

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

Recikliranje i zbrinjavanje otpada

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić

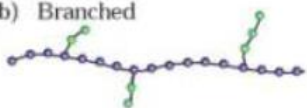
Polimerni/plastični otpad

Vrste polimera

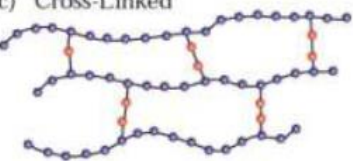
(a) Linear



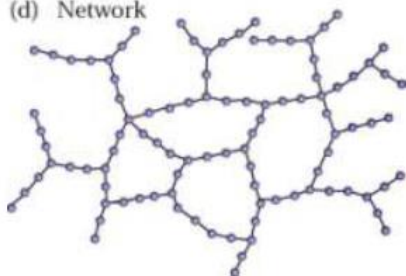
(b) Branched



(c) Cross-Linked



(d) Network



- **Termoplasti** - neumreženi, mogu biti linearni ili razgranati lanci
- **Mogu se višestruko taliti** bez gubitka svojstava
- Polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS),...

- **Elastomeri** - umreženi, kemijski povezani lanci
- Gumeni materijali, visoka istezljivost
- **Ne mogu se pretaljivati**

- **Termoseti** - gusto umreženi, kemijski povezani lanci
- Tvrdi i snažni materijali
- **Ne mogu se pretaljivati**
- Epoksidne, polisterske, alkidne smole,...

- **Termoplasti i termoseti** pripadaju u **plastiku** - karakteristična plastična deformacija

Polimerni/plastični otpad

Načini zbrinjavanja plastičnog 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

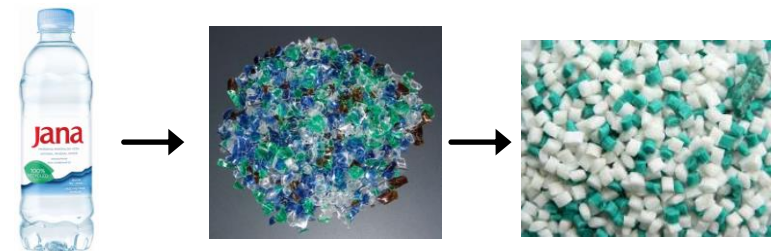
- Depolimerizacija makromolekula i dobivanje spojeva niskih molekulskih masa za gorivo ili sinteze
- Svi polimeri se mogu kemijski reciklirati

3. Energetska uporaba

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

Polimerni/plastični otpad

MEHANIČKO RECIKLIRANJE



- Prerada otpadnog materijala ekstruzijom, tali se na visokoj temperaturi i dobiva svježa sirovina
- **Najjednostavnija i najjeftinija** metoda reciklaže
- Mehaničko recikliranje polimernog otpada **otežano je zbog velikog broja različitih polimera** koji se nalaze u primjeni, a najčešće nisu kompatibilni
- Njihovim miješanjem u taljevini dobio se materijal nezadovoljavajućih primjenskih svojstava
- Temperature taljenja se razlikuju (npr. PE 120-130 °C, PET 230 °C) - na temperaturi taljenja PET-a bi PE degradirao, na temperaturi taljenja PE, PET ne bi bio rastaljen
- Dobili bi se proizvodi niske kvalitete, neujednačenih mehaničkih svojstava



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje

	ABS	PA	PC	PE	PET	PMMA	PP	PS	PVC	SAN	TPU
ABS	+	0	+	0	0	+	0	0	+	+	+
PA	0	+	-	0	0	0	0	0	-	0	+
PC	+	-	+	0	+	+	0	0	-	+	0
PE	0	0	0	+	-	-	+	-	0	-	0
PET	0	0	+	-	+	0	0	0	-	+	0
PMMA	+	0	+	-	0	+	0	0	0	+	0
PP	0	0	0	+	0	0	+	-	0	-	0
PS	0	0	0	-	0	0	-	+	0	0	0
PVC	+	-	-	0	-	0	0	0	+	+	+
SAN	+	0	+	-	+	+	-	0	+	+	+
TPU	+	+	0	0	0	0	0	0	+	+	+

ABS - akrilonitril-butadien-stiren
PA - poliamid
PC - polikarbonat
PE - polietilen
PET - poli(etilen-tereftalat)
PMMA - poli(metil-metakrilat)
PP - polipropilen
PS - polistiren
PVC - poli(vinil-klorid)
SAN - stiren-akrilonitril
TPU - termoplastični poliuretan

Kompatibilnost različitih polimera:

- + kompatibilni
- 0 kompatibilni u malim udjelima
- nekompatibilni

Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje

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



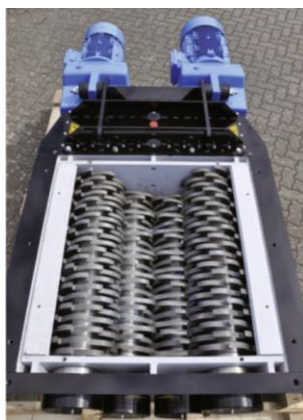
- Problem vidljivosti oznake, otežano razdvajanje miješane plastike, ručno odvajanje neefikasno
- **Najveći problem uspješnijem mehaničkom recikliranju predstavlja miješana plastika (7)**
- Npr. višeslojni film PE/PVDC/PE
- PE se ne može odvojiti od PVDC, a ne mogu se ekstrudirati zajedno
- **Razdvajanje se provodi automatiziranim metodama**
 - Flotacijsko razdvajanje
 - Pjenasta flotacija
 - Cikloni/hidrocikloni
 - Optičko sortiranje



Polimerni/plastični otpad

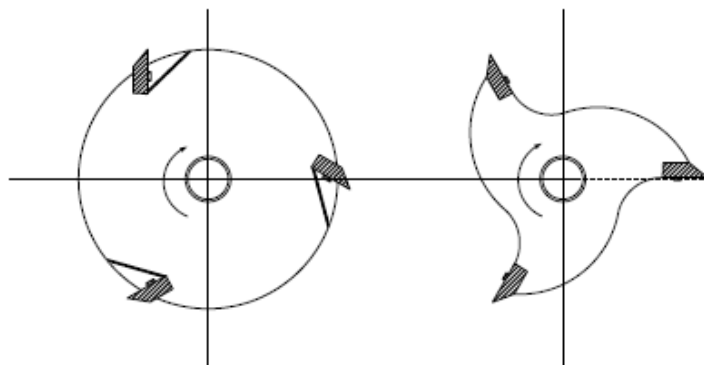
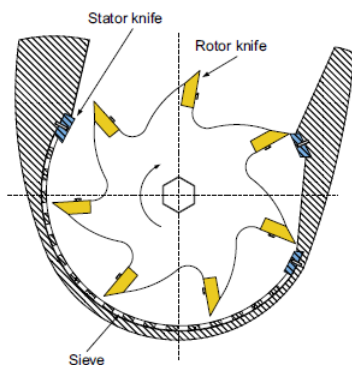
Mehaničko recikliranje - usitnjavanje

