

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

RECIKLIRANJE I ZBRINJAVANJE OTPADA

INTERNA SKRIPTA

VJEŽBA 1 - MEHANIČKO RECIKLIRANJE POLIETILENA

Zbrinjavanje polimernog otpada

Zbrinjavanje polimernog otpada poželjno je jer se smanjuje zagađenje, štede prirodni resursi i donosi ekonomsku dobit. Proces zbrinjavanja otpada uključuje njegovo sakupljanje, uskladištenje, obrađivanje prije odlaganja, recikliranje, prijevoz otpada te zbrinjavanje i saniranje odlagališta.

Nakon sakupljanja i sortiranja polimernog otpada slijedi:

1. uporaba
 - a) materijalna (kemijsko i mehaničko recikliranje)
 - b) energetska (spaljivanje)
2. odlaganje

Recikliranje polimera

Recikliranje je izdvajanje materijala iz otpada i njegovo ponovno korištenje. Uključuje sakupljanje, izdvajanje, preradu i izradu novih proizvoda iz iskorištenih stvari ili materijala. Vrlo je važno najprije odvojiti otpad prema vrstama otpadaka. Mnoge otpadne materije se mogu ponovo iskoristiti ako su odvojeno sakupljene. U recikliranje spada sve što se može ponovno iskoristiti, a da se ne baci. U svijetu postoje centri za reciklažu koji iskorištavaju materijal od starih stvari kako bi napravili nove.

Recikliranje plastike (polimera) je proces prerade odbačene i stare plastike u proizvod koji se može ponovno koristiti. Prije recikliranja plastika se grupira prema samom identifikacijskom kodu koji je razvijen 1984.g. Simbol koji se koristi za identifikacijski kod sastoji se od tri strelice koje su usmjerene u smjeru okretanja sata čineći trokut u kojem se nalazi broj, često sa akronimom koji označava plastiku ispod trokuta. Kada nema broja, simbol predstavlja univerzalni simbol recikliranja i predstavlja materijal koji je općenito moguće reciklirati (slika 1).



Slika 1. Simbol za recikliranje materijala

Simbol za recikliranje materijala upotrebljava se od 1970. godine, a autor je G. Anderson sa Sveučilišta Južna Kalifornija iz Los Angelesa. Simbol kružno povezanih strelica potječe još iz 19. stoljeća kada ga je predložio njemački matematičar i astronom A. F. Möbius. Naziva se Möbius petlja,

a simbolizira kontinuitet i trajnost. 1984. godine znak je uvršten u katalog znakova standarda ISO 7000, a od 1997. Europska komisija je predložila dodavanje slovni i brojčanih oznaka, koje se danas koriste. Broj unutar simbola za recikliranje (Tablica 1) označava vrstu pojedinog materijala koji se može biti recikliran.

Tablica 1. Brojčana oznaka i kratica za plastiku

1. PET - poli(etilen-tereftalat)	01	
2. PE-HD - polietilen visoke gustoće	02	
3. PVC - poli(vinil-klorid)	03	
4. PE-LD - polietilen niske gustoće	04	
5. PP - polipropilen	05	
6. PS - polistiren	06	
7. ostali višeslojni (laminirani) materijali	07	



Slika 2. Simboli pojedinih vrsta polimernih materijala koji se recikliraju

Prednosti recikliranja plastike su u tome što proizvodi trećinu sumpornog dioksida, oko 90 % manje otpada i oko 250 % manje ugljičnog dioksida. Nedostatak je taj što je transport plastike jednako skup ili skuplji od dobitaka recikliranja. To znači da oko 250 % manje proizvedenog ugljičnog dioksida ne uzima u obzir ugljični dioksid nastao prilikom transporta i prilikom rada strojeva za recikliranje.

Vrijeme razgradnje otpadne plastike veoma je dugo, od 100 od 1000 godina, zato je potrebno da se plastika odvojeno sakuplja od ostalog ambalažnog otpada jer se ona može veoma uspješno reciklirati. Oporaba označava ponovnu preradu otpada što rezultira dobivanjem energije (spaljivanje), dobivanjem monomera (depolimerizacija-kemijsko recikliranje) ili dobivanjem polimernih materijala (ekstruzija u taljevini-mehaničko recikliranje).

