

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](mailto:zhrnjak@fkit.hr)

# POLIMERNI OTPAD

## - nedostaci

- - voluminozan
- - ne uklapa se u prirodne tokove
- - sirovina za dobivanje neobnovljivi resursi

## - prednosti

- pogodan za recikliranje
- recikliranjem čuvaju se prirodni resursi
- smanjenje količine otpada kojeg treba zbrinuti
- zaštita okoliša (*zamjena prirodnih materijal, smanjene emisije*)

# IZVORI POLIMERNOG OTPADA

## OTPAD DOLAZI iz

- trgovine
- industrije
- domaćinstava - ambalažni
- poljoprivrede
- građevinarstva
- iz trgovina na malo i ureda
- iz posebnih izvora
- radioaktivni i medicinski otpad

Kod proizvodnje polimernih materijala razlikujemo 3 stupnja proizvodnje i to:

**I. dobivanje monomera iz nafte**

- pri proizvodnji nastaju otpad i sporedni proizvodi.

**II. dobivanje polimera iz monomera**

- procesima polimerizacije (sintezom) nastaju polimeri i otpad kao i sporedni produkti.

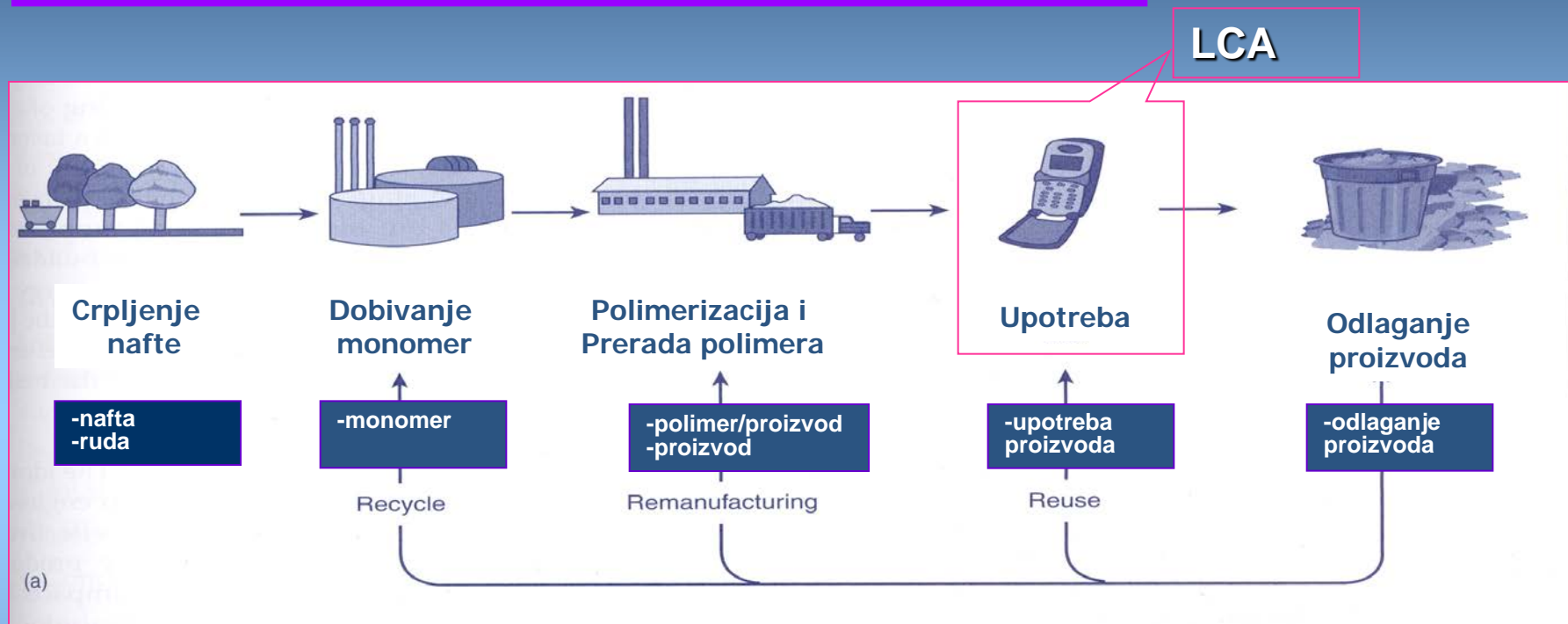
**III prerada polimera u gotove proizvode**