- Prije glavnog razdvajanja plastiku je potrebno usitniti
- Provi se na kotra-rotirajućim valjcima koji imaju noževe za rezanje i trganje



Usitnjeni
polimer

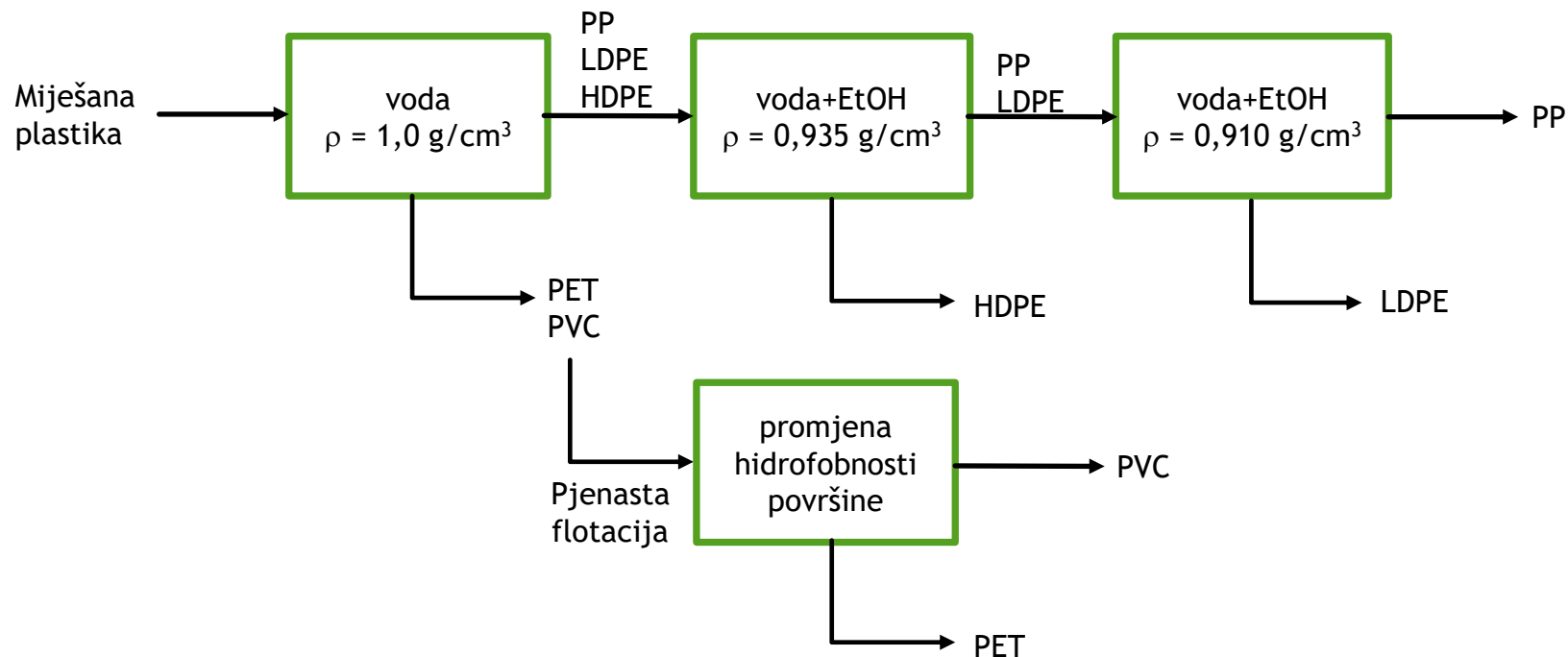
- Ovisno o veličini, vrsti i debljini plastike koriste se različiti dizajni noževa za rezanje



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - razdvajanje

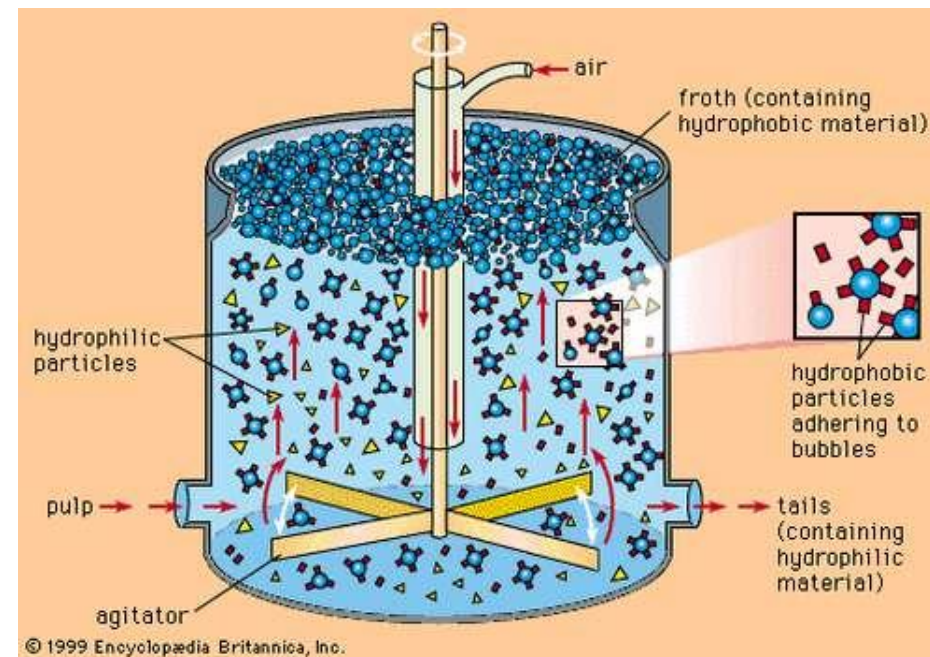
- Automatsko razdvajanje, **flotacijski** - po gustoći
 - PP 0,88-0,91 g/cm³
 - LDPE 0,92-0,93 g/cm³
 - HDPE 0,94-0,97 g/cm³
 - PS 1,04-1,06 g/cm³
 - PET 1,37-1,41 g/cm³
 - PVC 1,38-1,45 g/cm³



