

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:

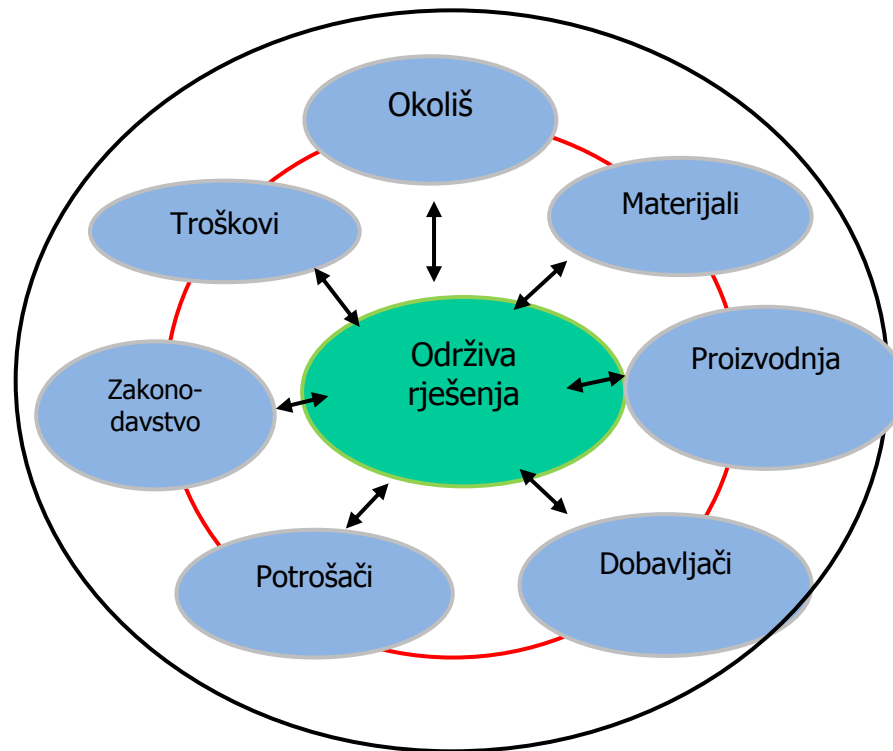
- a) prerada sirovine
- b) proizvodnja – oblikovanje proizvoda
- c) period nakon upotrebe - uključuje skupljanje, prijevoz, iskorištavanje, obrađivanje i odlaganje

Organizirano skupljanje otpada - prvi 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 RH:

- 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 EU 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
- korištenje 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 – uključivanje u kružni tok u prirodi
- 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.

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**.

- ❖ 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

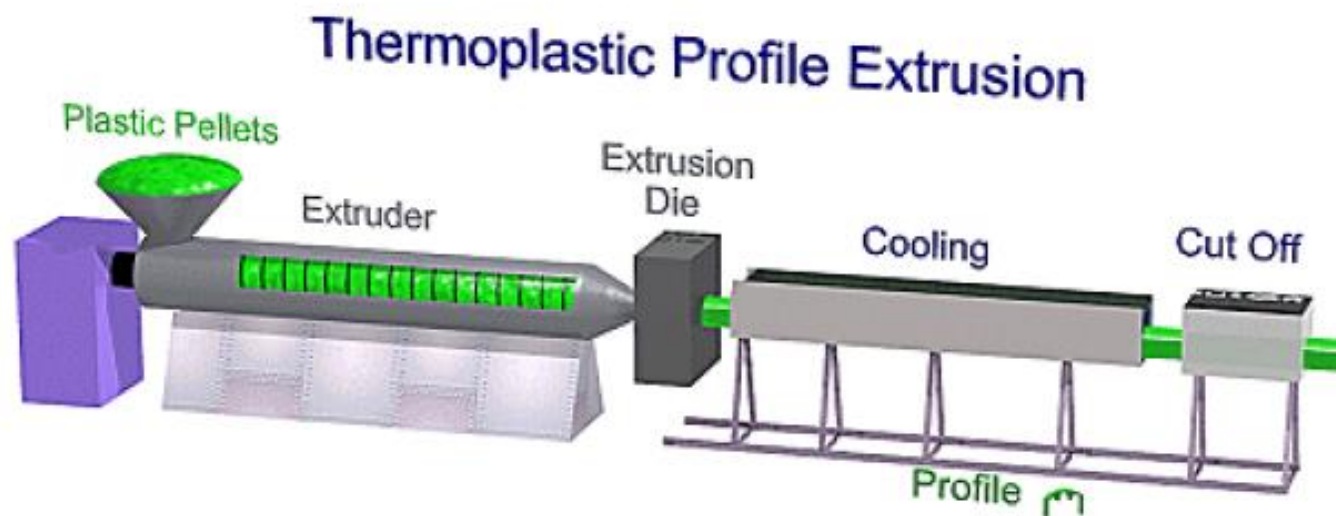
- za dobivanje proizvoda niže kvalitete
- za druge namjene od primarne

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

- moguća upotreba za primarnu namjenu - u suprotnom ne bi zadovoljili mehaničke zahtjeve i izgled konačnog proizvoda

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).