- postupcima prerade: ekstrudiranje, injektiranje .... dobivaju se proizvodi koje je neophodno nakon upotrebe reciklirati ili zbrinuti posebnim postupcima.

Svaki proizvodni proces povezana je s;

- **utroškom sirovina (materijala) i energije,**
- **nastajanjem otpada, onečišćenje; zraka, vode, tla** tijekom proizvodnje.

# ANALIZA ŽIVOTNOG CIKLUSA, LCA



**Neophodno - smanje nastajanja otpada u svim fazama životnog ciklusa jednog proizvoda**

**LCA faza, odlaganje proizvoda/otpada nakon upotrebe ima najveći negativni pritisak na okoliš.**

## Tijekom proizvodnje polimernih materijala:

- onečišćenje zraka i voda
  - emisije  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  i  $\text{Cl}_2$   
(staklenički plinovi)
  - emisije ugljikovodika
- minimalno
  - znatno niže  
(u usporedbi s drugim materijalima)
  - više

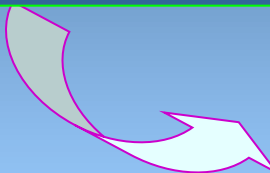
**POLIMERNI MATERIJALI i konačni proizvodi su**

**NEOTROVNI za ljudsko zdravlje i okoliš**

**MONOMERI – uglavnom OTROVNI**

# IZVORI OPASNOG OTPADA KOD POLIMERNIH MATERIJALA

Kad su polimerni materijali **opasni otpad**

- 
- **Kontaminirani plastični otpad**
  - **Opasni polimerni otpad čine;**
    - **dodaci u polim. materijalima:**
      - Omekšivači, sredstva protiv gorenja..
    - **Nus produkti nastali tijekom spaljivanja**

## OPASNI OTPAD - definicija

sadrži tvari koje imaju jedno od ovih svojstava:

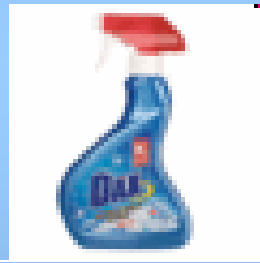
- **eksplozivnost**, zapaljivost, **nagrivanje**,
- **toksičnost**, **infektivnost**, kancerogenost,
- **mutagenost**, i svojstvo otpuštanja opasnih plinova.

# Kontaminirani plastični otpad

Sredstva za čišćenje sadrže;

- lužine, kiseline i
- klorirane spojeve - posebne mjere opreza.

Sredstva za zaštitu biljaka i za uništavanje nametnika sadrže pesticide koji su uglavnom - otrovne tvari



## Ambalaža motornih ulja

Izvor PCB-a



šprice i igle kateteri  
sistemi za infuziju  
sistemi za transfuziju  
radijacija

## Medicinski otpad





# Boje i lakovi

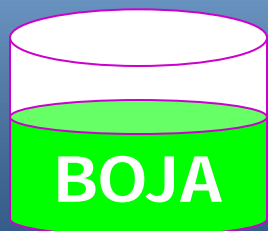


## Sadrže:

- **monomere** (uretani (cijano spojevi), akrilati, epoksidi,)
- **organska otapala** – lako hlapive tvari (VOC) (uglavnom otrovni)
- **pigmente** na bazi teških metala (kadmij, olovo, krom, živa)

Na odlagalištu odloženi **ostaci boja i lakova** se dijelom **otapaju** i zajedno s procjednim vodama uzrokuju **onečišćenja podzemnih i površinskih voda**.