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - razdvajanje

- **Pjenasta flotacija**
 - Glavna razlika PVC-a i PET-a je plastifikator koji se nalazi u PVC-u, ali ne i u PET-u
 - U vodenom mediju **surfaktanti** poput **sulfonskih kiselina** mijenjaju **hidrofobnost/hidrofilnost** prisutnih vrsta plastike
 - U posudu s miješanjem se upuhuje zrak
 - Zbog prisutnog plastifikatora **PVC postaje hidrofoban**, **čestice PVC-a se hvataju na mjehuriće zraka** i odlaze na **površinu** gdje stvaraju pjenu koja se odvodi
 - Čestice **PET-a tonu na dno**

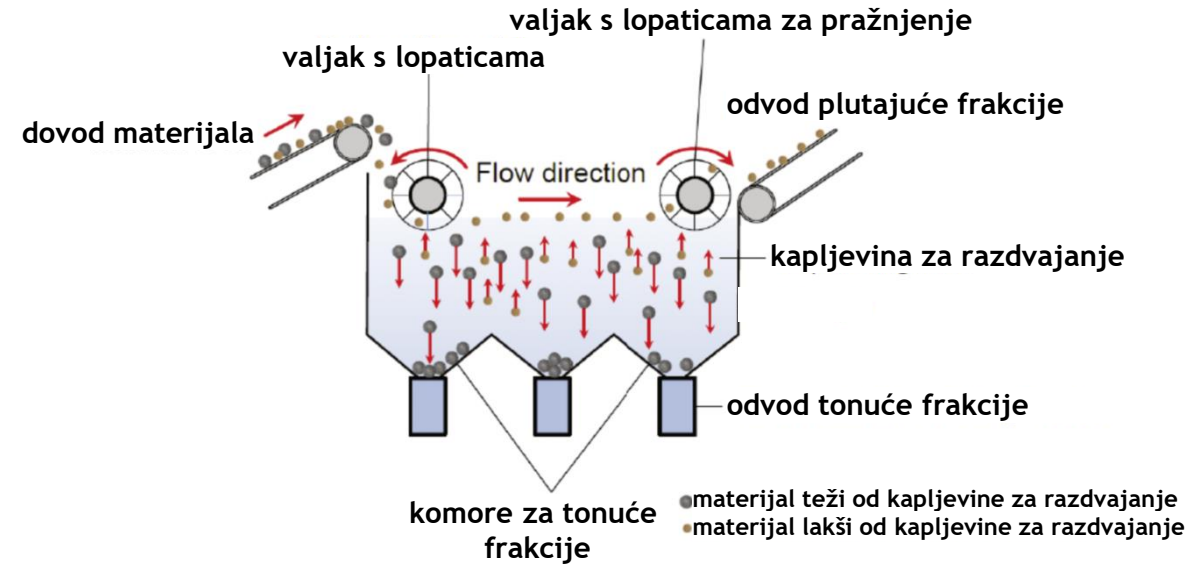


Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - razdvajanje

- **Kontinuirano flotacijsko odvajanje**

- Materijal se nakon usitnjavanja dovodi u posudu s kapljevinom za razdvajanje te se pomoću valjka s lopaticama **ubacuje ispod površine**
- Kako bi se osiguralo dobro razdvajanje horizontalna brzina čestica mora biti 0,1-0,4 m/s
- Dodaju se i surfaktanti kako bi **poboljšali vlaženje polimernih čestica** i spriječili lažno odvajanje (hvatanje mjehurića zraka na čestice polimera)
- Plutajuća frakcija se odvodi valjcima s lopaticama
- Materijal s dna se prazni hidraulički
- Dno je podijeljeno u **više komora**, u prvu frakciju upada materijal s velikom gustoćom i brzinom tonjenja (kamen, metal, staklo), dok u zadnju upadaju lagani materijali (papir, plastika)

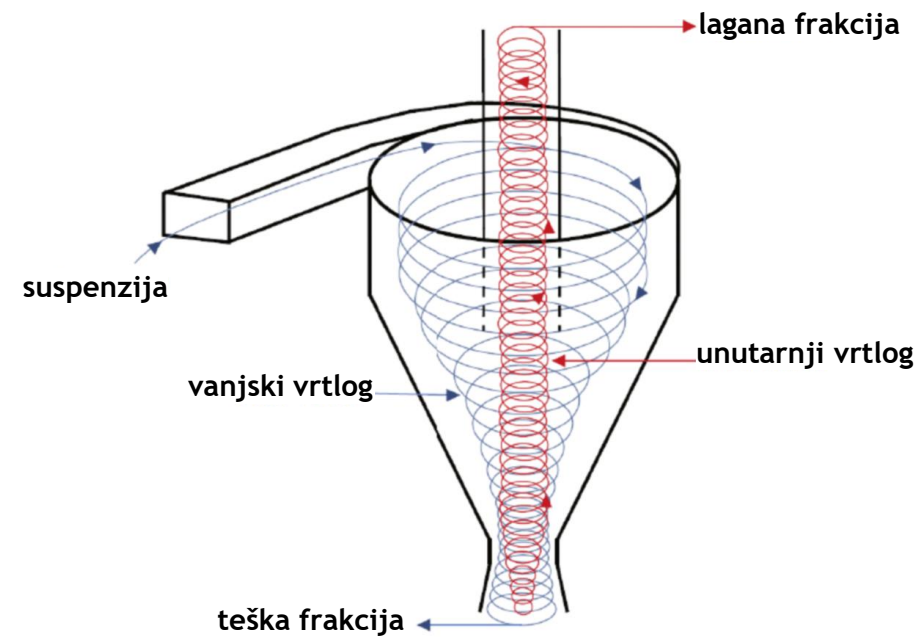


Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - razdvajanje

- Razdvajanje **ciklonima** (suhi postupak) i **hidrociklonima** (mokri postupak) (3. predavanje)