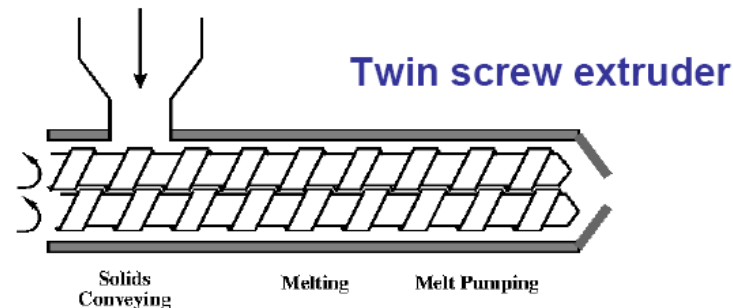
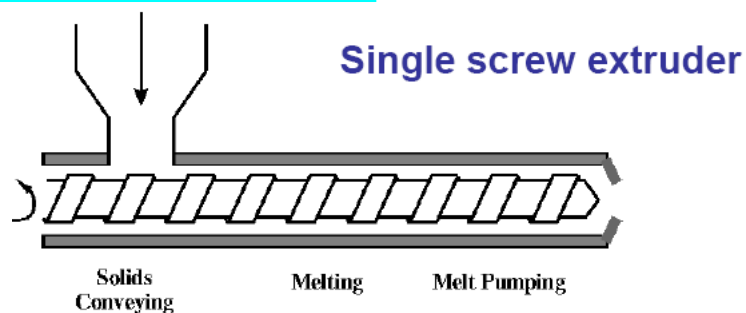


Homogenizacija

- polimera
- punila
- pigmenta
- stabilizatora



Ekstruderi mogu biti:



Mehaničko recikliranje:

❖ primarno recikliranje čistog plastičnog otpada

❖ sekundarno recikliranje korištenog proizvoda

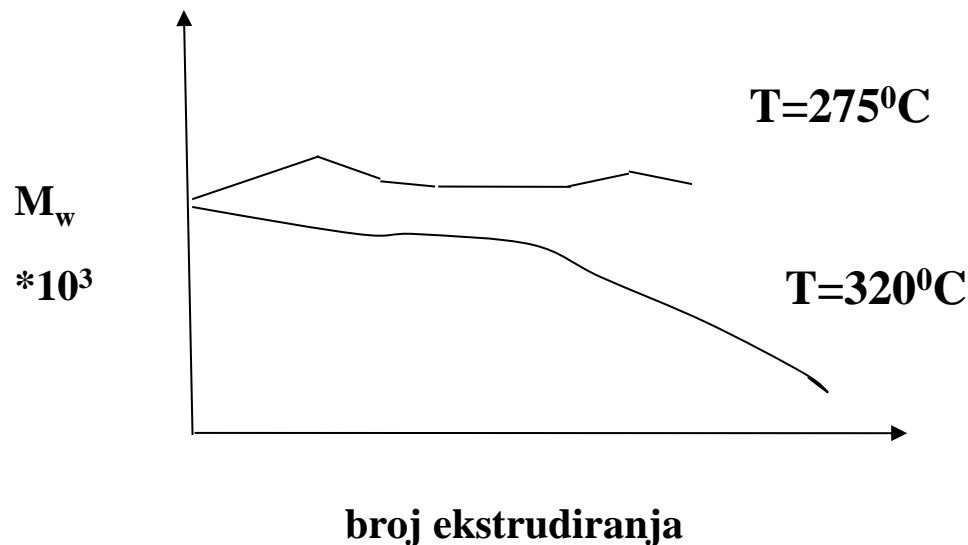
❖ **Primarno recikliranje** - recikliranje čistog polimernog otpada (otpad s proizvodne linije)

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 termo-mehanička razgradnja
- pad molekulskih masa

Utjecaj temperature višekratnog ekstrudiranja na polimer – degradacija i promjena molekulskih masa polimernog otpada



Značajna promjena svojstava recikliranog materijala:
npr.
viskoznosti,
čvrstoće
žilavosti
elastičnosti

Višestruko ekstrudiranje čestose koristi kao uvodni postupak za kemijsko recikliranje (zbog već prisutne depolimerizacije).

❖ **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.

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 $\xrightarrow{\text{depolimerizacija}}$ oligomeri i /ili monomeri

Troškovi takvog recikliranja su visoki, 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

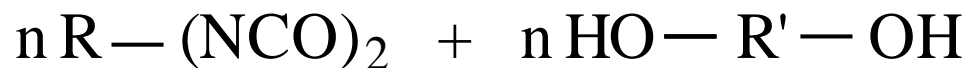
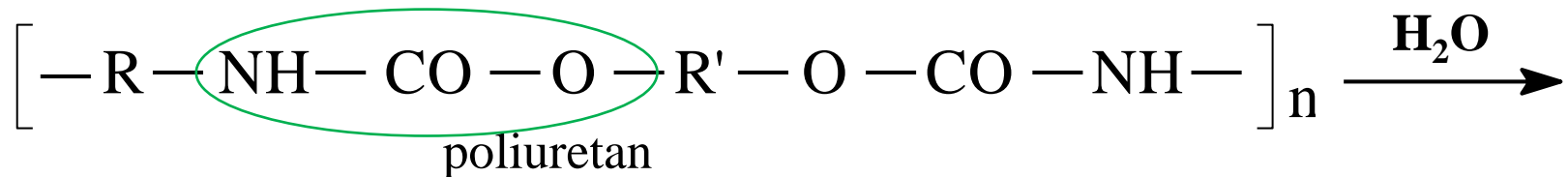
Najvažniji postupci kemijskog oporavka su:

- hidroliza
- hidriranje (hidrogenacija),
- piroliza (termoliza)
- rasplinjavanje plastičnog otpada (plinifikacija)