Preko 95 % ukupno proizvedenih polimernih materijala čini sedam materijala: poli(etilen-tereftalat) (PET), polietilen niske gustoće (LDPE), linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), poli(vinil-klorid) (PVC), polipropilen (PP) i polistiren (PS). Ovi materijali čine i glavninu polimernog otpada koji je prije recikliranja potrebno razvrstati na pojedine polimerne materijale. Time se omogućuje prikupljanje homogenog polimernog otpada što omogućuje ekonomično i kvalitetno recikliranje. Da bi se olakšalo odvajanje različitih vrsta polimernog otpadu, time i njihovo skupljanje, proizvođač ambalaža mora vidljivo označiti ambalažu. Na plastičnu ambalažu otiskuju se broježane i slovne oznake koje označavaju vrstu polimernog materijala (slika 2).

Odvojeno sakupljeni plastični otpad, ukoliko je pogodan za reciklažu, najprije se usitnjava i sortira u vrućoj vodi radi prolaska kroz nekoliko faza pranja. Zatim se tali, preša i pretvara u sitne granule. Od granula se prave novi proizvodi poput folija, vrećica, boca, a od nekih vrsta plastike može se praviti i odjeća.

Razdvajanje polimernog otpada prije recikliranja

Da bi se prikupljeni otpad što bolje reciklirao, potrebno ga je sortirati. Većina polimera je međusobno nemješljiva pa njihovo recikliranje nije moguće provesti bez prethodnog razdvajanja. Sortiranje se vrši ručno ili automatski na temelju svojstava polimera. Ručno sortiranje provodi se na osnovi vizualne identifikacije otisnutog recikliranog broja na ambalaži te na osnovi različitih obojenja i nijansi boje. Ono je neefikasno i ekonomski nepovoljno. Stoga se pristupa sortiranju na temelju različitih svojstava polimernih materijala. Koriste se razne kemijske, fizikalne, optičke, električne metode. Nakon sortiranja slijedi recikliranje polimera.

Postupci pripreme polimernog otpada za recikliranje

1. Usitnjavanje

Provodi se s ciljem smanjenja njezinog volumena čime se olakšava transport i punjenje spremnika u postrojenju za recikliranje. Usitnjavanje plastike potrebno je provesti i prije spaljivanja otpada.

Postupak usitnjavanja otpadne plastike, osim smanjenja volumena omogućuje i odstranjivanje ostalih materijala s proizvoda, ukoliko nisu prethodno razdvojeni ili ih je bilo nemoguće odvojiti prethodno provedenim postupcima razdvajanja. Prvo se materijal usitni na veličinu na kojoj plastika i drugi

materijal više nisu međusobno povezani. Nakon toga se provodi njihovo sortiranje primjenom struje zraka na principu različite težine čestica pojedinih materijala. Lakše će čestice lebdjeti, a teže ostaju na plohi stola na kojem ih pokretna traka dalje prenosi.

2. Pranje

Pranjem se uklanjaju ostaci raznih tvari s polimerne ambalaže: hrana i piće, ljepila, papir, zemlja itd. Provode se u velikim spremnicima opremljenim dovodom i odvodom vode, kao i posebnim nastavcima (npr. sita različitih promjera očica koja odvajaju različite nečistoće ili su skupljači pjene koji se uklanjaju s površine). Ovisno o tipu plastike koji se reciklira, postoje i posebni procesi pranja, uz dodatak određenih kemikalija i pri točno određenoj temperaturi.

3. Sušenje

Nakon pranja slijedi sušenje. Kod procesa sušenja vrlo je važno pažljivo odabrati temperaturu, ovisno o tipu polimernog materijala čije se recikliranje provodi, da bi se izbjegla njegova degradacija.

Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje ili materijalna oporaba polimera predstavlja toplinsku preradu materijala, taljenje i ekstruziju korištenih polimera u svrhu dobivanja drugih proizvoda. Mehaničko recikliranje dijeli se na:

1. Primarno recikliranje plastičnog otpada radi ponovne prerade

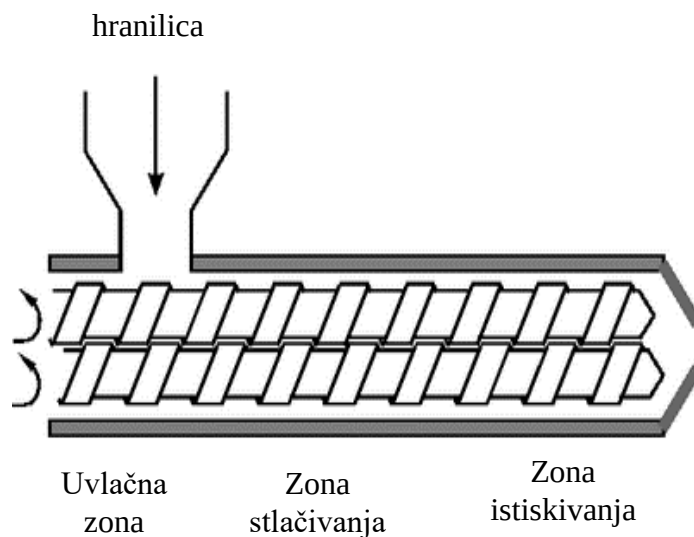
Primarno recikliranje podrazumijeva oporabu homogenog i čistog plastičnog otpada tj. otpada s proizvodne linije koji se zatim jednim dijelom dodaje osnovnom polimeru prilikom prerade.