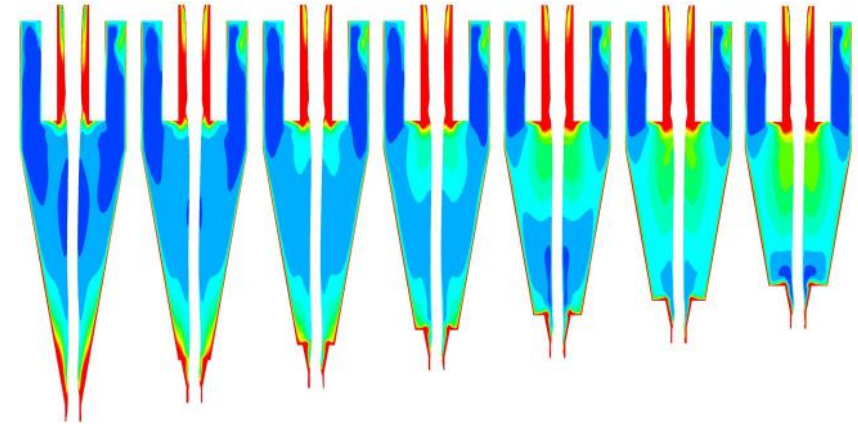
- **Centrifugalna** sila pospješuje razdvajanje
- Kapljevina za razdvajanje (s plastičnim česticama) pod tlakom ulazi u **tangencijalni dovod** te zbog geometrije uređaja kreće u **kružno gibanje**, što rezultira **vrtlogom**
- Kružno gibanje stvara **centrifugalno ubrzanje** koje je veće od gravitacijskog 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**
- U praksi to odgovara **10-15 m³ kapljevine po toni odvojenog materijala**
- Kapljevina se nakon izlaska iz ciklona odvaja, pročišćava i vraća u proces



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - razdvajanje

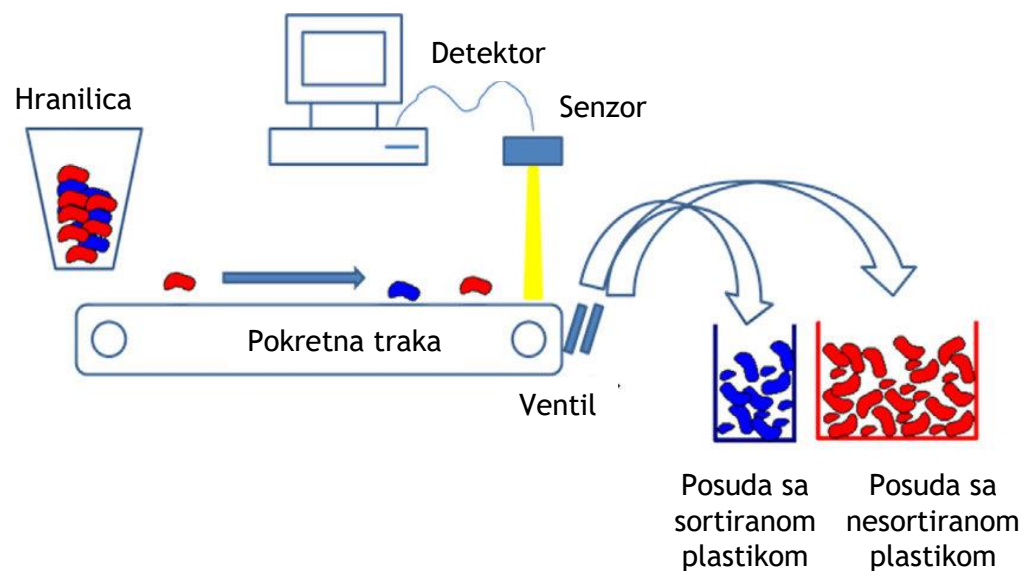
- Osim izvedbe hidrociklona s niskim kutom stošca od oko 10° (**stožasti ciklon**), postoji dizajn gdje ciklon prelazi od punog promjera do manjeg promjera dna s ravnim dnom (**ciklon s ravnim dnom**)
- Ovakav dizajn otežava ispuštanje teškog materijala na dnu te dio teškog materijala završi u preljevu
- To omogućuje **odvajanje tvari koje imaju veću gustoću od kapljevine za razdvajanje**
- Npr. za mješavinu PS/PVC ($\rho = 1,05/1,40 \text{ g cm}^{-3}$) uz vodu kao kapljevinu za razdvajanje ($\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$) PS odlazi u preljev, PVC na dno
- Moguće je postići razdvajanje s čistoćom PVC-a na preko 99,95 %
- Ciklon s ravnim dnom **štedi troškove rada**, izbjegava potrebu za pripremu i podešavanje kapljevine za razdvajanje s gustoćom između PS i PVC



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - razdvajanje

- **Spektroskopski - po kemijskom sastavu**
 - Najčešće IR spektroskopija (svaka plastika ima drugačiji IR spektar)
 - Kada detektor prepozna ciljanu plastiku na pokretnoj traci otvara se ventil koji ju strujom komprimiranog zraka odvaja od ostale plastike
 - Moguće i dodatno sortiranje po boji i prozirnosti



