloge oko bazena**



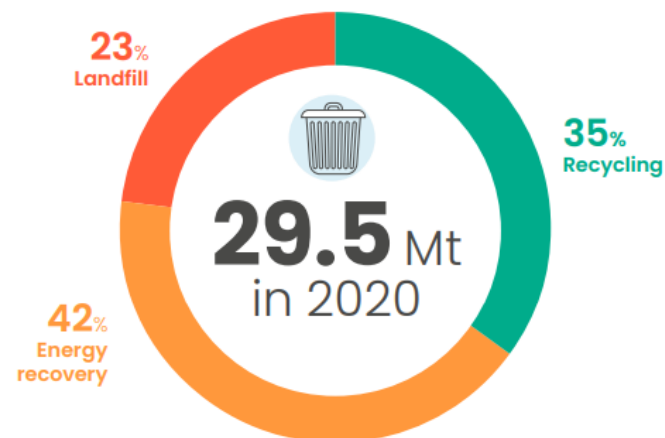
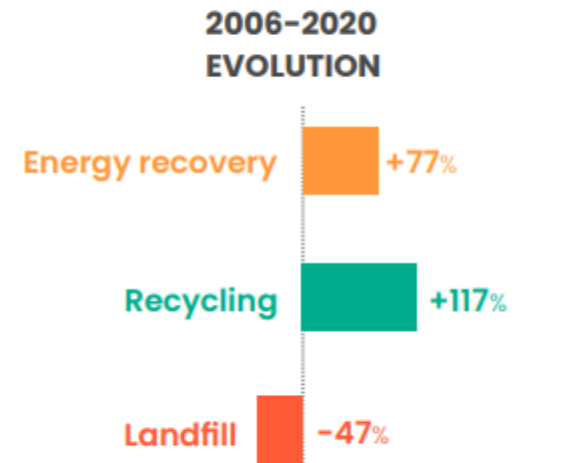
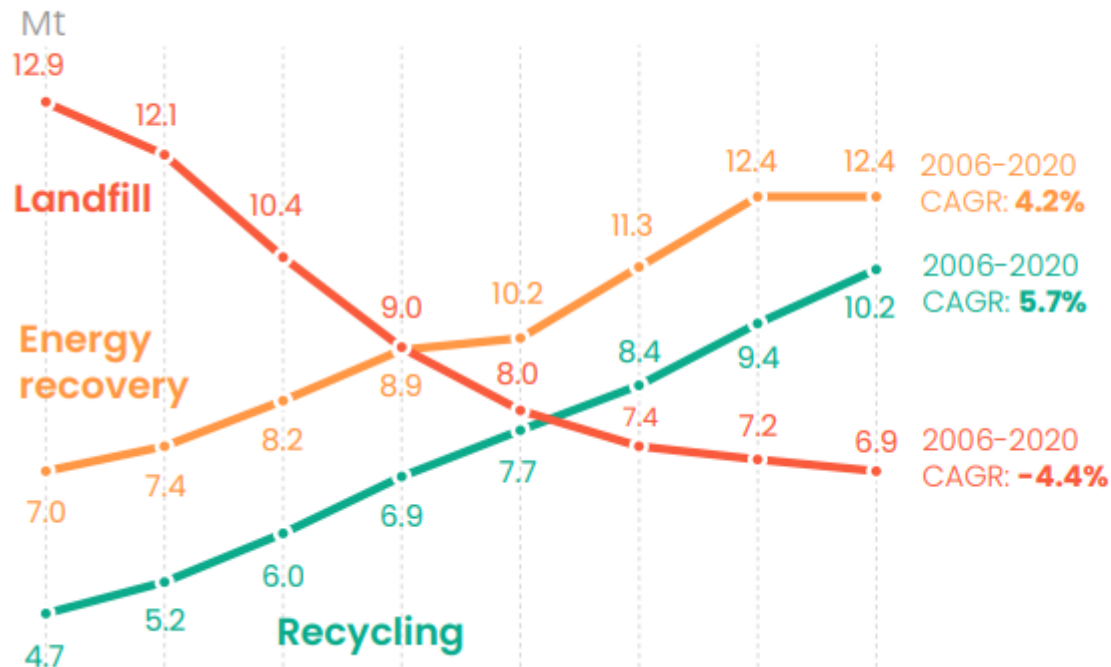
Zbrinjavanje plastičnog otpada

- Zbrinjavanje plastičnog otpada u EU27+3 (NO/CH/UK) u 2020.