Hidroliza

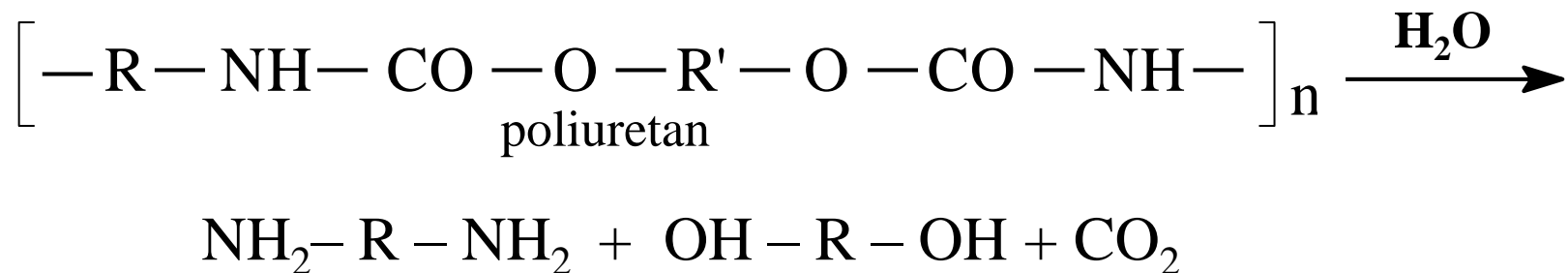
Ova kemijska reakcija pogodan je proces razgradnje (depolimerizacije) termoseta uz prisustvo katalizatora (voda, kiseline ili lužine).

1. Postupak hidrolize pogodan za oporavak **poliuretanskih pjena**:
produkti su diizocijanati i dioli (polioli).



2. Hidrolizom **poliuretanskih pjena** uz visoki tlak vodene pare i visoku temperaturu:

produkti su diamini, dioli (polioli) i CO₂.



Diamin se destilira i izdvaja. Postupak se katalizira malim količinama litijevog hidroksida. Filtriranjem čvrstih ostataka hidrolize dobiva se izoftalna kiselina i nehidrolizirani početni materijal.

Temperatura hidrolize znatno utječe na kvalitetu i iskoristivost produkata.

3. Postupak kemijskog recikliranja, tj. hidrolize također je vrlo pogodan za recikliranje **PET-a**.

Postupci slični hidrolizi : metanoliza, 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)**

1. Metanoliza



Za izdvajanje 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

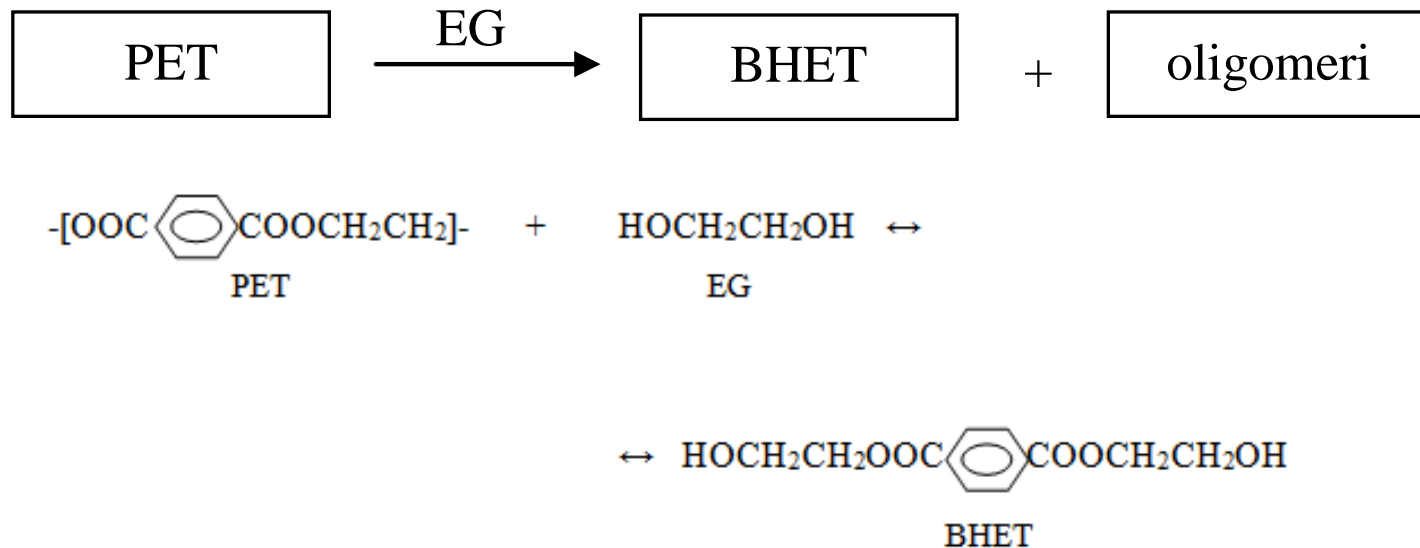


Hidroliza je postupak kemijskog recikliranja PET-a kada djelovanjem vode dolazi do depolimerizacije PET-a na monomere tereftalnu kiselinu (TPA) i EG.

Da bi se postigao visok stupanj depolimerizacije, reakcije su kiselo ili baznokatalizirane. Da bi se hidroliza PET-a provela u razumnom vremenu za odvijanje reakcije, neophodni su drastični 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.