Polimerni/plastični otpad

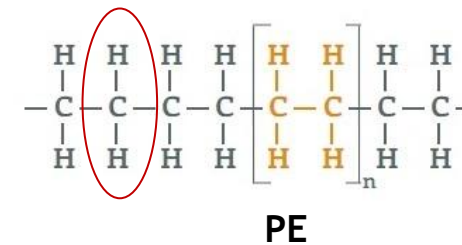
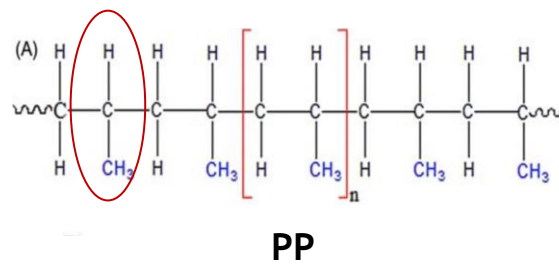
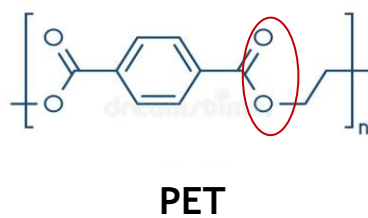
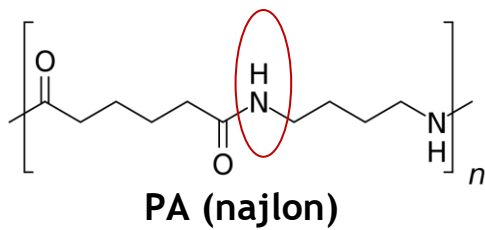
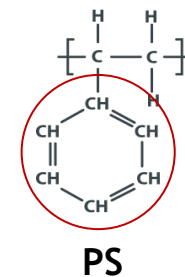
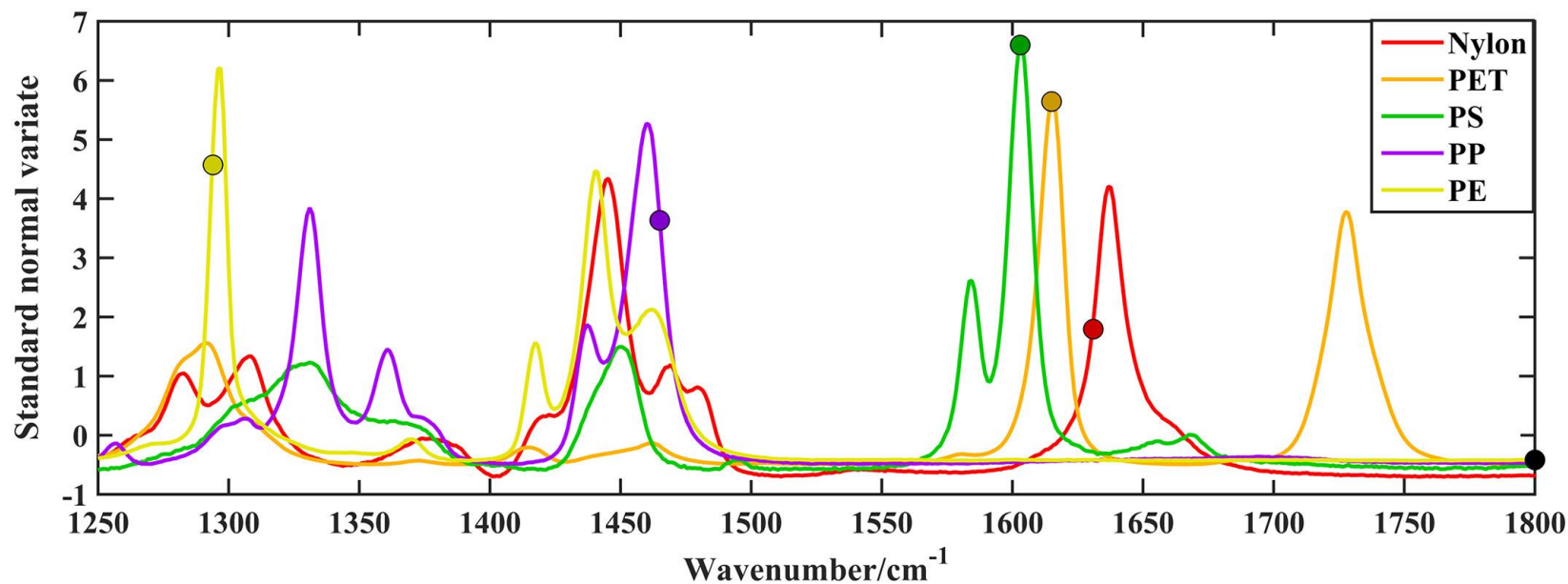
Mehaničko recikliranje - razdvajanje

- **Spektroskopski - po kemijskom sastavu**
 - Detektor **identificira kemijske veze** u polimeru
 - **Apsorpcija zračenja** (IR zračenje) se javlja kao **posljedica vibracija kemijskih veza** u polimernoj molekuli, **svaki polimer ima specifične valne duljine koje apsorbira**
 - Vibracije **C-H, O-H, N-H, C=O veza** u IR spektru se povezuju s određenim polimerima jer je njihov kemijski sastav poznat
- **Optički - razdvajanje prema boji**
 - **Nakon razdvajanja po kemijskom sastavu**
 - Npr. odvajanje obojenog od PET-a od bezbojnog
 - Optičko pretraživanje otpadne plastike **može razdvajati po boji i prozirnosti**, ali **ne može kemijski identificirati polimer**