Ostaci boja i lakova **ne smiju se nikad zbrinjavati izlivanjem u kanalizaciju** i **ne smiju se nekontrolirano spaljivati** na niskim temperatura



Otapalo (70%)  
Vezivo (25%)  
(polimer ili monomer)  
Pigment (2-3%)  
Aditivi (2-3%)

Nakon  
nanošenja

**Lako zapaljiva**

**Boja**  
-polimer, pigment i  
-aditivi

# Ljepila

Sadrže:

- organska otapala – *lako hlapiva* → udisanje otrovnih para
- monomere i polimere
  - formaldehide smole → otrovni ili **gorenjem** otpuštaju opasne plinove
  - cijanoakrilatne smole

Monomere sadrže *dvokomponentna* Ljepila, sekundarna i "brza" Ljepila, Ljepila za papir



Ljepilo

otapalo (35%)  
Ljepilo (60%)  
(polimer ili monomer)  
aditivi (2-3%)

Nakon  
nanošenja

Lako zapaljivo

Ljepilo  
- polimer i aditivi

# IZVORI OPASNOG OTPADA KOD POLIMERNIH MATERIJALA

## Proizvodnja polimera iz monomera procesima polimerizacije

- dio monomera **zaostaje u procesu**, neophodno ga je odvojiti od polimera i vratiti u novi polimerizacijski proces.

-dio monomera **zaostaje u proizvodu** i nakon prerade, neophodna je kontrola sadržaja monomera naročito kod ambalaže za pakiranje hrane.

**Prerada POLIMERA** - odvija se različitim postupcima taljenja polimera uz različite **DODATKE** (aditive) koji čine gotov proizvod.

- **Aditivi** su vrlo često izvor opasnih tvari u polimernim materijalima i zbog njihove primjene često dolazi do zabrane upotrebe polimernog materijala.

# IZVORI OPASNOG OTPADA KOD POLIMERNIH MATERIJALA

Tehnološki procesi prerade su:

- ekstrudiranje,
- injektiranje,
- kalandiranje,
- ekstruzija puhanjem,
- prešanje,
- termooblikovanje,
- rotacijsko lijevanje...

**GOTOV PROIZVOD**

Nakon upotrebe

**ZBRINJAVANJE  
RECIKLIRANJE**

# ZBRINJAVANJE RECIKLIRANJE Polimernog otpada

## Važno je znati:

- vrstu polimera (linearan, umrežen, kemijski sastav...)
- vrstu dodataka (aditive u polimeru)
- količine otpada
- čistoću otpada

▪Sve to utječe na odabir tehnološkog postupka zbrinjavanja/recikliranja.

## ▪Npr.

- Linearni polimer može taliti,
- umreženi može se spaliti ili mehanički reciklirati usitnjavanjem
- aditiv - važno za proces spaljivanja (mogu nastati toksični nus-produkti)
- Čistoća
  - - primarna primjena i kontaminacija polimernog materijala
  - - određuje homogenost pa određuje vrstu i kvaliteti krajnjeg proizvoda
- Količina otpada određuje isplativost recikliranja/zbrinjavanja

# Dodaci

- **Stabilizatori**
  - za UV i toplinsku postojanost materijala (proizvoda)
- **Omekšivači**
  - za lakšu preradu PM
- **Sredstva protiv gorenja**
  - za veću otpornost prilikom požara (*da materijal ne gori, da se sam gasi*)
- **Halogenirana organska otapala**
  - u ljepljivima i premazima
- **VOC** (*lako hlapive komponente*)

# Stabilizatori - pigmenti

## ■ UV i toplinski stabilizatori:

- Fenolni antioksidansi (NAUGARD® THIOESTER)
- Fosfitni antioksidansi
- Tioesterski antioksidanti
- Aminski antioksidanti