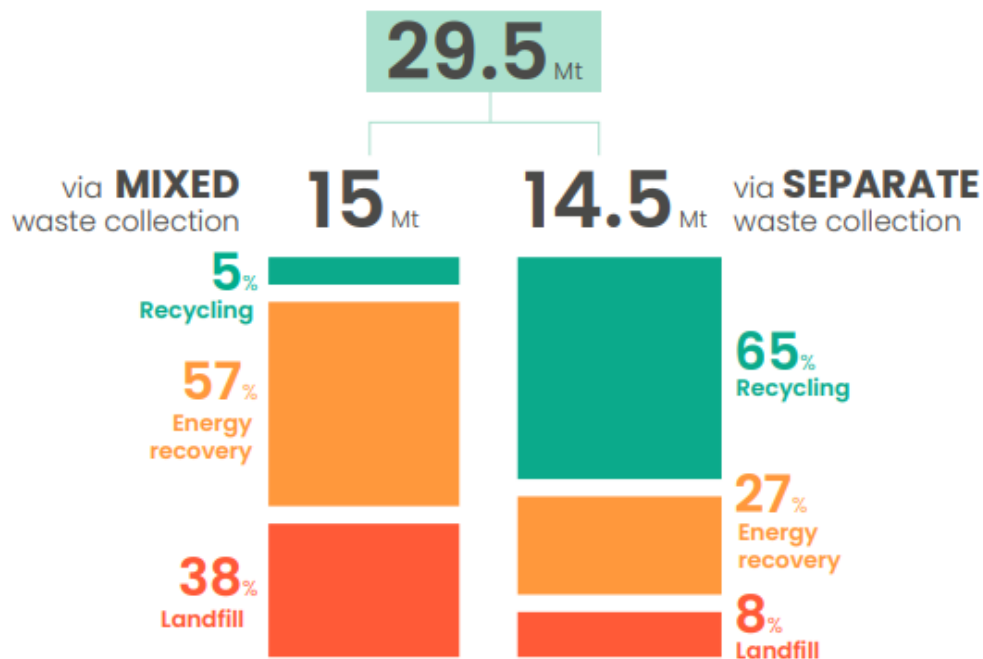
Zbrinjavanje plastičnog otpada

- Zbrinjavanje plastičnog otpada u EU27+3 (NO/CH/UK) u 2020.



Zbrinjavanje plastičnog otpada

- Zbrinjavanje plastičnog otpada u EU27+3 (NO/CH/UK) u 2020.

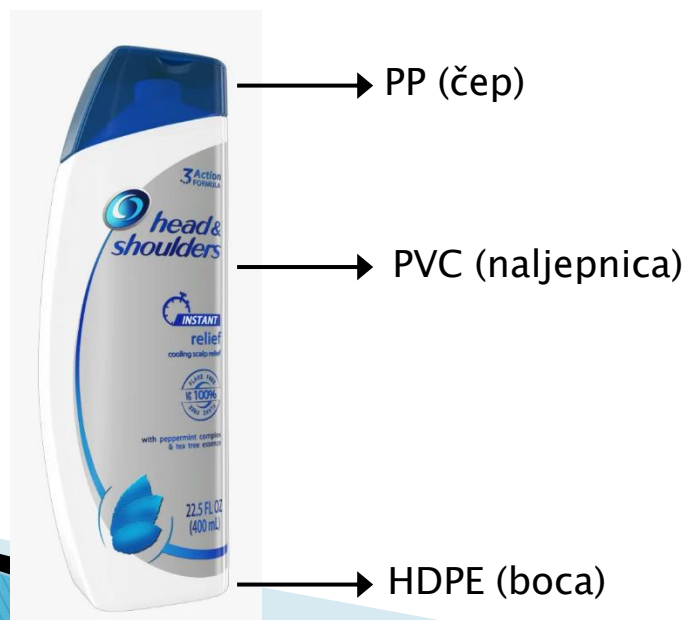


- U 2020. godini 29,5 milijuna tona plastičnog otpada prikupljeno je u EU27+3
- Stopa recikliranja plastičnog otpada 13x je veća kada se prikuplja odvojeno u usporedbi s mješovitom shemom prikupljanja otpada

Zbrinjavanje plastičnog otpada

- EU smjernice za smanjenje ambalažnog plastičnog otpada
 - ❑ 3R princip (Reduce, Reuse, Recycle)
 - ❑ smanjiti nastajanje otpada smanjenjem veličine ambalaže (Reduce)
 - ❑ promicati punjivu ambalažu (Reuse)
 - ❑ cilj za 2025. je da se 50 %, a 2030. 55 % plastične ambalaže reciklira
 - ❑ do 2030. sva ambalaža mora biti reciklabilna na ekonomski izvediv način
 - ❑ zabrana jednokratne plastike (čaše, tanjuri, pribor za jelo) i tankih vrećica

Prije



Sada



Zbrinjavanje plastičnog otpada

- Na svjetskoj razini se uspješno reciklira svega 10–ak % plastike!
- Troškovi razdvajanja su visoki, a proizvodnja svježih plastike je jednostavna i jeftina


može izdržati više temp.


dojam kvalitete


100 % reciklabilno


od prirodnih materijala


manje propusno



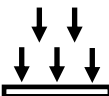
Staklo


skupo za transport


teško


puno energije
za dobivanje


opasno kad
se razbije



može se ispirati
u robu


više propusna


nije jednako lako
za reciklirati


manji temp. raspon



Plastika


pogodna za djecu


lagana


jeftina za transport


jeftina za proizvodnju


široka svojstva
i oblici