Polimerni/plastični odpad

Mehaničko recikliranje - razdvajanje

- Spektroskopski - po kemijskem sestavu



Polimerni/plastični otpad

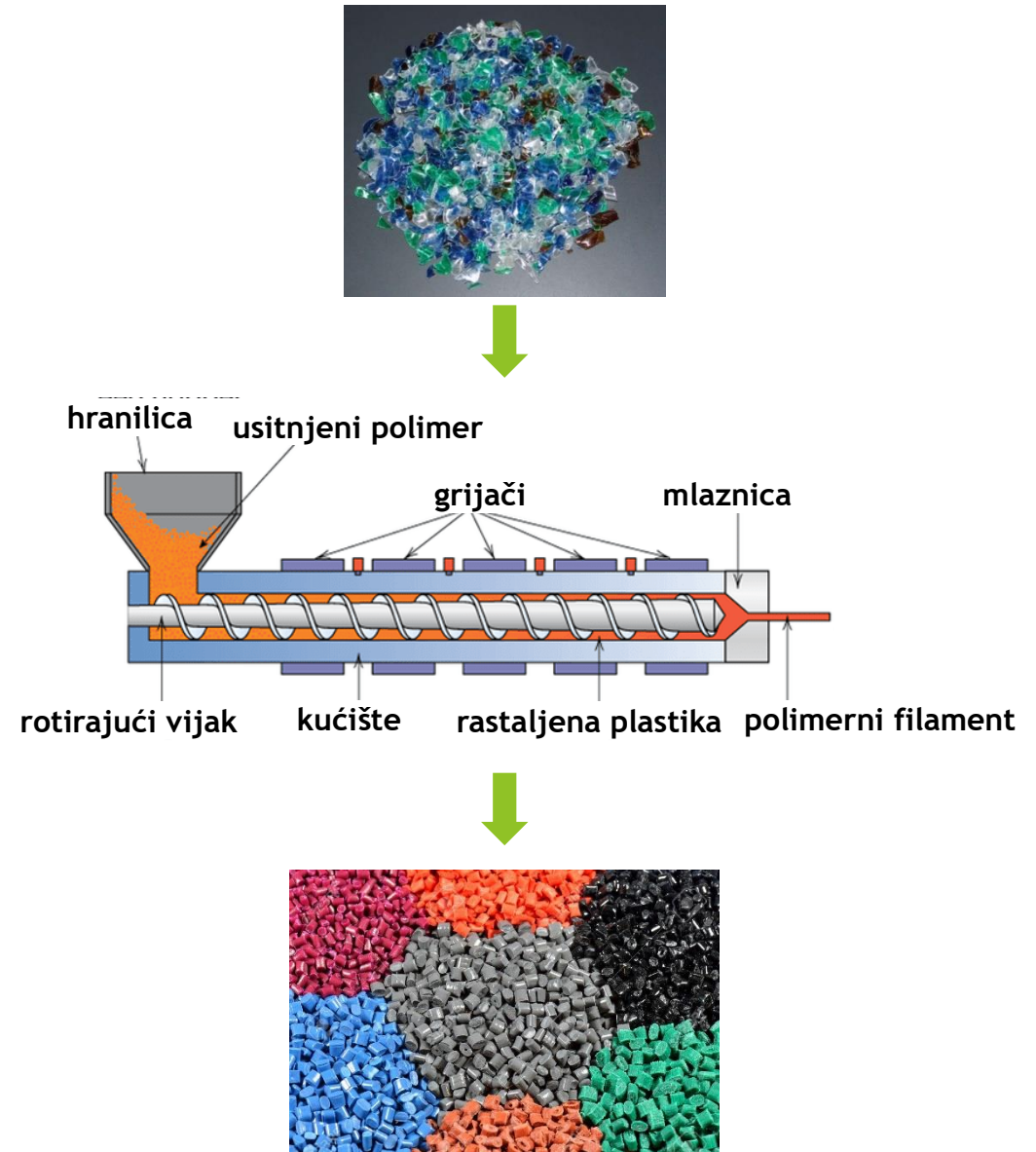
Mehaničko recikliranje - pranje

- 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**
- Primjer pranja polistirena:
 - niska razina mehaničkog naprezanja prilikom čišćenja - sprječava nastanak presitnih čestica
 - temperatura od 85 °C - dovoljno visoka za efikasno pranje, ali dovoljno ispod temperature na kojoj PS postaje mekan i ljepljiv
 - 3 % otopina NaOH - uklanja organske ostatke, papir, ljepila i tinte, otapa i Al (npr. na čašicama jogurta)
 - 15 min vrijeme zadržavanja

Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - ekstrudiranje

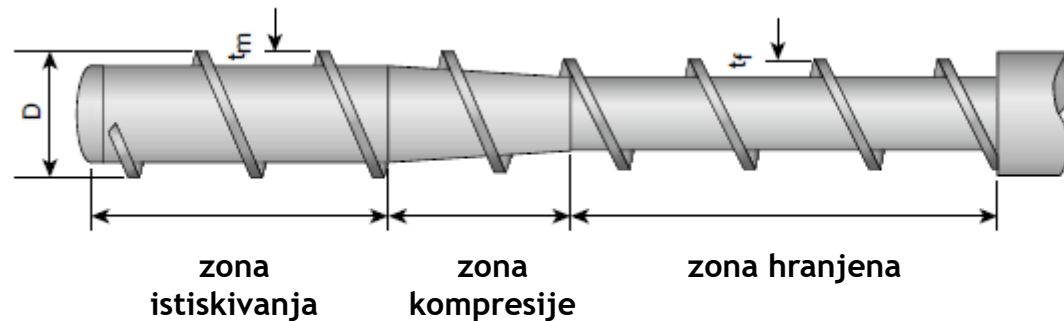
- Polimer je na kraju procesa recikliranja potrebno **pretvoriti u granule uniformne veličine** kako bi se dalje uspješno preradio u nove proizvode/poluproizvode
- Taj se proces provodi u taljenjem u **ekstruderu**
- **Kućište** ekstrudera se **zagrijava električnim grijačima**, a **rotirajući pužni 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*)



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - ekstrudiranje

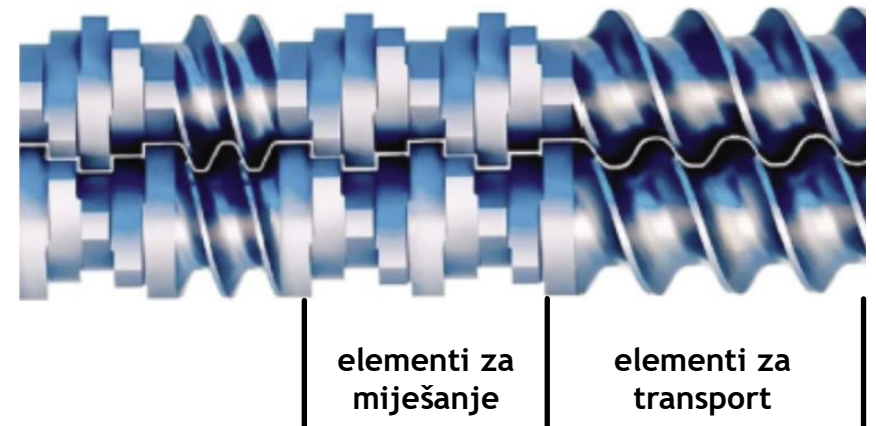
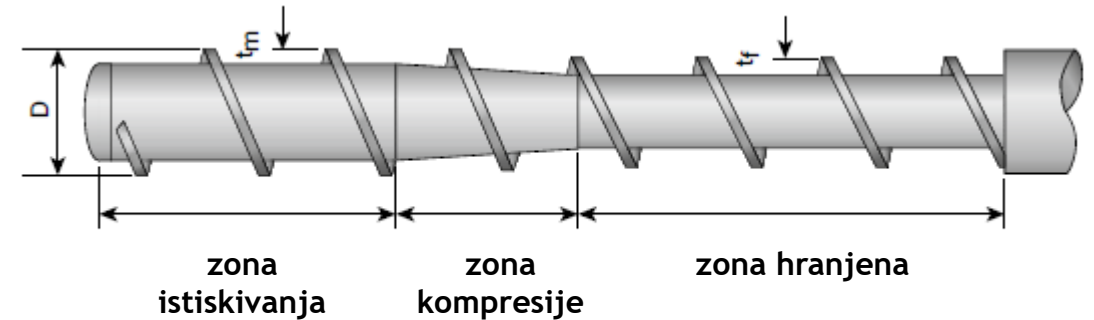
- Ekstruderi mogu biti izvedbom **jednpužni** (jedan vijak) i **dvopužni** (dva vijka)
- **Jednpužni** su namijenjeni preradi granula, **nisu za umješavanje**
- **Dvopužni** se koriste za **umješavanje**, mogu biti s **ko-rotirajućim** ili **kontra-rotirajućim** vijcima
- **Kontra-rotirajući** ne uzrokuju veliko smično naprezanje materijala i time **malo termo-mehaničko oštećenje**, koriste se za preradu **temperaturno-osjetljivih polimera** (npr. PVC)
- Za **snažno umješavanje** se koriste **ko-rotirajući** ekstruderi
- Pužni vijak se dijeli na zonu hranjenja, zonu kompresije i zonu istiskivanja