2. Sekundarno recikliranje upotrijebljenog proizvoda

Sekundarno recikliranje podrazumijeva oporabu već upotrebljavanih materijala koji se nalaze u obliku različitih proizvoda. Za razliku od primarnog recikliranja, ovaj otpad je često heterogen tj. sadrži i druge polimere i različite nečistoće. Zbog toga je prvo potrebno provesti postupke razdvajanja i pranja sakupljenih otpadnih materijala što uvelike povećava troškove procesa. Takvi su materijali tijekom uporabe bili izloženi različitim utjecajima (npr. toplinskim, svjetlosnim, mehaničkim) pa imaju oslabljena svojstva što uvelike određuje njihovu daljnju primjenu nakon recikliranja. Iz tog razloga često se tako reciklirani polimerni materijal miješa u različitim postocima s originalnim polimerom kako bi se zadržala svojstva.

Mehaničko recikliranje provodi se ekstrudiranjem. Ekstrudiranje - kontinuirano protiskivanje zagrijanog i omekšanog polimera kroz mlaznicu. Ovim postupkom izrađuju se beskonačni proizvodi ili poluproizvodi - ekstrudati (proizvodi s 2 određene dimenzije - debljinom i širinom). Ekstrudati mogu biti folije, filmovi, vlakna za sitotisak i dr.

- Postoje tri zone ekstrudera:
1. Zona punjenja (uvlačna zona) → manji tlak
 2. Zona stlačivanja
 3. Istisna zona → veći tlak



Slika 3. Shema dvopužnog ekstrudera

Postupak ekstrudiranja: U lijevak za doziranje materijala (hranilicu) unosi se smjesa polimera i/ili polimera i aditiva u cilindar obložen grijanima u kojem se pomoću pužnog vijka umješava i homogenizira te zagrijavanjem prevodi u talinu. Pužni vijak rotira, u slučaju dva pužna vijka rotacija se odvija najčešće u suprotnom smjeru jednog od drugog vijka. Promjer pužnog vijka nije jednak u cijelom cilindru već se povećava prema izlazu a visina navoja puža je veća tamo gdje je promjer manji tj. na početku cilindra. Dobivena taljevina se uz odgovarajući tlak rotacijom pužnog vijka usmjeruje kroz sito prema mlaznici i istiskuje kroz nju. Sito zadržava određene nečistoće ili nedovoljno homogeniziranu taljevinu. Istisnuti polimer očvršćuje hlađenjem u *ekstrudat*, potom se suši i može se dalje prerađivati.

Nedostaci mehaničkog recikliranja: Tijekom prerade u taljevini, zbog visokih temperatura i naprezanja, dolazi do promjena u materijalu uzrokovanih termooksidacijskom razgradnjom polimera koja vodi do smanjenja molekulske mase polimera i slabljenje njegovih mehaničkih svojstava. Dolazi do degradacije materijala tijekom mehaničkog recikliranja i on se ne može koristiti u svrhe u koje je bio primarno korišten jer ne bi zadovoljio određene zahtjeve i izgled konačnog proizvoda. Zato je

neophodno pomiješati otpadni polimer s originalnim polimerom ili se sam otpadni polimer primjenjuje za izradu proizvoda s manje zahtjevnih mehaničkim svojstvima. Za postizanje što boljih svojstava otpadnom materijalu tijekom prerade u taljevini ponekad se dodaju spojevi koji služe kao produživači lanca te se tako nadoknađuje pad molekulske mase, a time postižu i bolja mehanička svojstva. Na proizvodu dobivenom mehaničkim recikliranjem mora biti istaknuto da je načinjen od recikliranog materijala. Sljedeći simbol označava da je proizvod dobiven barem jednim dijelom od recikliranog materijala. Kada je na simbolu naveden i postotak, tada proizvod sadrži toliki udio recikliranog materijala.