Dobivanje poli(etilen-tereftalata)

1. Direktna esterifikacija



monomer
etilen-glikol
(EG)

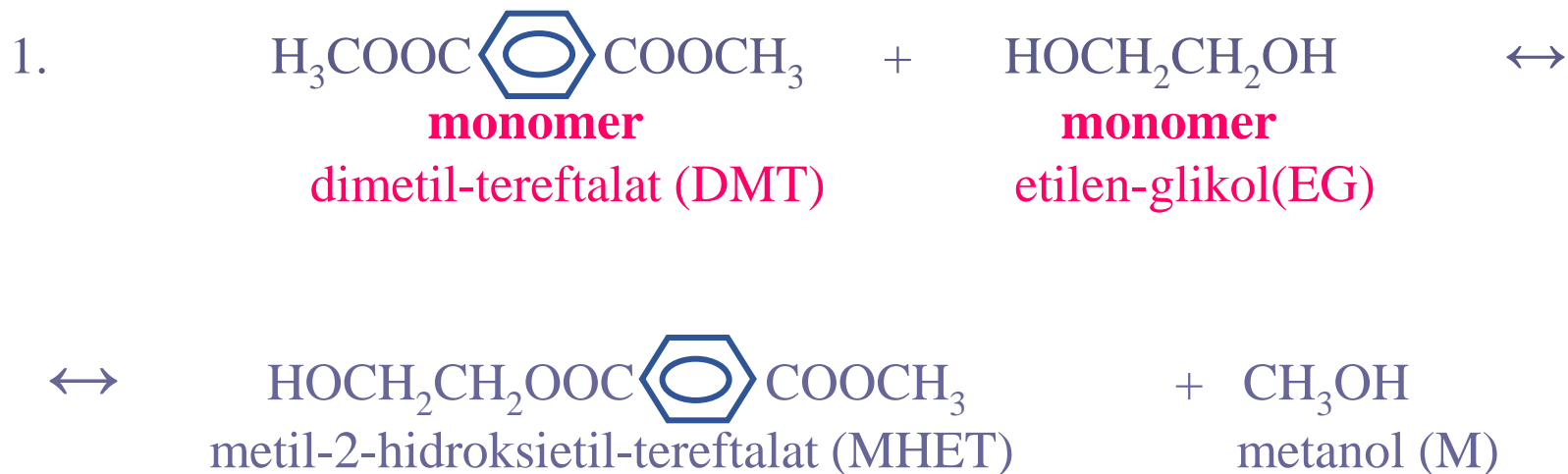
monomer
tereftalna kiselina
(TPA)



PET

-COO- grupe *esterske grupe*

2. Esterska izmjena





monomer

1,4-bis-hidroksietilentereftalat (BHET)



PET

Depolimerizacija PET-a, namjerna razgradnja

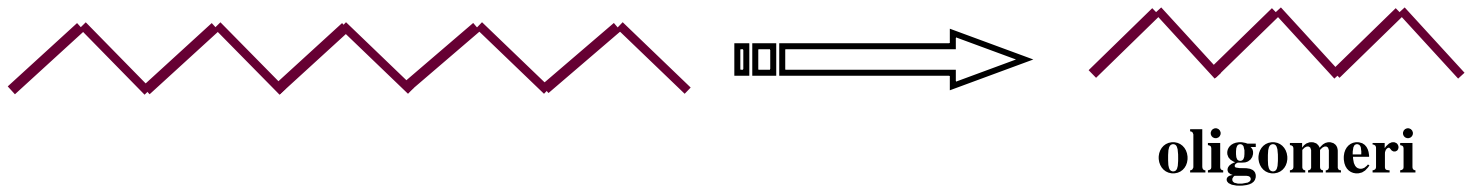
mehaničko recikliranje
DEGRADACIJA !!



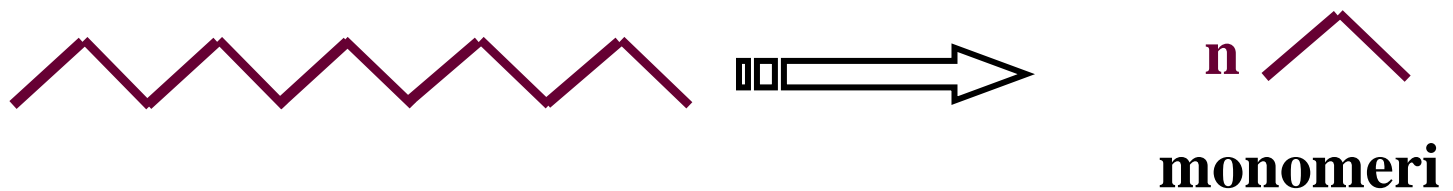
Prerada PET-a u talini:

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

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



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



Poli(etilen-tereftalat), PET

Kemijsko recikliranje PET-a – depolimerizacija
- skuplji postupak od mehaničkog rec.

➤ **Hidroliza**

- monomeri

etilen-glikol (EG) i tereftalna kiselina (TPA)