## ■ Pigmenti

- Teški metali: krom, željezo, bakar, olovo, živa, kadmium, nikal i cink.
- U početku proizvodnje PVCa to su bili Cd, Pb, Cu, Fe, Zn i Pb - vodovodne cijevi
- - zaštita drva, impregnacije, boje

# Omekšivači:



- Daju materijalu giblјivost, mekoću mogućnost kvalitetnije prerade.
- **Idealni omekšivač:**
  - bez mirisa, bezbojan, lagan
  - postojan na: temperaturu, kemikalije i vodu,
  - ne djeluje štetno na zdravlje , teško gori , ne hlapi.
- **Najčešće se koriste:** trimetilati, alifatski dikarbonski esteri, poliesteri, esteri fosforne kiseline, esteri masnih kiselina, esteri hidrokarbonskih kiselina, epoksidne i sulfoksidne/sulfonske smole, ricinusovo ulje.

Neki od njih su - opasne tvari

- Ftalati
- Trifenilfosfat



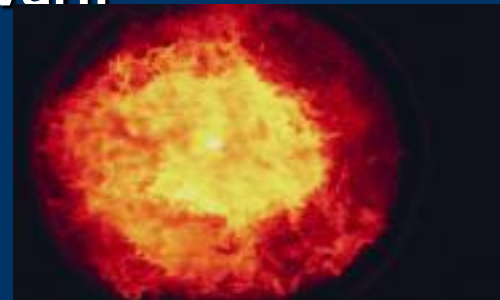
# Sredstva protiv gorenja

**Usporivači gorenja dijele se u 4 grupe:**

- **Anorganski spojevi:** Aluminijev hidroksid, Magnezijev hidroksid, Cinkov-borat, Amonijev-fosfat, Antimonov-oksidi
- **Halogenirani organski spojevi:** klorparafin, heksabrombenzol, **bromirani** difenil eter. **Reaktivni spojevi:** tetrabrombisfenol A anhidrid tetrabromftalne kiseline, **dibromopentilglikol**
- **Organsko-fosforni spojevi-omekšivač:** tris-kresilfosfat
- **Halogenirani organiski fosfori:** TCEP

**Neki od njih su - opasne tvari:**

- TCEP
- Tetrabrombisfenol A
- Tris(n-butyl) fosfat
- Tris(2-butoxietil) fosfat
- Tris(2-etilheksil) fosfat



# Halogenirani organski spojevi

- **Usporivači gorenja** - sredstva za smanjenje gorivosti,
- **Omekšivači, sredstva za čišćenje, hlađenje**, pogonska goriva,
- **bojni otrovi i zaštitna sredstva** za biljke te obradu drveta.
  
- Posebna grupa štetnih tvari je PCB (poliklorirani bifenili )

## Opasne tvari

[α-HCH](#)

[β-HCH](#)

[δ-HCH](#)

[Hexachlorbenzol](#)

[Pentachloranisol](#)

[Pentachlorbenzol](#)

[Pentachlornaphthalin](#)

[Tetrachlormethan](#)

[Triclosan](#)

[Ugilec 141](#)

[1,2-Dichlorbenzol](#)

[1,2,3,4-Tetrachlorbenzol](#)

[1,2,4,5-Tetrachlorbenzol](#)

[1,2,3,5-Tetrachlorbenzol](#)

[1,3-Dichlorbenzol](#)



# Hlapive organske tvari

## VOC (volatile organic compounds)

- VOC organske tvari imaju  $T_{\text{vrelišta}}$  od 60 - 250°C.
- Spojevi: alkani/alkeni, aromati, terpeni, klorirani ugljikovodici, esteri, aldehidi i ketoni
- VOC - vrlo otrovni i kancerogeni.
- Sick-building-Syndroms (bolest "novih zgrada")- hlapive tvari zaostale u: **namještaju, tepisima, parketu, ...** najčešće su to monomeri ili otapala