Slika 4. Simbol za proizvod načinjen od recikliranog materijala

Da je materijal načinjen od recikliranog materijala, također se označava i oznakom R ispred naziva materijala. Proizvodi načinjeni od recikliranog materijala i dalje imaju mogućnost za novo recikliranje, ali, za izradu proizvoda s manje zahtjevnim svojstvima i za manje zahtjevne primjene.



Slika 5. Simboli za proizvod načinjen od recikliranog polimernog materijala

EKSPERIMENTALNI DIO

a) Ekstrudiranje

Demonstracija mehaničkog recikliranja na dvopužnom laboratorijskom ekstruderu RONDOL *Bench Top 21*. Simulirat će se uvjeti recikliranja otpadnog polipropilena (PP) uz temperaturni profil ekstrudera $T = 170/180/190/195/200/200$ °C i brzinu okretaja pužnih vijaka 60-80 okr/min.

b) Prešanje

Provesti prešanje uzoraka recikliranog PP. Prešanje uzorka provodi se na hidrauličnoj preši *Dake* pri temperaturi $T = 190$ °C te se dobije reciklirani materijal u obliku folija.

Karakterizacija recikliranog polipropilena

FTIR spektroskopija

Potrebno je provesti FTIR karakterizaciju folije dobivene iz recikliranog PP i usporediti sa svježim polimerom. Snimanje se provodi na instrumentu Perkin Elmer Spectrum One ATR tehnikom, u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} .

VJEŽBA 2 - RECIKLIRANJE PAPIRA

Recikliranje papira je vraćanje odbačenog papira (vlakana papira) u proizvod koji se može ponovno koristiti. Proces recikliranja započinje u kućanstvima, na radnim mjestima i tvornicama tako da se papir koji se želi reciklirati sortira i odnosi u reciklažna dvorišta ili se ubacuje u za to predviđene kontejnere. Papir koji se želi reciklirati bi trebao biti čist, a ne onečišćen hranom, plastikom ili drugim stvarima, jer ga je teško reciklirati i on postaje otpad koji se spaljuje, kompostira ili odnosi na odlagališta smeća. Reciklažna dvorišta obično traže da se papir koji se dovozi sortira ovisno o tipu i kvaliteti. Prikupljeni papir se drži u skladištima reciklažnih dvorišta dok ne bude potreban. U skladištima se papir drži u različitim razredima, ovisno o kvaliteti i tipu, i koriste se da bi se dobili različiti tipovi recikliranog papira.

Vrste papira koji se može koristiti:

- novine (daje sivkastu boju)
- časopisi
- kartonske kutije za jaja
- bijeli papir za printanje
- stare razglednice
- salvete
- papirnate vrećice
- kutije u čijem sastavu nema voska
- papirnate maramice

Proces izrade recikliranog papira

Recikliranje otpadnog papira obuhvaća postupke, koji započinju prikupljanjem i sortiranjem starog papira, odnosno odvajanjem nepoželjnih sastojaka. Slijedi transport do tvornica papira i proces reciklaže. Proces reciklaže započinje: razvlaknjivanjem papira u vodi, zatim slijedi grubo prosijavanje vlaknastog materijala. Jedan od najvažnijih dijelova procesa je uklanjanje otisnute boje sa papira, odnosno deinking flotacija. Poslije uklanjanja boje slijedi čišćenje, fino prosijavanje, ispiranje, te eventualno ugušćivanje i konzerviranje vlaknaste mase. Svojstva budućeg recikliranog papira ovisna su o gotovo svakom dijelu postupka prerade. Zato se tokom čitavog postupka kontroliraju uzorci i prate svojstva vlaknastog materijala, kako bi se dobila zadovoljavajuća kvaliteta, koja je uvjet za izradu papira.

Razvrstavanje, sortiranje

U prvoj fazi prikupljanja starog papira već se vrši sortiranje prema vrsti otpadnog papira (novine i revije, kutije od val. ljepenke i druga papirna i kartonska ambalaža, knjige...). No to početno sortiranje je relativno grub, pa se ulaskom u tvornicu papira sirovina mora pregledati i razvrstati prema porijeklu i obradi. U prikupljenom papiru često se nalaze razni neupotrebljivi papiri, a i razni tvrdi predmeti. Budući da bi oni mogli biti uzrok oštećenja strojeva u procesu prerade starog papira, mora se izvršiti dodatno pregledavanje i razvrstavanje papira u tvornici i to ručno, na pokretnoj traci. Papir za reciklažu osim tiskarske boje sadrži i vrlo često razna ljepila. Najnepoželjnija i najteža za uklanjanje su baš ljepila i to ljepila sa kuverti, maraka, etiketa ili mekog, odnosno broširanog uveza.