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - ekstrudiranje

- U zoni hranjenja se ubacuje materijal (mljevenac u slučaju recikliranja) i odvodi u grijani dio ekstrudera gdje se tali i gdje se po potrebi dodaju aditivi
- U zoni kompresije se materijal komprimira zbog povećanja promjera pužnog vijka
- U zoni istiskivanja se materijal dodatno miješa posebno dizajniranim elementima za miješanje
- U tom dijelu postoje i mlaznice koje dozvoljavaju izlazak hlapljivih tvar. Ekstruder ne smije biti prepunjen preko 100 % kapaciteta jer će taljevina izlaziti kroz te mlaznice
- Na samom kraju ekstrudera taljevina se istiskuje kroz mlaznicu i metalnu filtersku mrežicu koja uklanja zadnje ostatke nečistoće



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje - faze



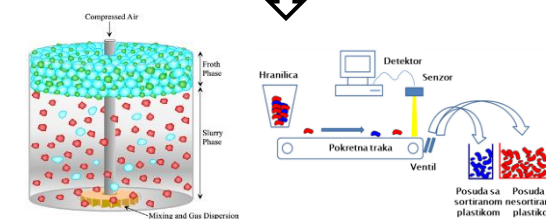
Odvojeno prikupljanje plastike



Usitnjavanje
veliki komadi plastike se melju



Pranje



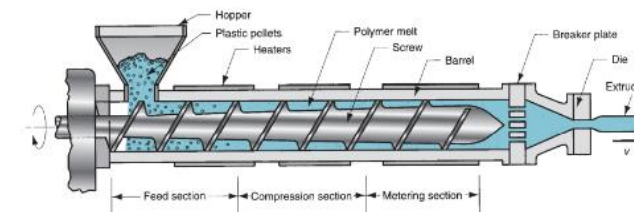
Razdvajanje plastike po vrsti
ručno ili automatski, na
temelju gustoće ili kemijskog
sastava



Prerada
granule se prerađuju u nove
polimerne proizvode



Granuliranje
polimerni filament se hladi vodom
ili zrakom i reže u granule



Ekstrudiranje
mljevenac se tali u ekstruderu

Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje poliolefina (polietilen, propilen)

- **PE i PP** su polimeri koji se proizvode u najvećim količinama (2022: PE = 105 mil. t, PP = 75 mil. t)
- Velike količine se koriste kao **ambalažni materijali**, čine **najveći dio plastičnog otpada**
- **Kruti poliolefini** - boce deterdženata, šampona, čepovi, cijevi, razni spremnici. Većinom PP i HDPE (polietilen visoke gustoće - *high-density PE*)
- **Fleksibilni filmovi - sekundarna i tercijarna ambalaža** - „stretch” folije za pakiranje, folije za zamatanje paleta, poljoprivredni filmovi. Većinom LDPE (polietilen niske gustoće - *low-density PE*)
- **Fleksibilni filmovi - primarna ambalaža** - uobičajeno višeslojne strukture, kombiniraju poliolefine s veznim i barijernim slojevima (aluminij, poliamidi, etilen-vinil alkohol). Ambalaža za hranu, kavu, čajeve, grickalice, lijekove, tablete za pranje posuđa,...

Polimerni/plastični otpad

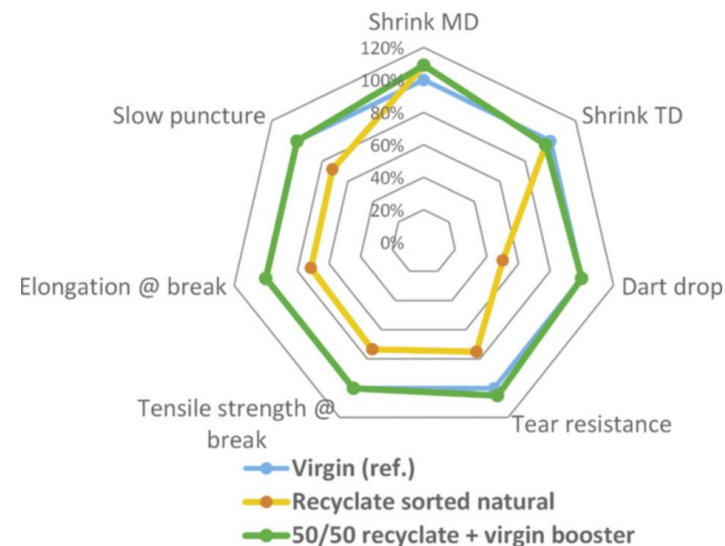
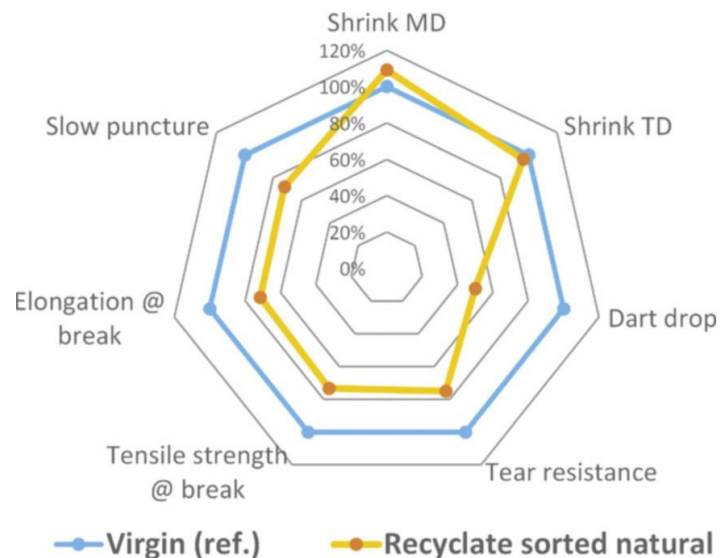
Mehaničko recikliranje poliolefina (polietilen, propilen)