- oligomeri

➤ **Glikoliza**

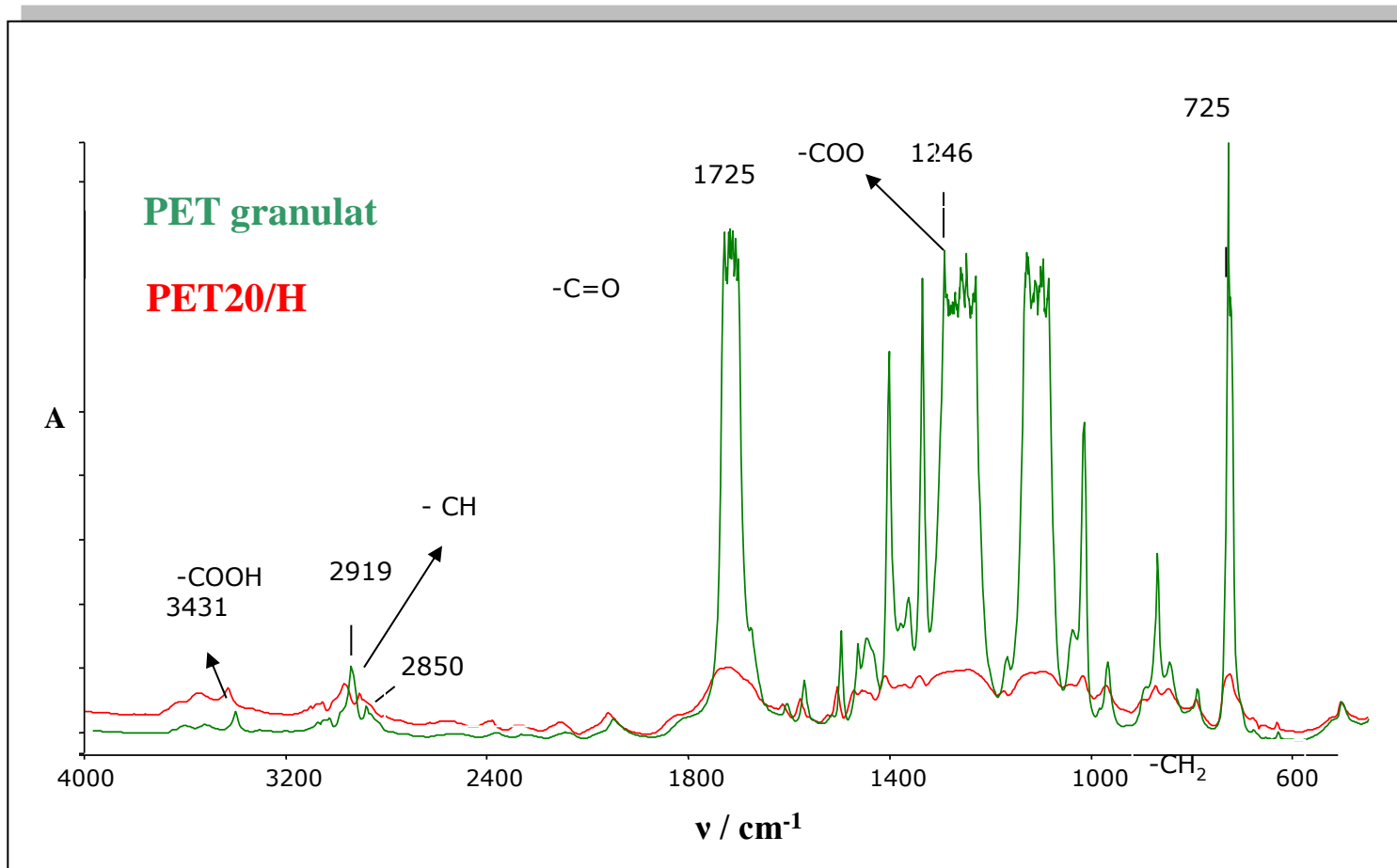
- monomeri

bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET)

- oligomeri



FTIR spektroskopija



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

Poli(etilen-tereftalat), PET

Hidroliza

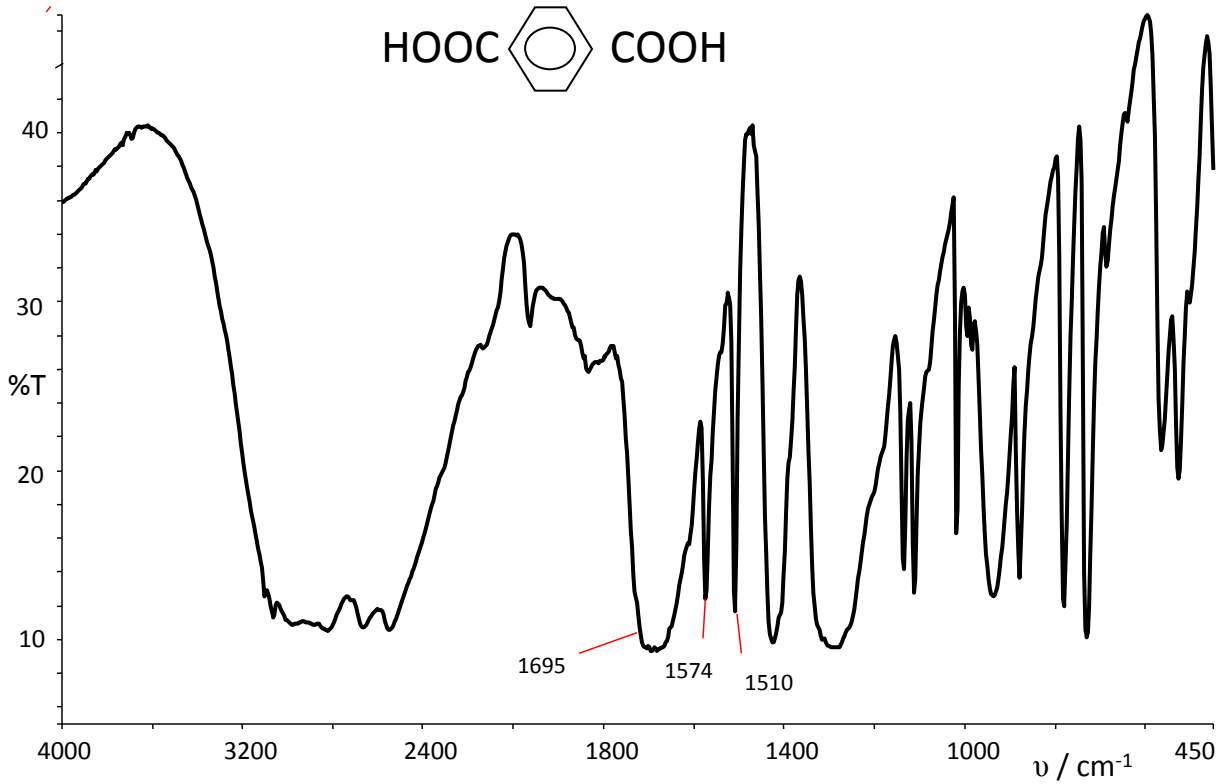
monomeri

| 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-Murgić, 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-Murgić, „Cleaning Efficiency of Poly(ethylene terephthalate) Washing Procedure in Recycling Process“, Journal of Elastomers and Plastics, 45 (5) (2012) 429-444.