Razvlaknjivanje

Svrha razvlaknjivanja je odvajanje vlakana iz isprepletene strukture papira u pojedinačna vlakna. U procesu dolazi i do djelomičnog odvajanja tiskarske boje od vlakana u obliku sitnih čestica pigmenata. Razvlaknjivanje otpadnog papira vrši se u pulperima. U pulper se crpi topla voda, izvagana količina otpadnog papira i kemikalije. Glavni dio pulpera je rotirajući element sa lopaticama, koji vrši gibanje mase i ostvaruje mikroturbulenciju. U toku postupka kontinuirano se kontrolira: pH, temperatura, koncentracija i vrijeme razvlaknjivanja.

Prosijavanje

Prosijavanje je proces koji služi za uklanjanje svih čestica i kvržica, koje su veće od vlaknaca u suspenziji, kao što su mali komadići papira ili razni komadići plastike. Do pojavljivanja malih komadića papira dolazi pri nedovoljnom razvlaknjivanju ili kada kvalitetno razvlaknjivanje nije moguće (npr. kod novinskog papira, koji je bio predugo izložen sunčevom svjetlu). Razni komadići plastike mogu biti od omota ili vrećica, razni adhezivi, ljepljive površine i sl. Ako se, međutim, razgrade do formata veličine vlakna, mogu zaostati u pulpi i kasnije u recikliranom papiru. Prosijavanje se vrši prolaskom pulpe kroz sita definiranog promjera otvora.

Flotacija

Flotacija predstavlja ključni dio procesa prerade staroga papira. Tim postupkom odstranjuje se tiskarska boja od vlaknaste suspenzije. Flotacija je proces selektivne separacije, koji koristi mjehuriće zraka da odstrani čestice boje iz razvlaknjene papirne mase. U flotacijskoj ćeliji čestice boje se prihvaćaju na mjehuriće zraka, koji ih nose prema površini. Dodavanjem kemikalija u masu povećava se hidrofobnost čestica boje i poboljšava uspješnost flotacije. Na površini se koncentrira pjena, koja se odstranjuje kao flotacijski otpad. Uspješnost flotacije ovisi o tri uvjeta: sudar čestice boje i mjehurića, prihvaćanje čestice boje na mjehurić i uklanjanje mjehurića sa česticom boje iz pulpe. Na uspješnost flotacije utječu razni faktori, a mogu se podijeliti četiri skupine: a) svojstva čestica: veličina, broj, oblik, kemijsko svojstvo površine i slično; b) svojstva mjehurića: njihova veličina, broj, kemijsko

svojstvo površine i dispergiranost; c) stupanj miješanja, vrijeme i intenzitet flotacije; d) procesni uvjet: vrsta otpadnog papira u postupku, količina punila, svojstva vlakana, pH suspenzije, temperatura vođenja procesa. Uspješnost flotacije određuje se slikovnom analizom. Tom metodom može se odrediti broj i veličina prisutnih čestica boje, te veličina površine, koju te čestice pokrivaju.

Ispiranje i ugušćivanje

Ispiranje je mehanički proces, kojim se iz razvodnjene pulpe odvaja boja, punila i ostale čestice nečistoće. Proces ispiranja kvalitetniji je što su čestice nečistoća manje. Većina vode, koja sadrži ispranu boju, odlijeva se od pulpe kroz strojeve ili sita kroz koja prolaze male čestice boje i nečistoća, ali ne i vlakanca. Slijedi ugušćivanje mase iz koncentracije 0,6-0,7 % na koncentraciju cca. 8-10 % suhe tvari. Zadnji postupak je dispergiranje mase. Time se razgrađuju ljepljive tvari i dispergiraju veći ostaci tiskarske boje u vrlo sitne čestice, koje su neopasne u papiru. Masa potom odlazi u bazene, odakle se crpi na papirni stroj.

EKSPERIMENTALNI DIO

Iskidati zadanu količinu papira na male komadiće i staviti ga u mikser napunjen s 400 mL tople vode. Uključiti mikser na najveću brzinu na zadano vrijeme kako bi se ispitao utjecaj vremena razvlaknjivanja na konzistenciju pulpe. Svaki dobiveni uzorak se postavlja između dvije krpe za pranje posuđa i mreže s malim otvorima te se slaže: krpa – kaša - mreža - krpa. Čvrstim valjkom se valja po tome i istiskuje voda pri čemu je potrebno iscijediti što je više moguće vode. Masa se zatim polagano odvoji od mrežice i stavi sušiti na papir.

Uvjeti recikliranja:

Konzentracija pulpe 5%, vrijeme razvlaknjivanja: 10 s, 60 s