- Tijekom procesa mehaničkog recikliranja polimer je izložen **naprezanjima** i može proći kroz niz fizikalno-kemijskih promjena
- Posebno **kritična faza je ekstrudiranje**
- Poliolefinski reciklat može sadržavati razne kontaminante tijekom ekstrudiranja
 - **nastajanje gela (umrežene strukture)**, uzrokuje greške kod izrade novih predmeta
 - **mirisi i hlapive tvari**, mogu nastajati alkoholi, aldehidi, ketoni; potrebno je dobra ventilacija kako bi se navedene tvari ekstrahirale iz reciklata
 - **kisik i nečistoće** (npr. papirna vlakna, pigmenti) mogu povećati degradaciju tijekom ekstrudiranja
- Simultano djelovanje topline i mehaničkog naprezanja uzrokuje **cijepanje, grananje ili umrežavanje** polimernih lanaca što može voditi **padu svojstava reciklata** u usporedbi s primarnim poliolefinima
- Promjena svojstava se može najlakše uočiti na mehaničkim svojstvima, dolazi do pada rastezne i čvrstoće i žilavosti
- To se može minimizirati **pažljivim odabirom postavki ekstruzije** (profil pužnog vijka, dužina vijka, filteri, otparivanje, temperaturni profil, brzina vrtnje)

Polimerni/plastični otpad

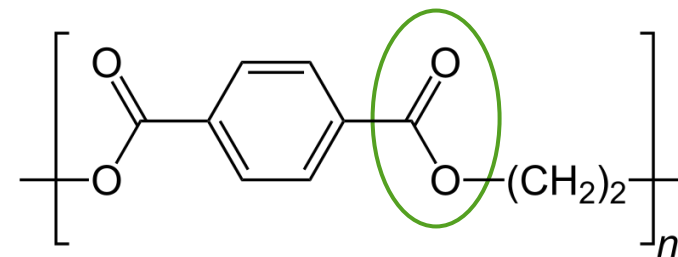
Mehaničko recikliranje poliolefina (polietilen, propilen)

- Promjene svojstava recikliranog materijala - primjer skupljajućih PE folija



50 % rPE
50 % vPE

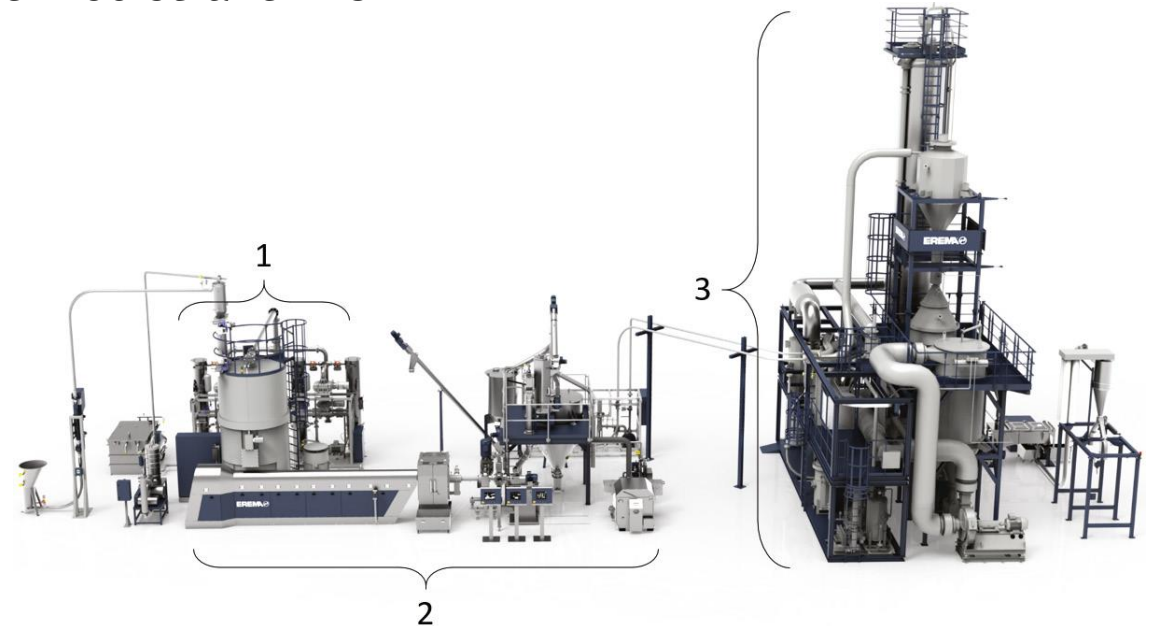
- rPE ima ista skupljajuća svojstva kao primarni PE (vPE)
- Ima lošija mehanička svojstva (istezljivost, čvrstoća, otpornost na pucanje)
- Dodatak 50 % primarnog PE u potpunosti vraća mehanička svojstva



Polimerni/plastični otpad

Mehaničko recikliranje poli(etilen-tereftalata) (PET)

- Iz boce u bocu?
- Da, ako se mogu postići **strogi zahtjevi** po pitanju maksimalno dozvoljene koncentracije kontaminanata od strane **EFSA** (European Food Safety Authority) i **FDA** (US Food and Drug Administration)
- Postoji nekoliko procesa recikliranja koji su odobreni od strane EFSA i FDA
- Jedan od njih je **EREMA VACUNITE®**
- **Vakuumski reaktor** priprema materijal (PET pahulje) za proces, izvlači vlagu iz materijala i tvori tvari koje migriraju iz PET-a i dozira materijal u ekstruder
- **Ekstruder** je opremljen filterom koji zaustavlja čestice nečistoće, a homogenizacija osigurava stabilnu vrijednost IV
- PET taljevina se hladi i granulira, te se granule odvođe u **jedinicu za SSP** gdje se **podiže vrijednost IV**



- 1 - vakuumski reaktor koji se propuhuje s N_2
- 2 - jednopužni ekstruder
- 3 - jedinica za SSP