Poli(etilen-tereftalat), PET



FTIR spektr tereftalne kiseline

1. Ljerka Kratofil Krehula, Zlata Hrnjak-Murgič, Jasenka Jelenčič 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-Murgič, „Cleaning Efficiency of Poly(ethylene terephthalate) Washing Procedure in Recycling Process“, Journal of Elastomers and Plastics, 45 (5) (2012) 429-444.



Poli(etilen-tereftalat), PET

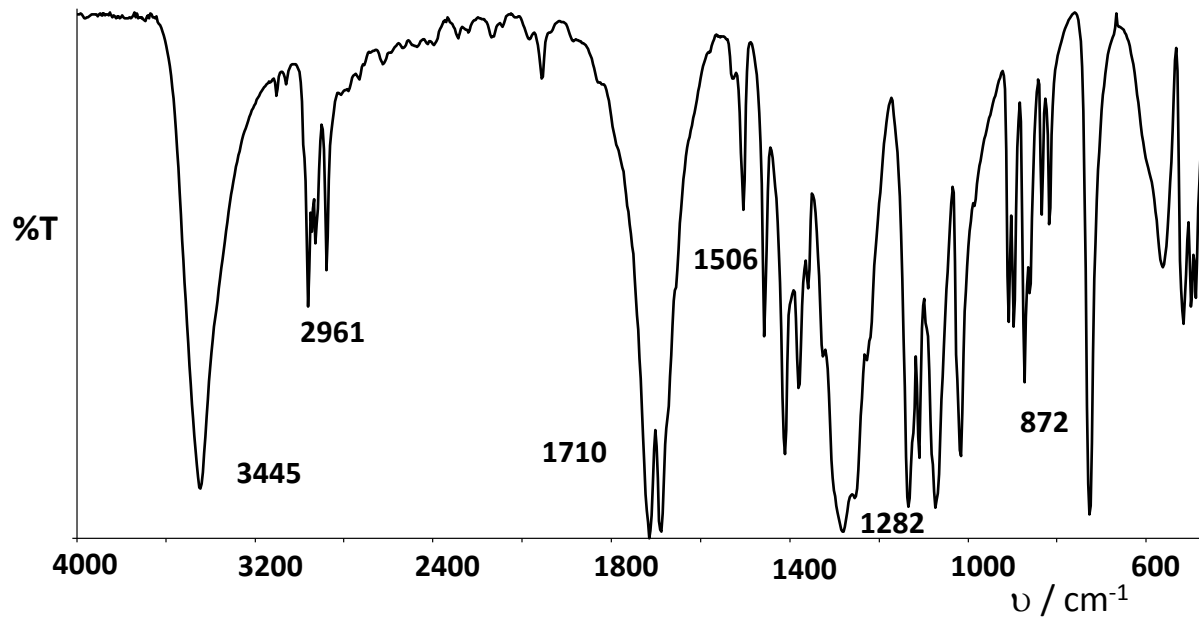
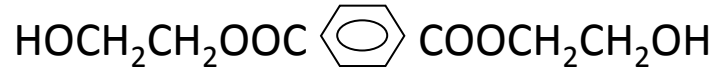
Glikoliza

| stupanj depolimerizacije | T = 170 °C | | T = 180 °C | | T = 190 °C | |
|-----------------------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|
| | 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-Murgić, Zlata. Chemical recycling of postconsumer poly(ethylene-terephthalate) bottles-depolymerization study. // Chemical and biochemical engineering quarterly. 27 (2013) , 1; 65-71