### Opasne tvari

- Butylglykol
- Dekanal
- 2-Butanon
- 2-Ethyl-1-heksanol



# Dioxini i Furani

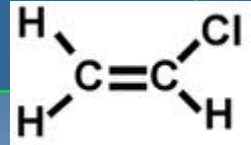
- **Neželjeni sporedni produkt spaljivanja** i proizvodnih procesa s kloriranim organskim spojevima.
- Poznato je 75 dioksina, vrsta spojeva (PCDD) i 135 vrsta furanskih spojeva (PCDF).
- Lipofilni, perzistentni
- Dioksini se pojavljuju u proizvodnji:
  - Čelika,
  - Aluminija,
  - Bakra,
  - Papira (izbjeljivanje),
  - Spaljivanja otpada - kad su  $T < 850^{\circ}\text{C}$ .

## Opasne tvari

- TCDD
- THF
- 2-Pentylfuran



# Poli(vinil-klorid) PVC



- Poli(vinil- klorid) ili **PVC** je tvrd i otporan polimer nastao polimerizacijom vinil klorida.
- Čisti polimer je krhak i teško, gotovo nemoguće ga je preraditi bez omekšivača.
- **Tvrđi PVC** ima **do 12 %** udio omekšivača
- **Mekani PVC** udio omekšivača **do 60 %**
- Dodaci koje sadrži su: omekšivači, stabilizatori, pigmenti, punila, antistatici, sredstva protiv gorenje i sl.

# Primjena PVC-a

- Građevinski sektor:  
kanalizacijske cijevi, građevna stolarija, podne obloge "linoleum", prevlake elek. kabela ...
- Kućišta uređaja, dijelovi u vozilima, izrada namještaja- stolovi, stolice, brtve – na frižiderima, ambalažne folije.
- Umjetna koža- presvlake kauča, koferi,
- Razni proizvodi: vješalice, đonovi obuće, paste za tapete, vlakana

- PVC sadrži **kancerogeni monomer** – vinil klorid.
- Vinil klorid oštećuje **jetru**, izaziva **neurološke poremećaje**, **oštećenja testisa** i **imuniteta**.
- 
- Polimer PVC-a -zbog **otrovnih aditiva**, poput **ftalata**, **olova** i **kadmija** potrebno je odvojeno reciklirati odnosno kontrolirano spaljivati gdje se vodi računa o plinovima i pepelu.
- Spaljivanjem mogu nastati - dioksini.

## Zbrinjavanje

1. **Mehaničko recikliranje**
2. **Energijski oporavak**
3. **Kemijsko recikliranje**

I ZBOG TOGA JE POTREBNA  
KONTROLA PROIZVODA!





# Laboratorijske kontrole:

- **provjera teških metala u polimernoj ambalaži sukladno odredbama čl.9**

Pravilnika o ambalaži i ambalažnom otpadu (NN 75/05)

- važno naročito kod pakiranja hrane
- kontrola vodovodnih cijevi



# Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu-dužnost ambalažera

Zakonski zahtjevi su:

- da je ambalažer dužan s najboljom tehnologijom **proizvoditi ambalažu** koju je moguće **ponovo upotrijebiti i/ili reciklirati** kako bi se nepovoljni utjecaj na okoliš od ambalaže i ambalažnog otpada sveo na najmanju moguću mjeru.

# Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu-dužnost ambalažera

- ambalažer je dužan **osigurati** da ukupan sadržaj teških metala :
  - **olova, kadmija,**
  - **žive i kroma (VI)** u ambalažnom materijalu ukupno ne prelazi **100 mg/kg mase ambalaže.**

# Laboratorijska ispitivanja polimerne ambalaže u 2007.

- u 2007. ispitano **28 uzoraka polim. ambalaže**
- **porijeklo (uvoz i proizvođači)**
- **analizirano atomskom i hidridnom tehnikom**
- **ocijenjeni prema čl.9 Pravilnika o ambalaži i ambalažnom otpadu (NN 97/05)**

Naziv uzorka	sadržaj <b>Pb</b> mg/kg	sadržaj <b>Cd</b> mg/kg	sadržaj <b>Hg</b> mg/kg	sadržaj <b>Cr (VI)</b> mg/kg
PE kutija	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PE vrećice	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS folija za kobasice	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS čaše	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS poklopci	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PP posude za hranu	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PE čepovi	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS kadice za sladoled	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS podložak za okruglice	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS podložak štrukle	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS podložak savijače	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PS čaša za sladoled	<0,05	<0,001	<b>0,298</b>	<0,02
PE tegla za sol	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02

Naziv uzorka	sadržaj <b>Pb</b> mg/kg	sadržaj <b>Cd</b> mg/kg	sadržaj <b>Hg</b> mg/kg	sadržaj <b>Cr (VI)</b> mg/kg
PE boca za mlijeko	<0,05	1,067	<0,005	<0,02
PE boce za pića	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PVC folija	<0,05	<0,001	0,461	<0,02
PP kadice	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PET predforme	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PP spremnik za lip balzam	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PE bočica za vosak za depilaciju	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PE bočica za tekući sapun	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PE bočica za cedevidu	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PP čep za cedevidu	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02

PE posuda za jestivu mast	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PE kanistar	2,386	<0,001	0,918	<0,02
PET boca coca-cola	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PET boca sprite	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02
PET predforme	<0,05	<0,001	<0,005	<0,02

# Sadržaj teških metala – ispitivanja vodovodnih cijevi iz uvoza

Uzorci cijevi	Al µg/L	Cr µg/L	Cu µg/L	Mn µg/L	Ni µg/L	Pb µg/L	Zn µg/L
NDK	200	50,0	2000	50,0	20,0	25,0/*10	3000
PE-HD 1 K	108	43,2	28,8	22,0	18,8	4,87	672
PE-HD 2 K	100	40,9	37,1	20,8	22,6	9,89	152
PE-HD 3 K	101	46,6	25,3	34,5	12,8	2,00	155
PE-HD 4 K	97,8	36,1	204	11,5	24,7	10,7	407
PE-HD 5 K	125	29,8					

**Kina**

Uzorci cijevi	Al µg/L	Cr µg/L	Cu µg/L	Mn µg/L	Ni µg/L	Pb µg/L	Zn µg/L
NDK	200	50,0	2000	50,0	20,0	25,0/*10	3000
PE-HD 1 I	14,3	8,86	143	6,67	5,42	4,87	64,6
PE-HD 2 I	28,5	4,66	27,7	1,36	7,02	5,09	53,5
PE-HD 3 I	4,30	13,7	56,9	2,03	19,2	2,89	90,7
PE-HD 4 I	4,02	12,1	108	2,29	14,6	3,09	22,8
PE-HD 5 I	5,47	6,32	11,3	5,67	8,27	1,25	21,4

**Italija**

Uzorci cijevi	Al µg/L	Cr µg/L	Cu µg/L	Mn µg/L	Ni µg/L	Pb µg/L	Zn µg/L
NDK	200	50,0	2000	50,0	20,0	25,0/*10	3000
PE-HD 1 Nj	14,6	3,91	166	8,25	13,9	2,67	56,8
PE-HD 2 Nj	17,8	2,15	80,3	1,95	4,83	2,16	78,0
PE-HD 3 Nj	56,7	10,8	21,1	2,03	3,64	<1	43,2
PE-HD 4 Nj	23,8	12,3	51,0	2,29	5,96	3,84	67,8
PE-HD 5 Nj	17,6	<1	15,1	<1	6,23	1,99	34,9

**Njemačka**

NDK - maksimalno dopuštena količina  
Ovo su NDK vrijednosti od 2015.godine