Poli(etilen-tereftalat), PET



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

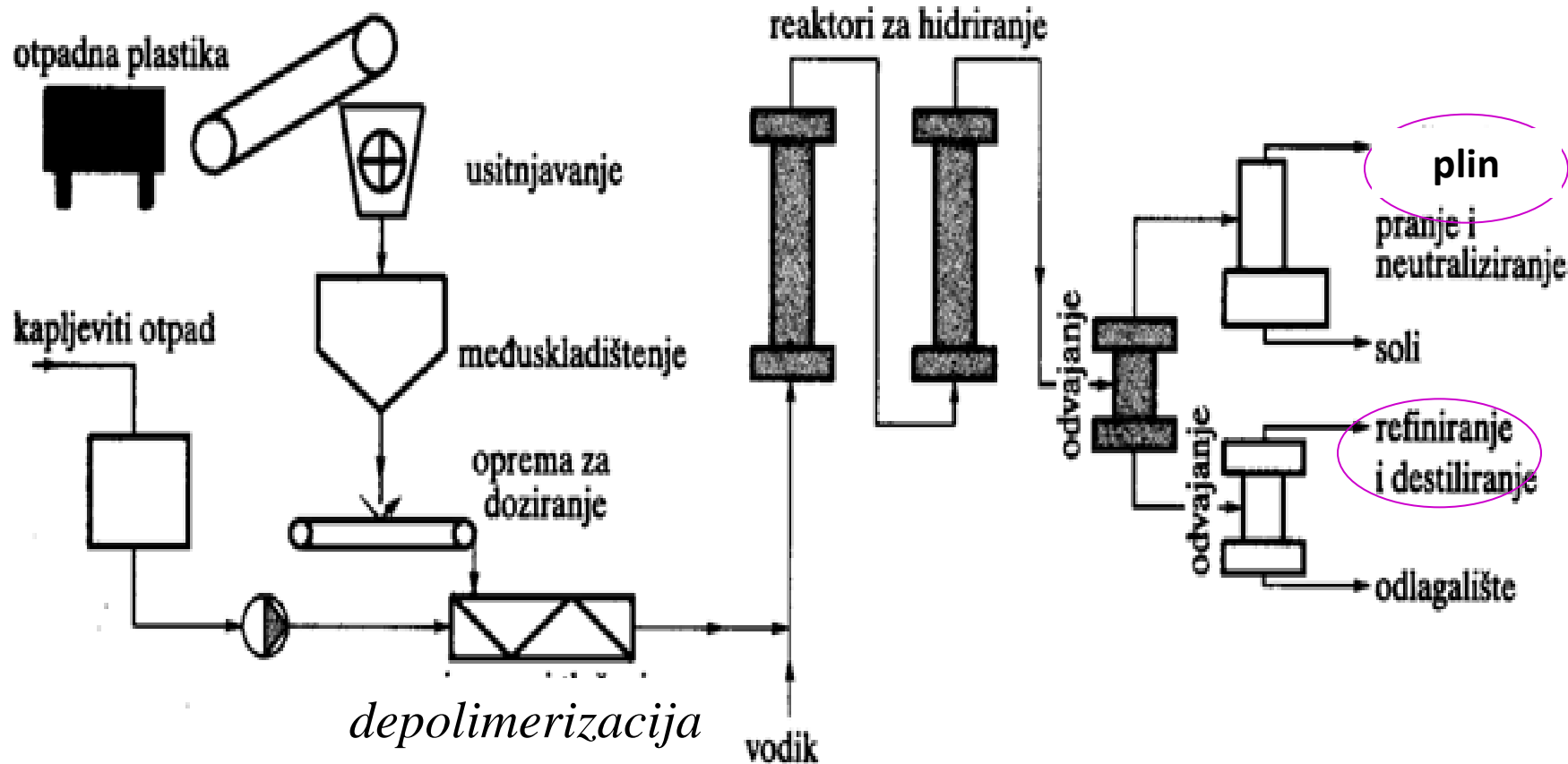


HIDRIRANJE mješavine polimernog otpada

Hidriranje se osniva na adiciji vodika na dvostruke veze polimera pri čemu dolazi do degradacije polimera (ugljikovodika) i nastajanja produkata nižih molekulskih masa iz kojih:

- nastaju kapljevita goriva
- iz otpadne mješavine tj. posebno izmiješane otpadne plastike, pri visokim tlakovima i temperaturi 450-500 °C, uz prisustvo vodika, hidriranjem se proizvode benzin, dizelsko ulje, plin, koks i drugi petrokemijski proizvodi

HIDRIRANJE



Osnovni produkti hidriranja - **nastajanje ulja i plinova** koji se koriste pri preradi nafte u rafinerijama

PIROLIZA

Postupak toplinske razgradnje polimernog otpada (PO):

- ❖ pri visokim temperaturama
- ❖ bez prisustva zraka



Reakcije pirolize dijele se na:

- niskotemperaturnu pirolizu ili bubrenje (do 500 °C)
- srednjetemperaturnu pirolizu (500-800 °C)
- visokotemperaturnu pirolizu (> 800 °C)

Kao reaktori za pirolizu polimernog otpada, koriste se kotlovi za taljenje, autoklavi, cijevni reaktori i reaktori s vrtložnim slojem koji su se pokazali kao najprikladniji

PKA- piroliza

- ❑ srednjetemperaturni pirolitički postupak (550-600 °C) koji je razvila njemačka tvrtka PKA (Karl Kiener)
- ❑ pogodan postupak za obradu energetski visokovrijednih vrsta organskog otpada s vrlo malo vlage i inertnih tvari
- ❑ četiri osnovne faze:
 1. predobrada otpada (usitnjavanje, razvrstavanje, sušenje, homogenizacija)
 2. piroliza-suha destilacija
 3. obrada i vrednovanje pirolitičkog plina (krekiranje, pranje, filtriranje)
 4. obrada, vrednovanje i zbrinjavanje čvrstih ostataka (razvrstavanje metala, filtriranje, odlaganje)

Energijsko recikliranje

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



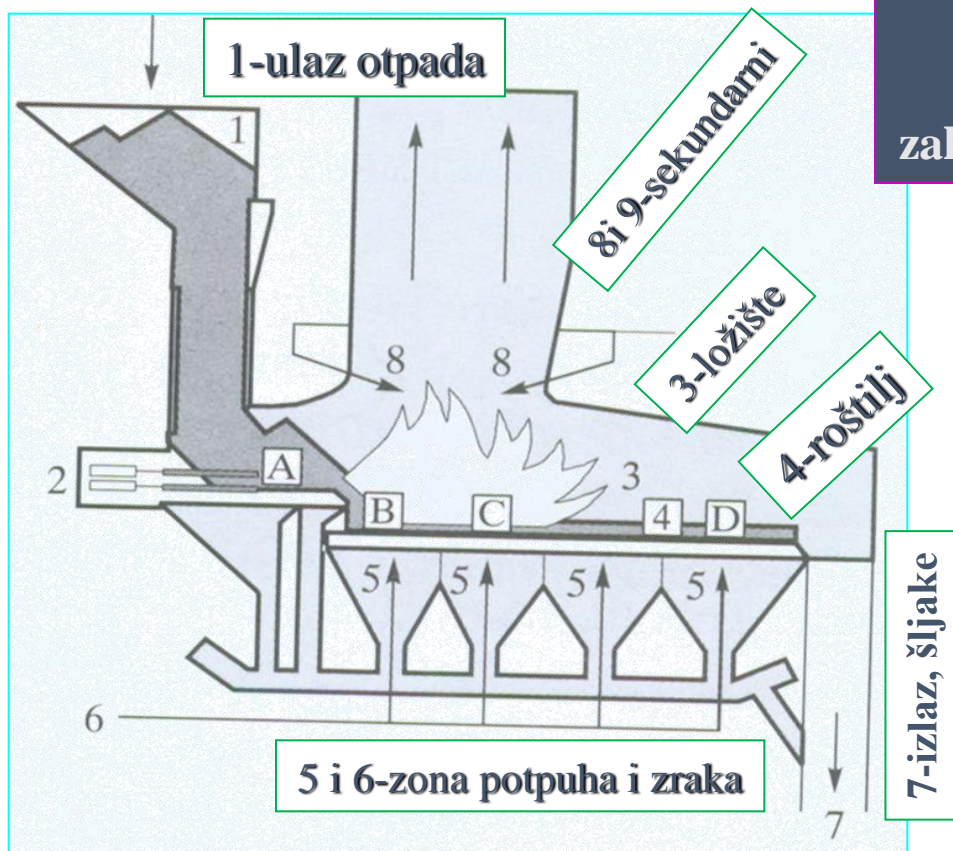
**Nehomogen i promjenljiv
miješani otpad izgara na roštilju**



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.



Spaljivanje u vrtložnom sloju

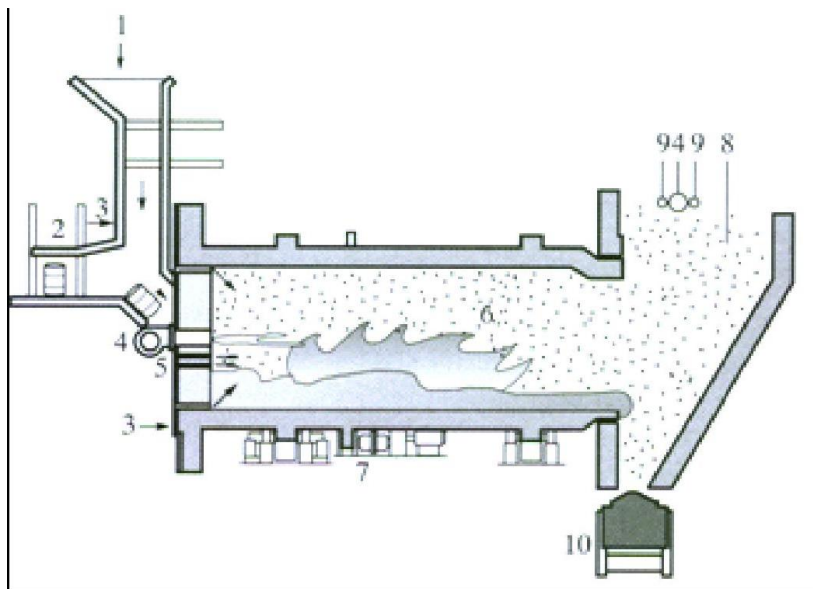
- proces razvijen jer je često ogrjevna vrijednost komunalnog otpada bila vrlo niska zbog visokog udjela vlažnih tvari, a malog udjela polimernog otpada,
- proces prikladan za istovrsni otpad s nižom ogrjevnom vrijednošću
- dobro izgaranje postiže se neovisno o veličini zrna otpada, tj. obliku tvari - kod manjih promjera zrna, koji imaju veću brzinu i kraće vrijeme toplinske obrade, reakcija je brža zbog veće dodirne površine s kisikom
- veće čestice dulje ostaju u ložištu i time je dulje vrijeme njihove toplinske obrade.

Proces s aspekta zaštite okoliša:

- potpuno sagorijevanje, manje količine dimnih plinova, minimiziranje potrebe za odlaganjem
- brzo pokretanje i zaustavljanje postrojenja čime se omogućava njegovo efikasnije korištenje.
- ovaj se postupak istražuje za veću primjenu u izgaranju, otplinjavanju te za pirolizu plastike i gume

Spaljivanje u rotacijskim pećima

- spaljivanje otpada u rotacijskim pećima za proizvodnju cementnog klinkera sve je više korišten način za zbrinjavanje otpadnih materijala, a posebno što se tiče polimernih materijala kao što su gume i ambalaža.
- rotacijske su peći primjerene za kruti, kašasti i tekući otpad, a vrijeme zadržavanja otpada u rotacijskoj peći prekratko je za potpuno izgaranje pa se primjenjuje kombinacija s roštiljem i/ili komorom naknadnog izgaranja



- 1-dodavanje krutog otpada,
- 2- dodavanje bačvi,
- 3-primarni zrak,
- 4-plamenik za tekući otpad,
- 5-dodavanje, kašastog i tekućeg otpada,
- 6-prostor izgaranja,
- 7-pogon rotacijske peći,
- 8- komora, naknadnog izgaranja,
- 9-ubrizgavanje vode,
- 10-otpremanje šljake.