

Mogućnost obrade odvojeno sakupljene plastične ambalaže vakuumskom pirolizom

Matić, Stjepan

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:060621>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

STJEPAN MATIĆ

**MOGUĆNOST OBRADJE ODVOJENO SAKUPLJENE PLASTIČNE
AMBALAŽE VAKUMSKOM PIROLIZOM**

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

DIPLOMSKI RAD

**MOGUĆNOST OBRADJE ODVOJENO SAKUPLJENE PLASTIČNE
AMBALAŽE VAKUMSKOM PIROLIZOM**

**KANDIDAT:
STJEPAN MATIĆ**

**MENTOR:
izv. prof. dr. sc. ALEKSANDRA ANIĆ VUČINIĆ**

VARAŽDIN, 2019.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

MOGUĆNOST OBRADE ODVOJENO SAKUPLJENE PLASTIČNE AMBALAŽE VAKUMSKOM PIROLIZOM

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv.prof.dr.sc. Aleksandre Anić Vučinić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 04.09.2019.

STJEPAN MATIĆ

(Ime i prezime)



(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Ime i prezime: Stjepan Matic

Naslov rada: Mogućnost obrade odvojeno sakupljene plastične ambalaže vakumskom pirolizom

Otpadna plastična ambalaža i korištenje fosilnih goriva ima značajan negativan utjecaj na okoliš. Plastika i rafinirani naftni derivati su ugljikovodici, odnosno sastavljeni od ugljika i vodika. Njihova razlika je u građi ugljikovodičnih lanaca, koji su kod molekula plastike duži u odnosu na njihovu dužinu kod molekula dizela, benzina i prirodnog plina. Stoga je moguće pretvoriti otpadnu plastičnu ambalažu u gorivo. Cilj ovog rada je pregledati i sakupiti dosadašnja istraživanja radi brže i kvalitetnije implementacije procesa obrade otpadne plastične ambalaže vakumskom pirolizom u svrhu dobivanja goriva koje bi imalo primjenu u dobivanju električne energije.

Ključne riječi: gospodarenje otpadom, otpadna plastika, piroliza, energetska uporaba.

Sadržaj

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | UVOD..... | 1 |
| 2 | OTPADNA PLASTIČNA AMBALAŽA..... | 2 |
| 2.1 | Gospodarenje plastičnim otpadom u Republici Hrvatskoj | 2 |
| 2.2 | Vrste plastike | 6 |
| 2.3 | Količina plastike i plastičnog otpada | 8 |
| 2.4 | Utjecaj plastike na okoliš..... | 11 |
| 3 | OBRADA PLASTIČNOG OTPADA | 14 |
| 3.1 | Tercijarna – kemijska reciklaža otpadne plastike | 15 |
| 3.2 | Piroliza | 16 |
| 3.3 | Vakumska piroliza | 18 |
| 3.3.1 | Vakuumske peći | 19 |
| 3.3.2 | Način rada | 20 |
| 4 | METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA IZ ZNANSTVENIH RADOVA..... | 23 |
| 4.1 | Opis istraživanja..... | 23 |
| 4.2 | Utjecaj vremena na vakuumsku pirolizu..... | 24 |
| 4.3 | Utjecaj temperature na vakuumsku pirolizu | 24 |
| 4.4 | Rezultati istraživanja učinkovitosti vakuumske pirolize | 25 |
| 4.5 | Postrojenja za obradu plastičnog otpada | 31 |
| 4.6 | Prijedlog za daljnja istraživanja | 32 |
| 5 | ZAKLJUČAK | 34 |
| 6 | LITERATURA..... | 35 |
| 7 | POPIS SLIKA..... | 42 |
| 8 | POPIS TABLICA..... | 43 |

1 UVOD

Plastika je postala nezamjenjivi materijal koji koristimo u svakodnevnom životu. Zbog jeftine cijene proizvodnje, male mase, dugotrajnosti i različitih mogućnosti proizvodnje, ima vrlo važnu ulogu u područjima pakiranja (ambalaže), transporta, građevinarstva, medicine i elektronike. [1] Ukupna svjetska proizvodnja za različite vrste plastike za 2017. godinu iznosila je oko 348 milijuna tona. [2] Veliki dio proizvedene plastike nije biorazgradiv te ukoliko ona na neodgovarajući način završi u okolišu, potrebna su stoljeća kako bi došlo do njezinog raspadanja. Za proizvodnju plastike koristi se velika količina fosilnih goriva. Stoga, neodgovarajućim gospodarenjem plastičnim otpadom, može doći do negativnog utjecaja na okoliš i gubljenja vrijednih sirovina. [3]

Na kraju svoga životnog vijeka, plastični proizvodi su i dalje prevrijedni da bi se bacili. Kako bi se uklonio mogući negativan utjecaj na okoliš i sačuvale vrijedne sirovine, plastični otpad može se: reciklirati ili energijski oporabiti. Recikliranjem se dobije sirovina koja se može iskoristiti za ponovnu izradu proizvoda iste ili slične namjene. Plastični otpad koji nije isplativo reciklirati treba iskoristiti kao izvor energije, odnosno energijski oporabiti. Obje opcije gospodarenja plastičnim otpadom nadopunjuju se i omogućuju iskorištavanje plastičnoga otpada na najbolji mogući način. Ukoliko postupak odvojenog prikupljanja njezinog razvrstavanja nije kvalitetno obavljen, znatna količina plastičnog otpada završava na odlagalištima. [1]

Jedna od mogućnosti energetske uporabe plastičnog otpada jest procesom vakuumske pirolize. Vakuuskom pirolizom se plastični otpad izlaže kontroliranom tlaku i temperaturi, pri čemu dolazi do njezine razgradnje, a kao produkt se dobije pirolitičko ulje i plinovi koji se daljnjim procesima mogu iskoristiti da proizvodnju energije ili drugih kemikalija. [4] Na temu obrade plastične ambalaže vakuuskom pirolizom pregledana su 40-ak znanstvenih radova. Ova su istraživanja u svijetu pregledana kako bi se mogao odrediti potencijal i smjer kretanja istraživanja na vakumskoj peći u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša.

2 OTPADNA PLASTIČNA AMBALAŽA

Plastika je jeftini, lagani i dugotrajan materijal, široke primjene, koja se može lagano oblikovati i modelirati ovisno o njenoj namjeni. Proizvodnja plastike značajno povećala prilikom zadnjih 60 godina. Velike količina njezine upotrebe rezultira povećanjem i plastičnog otpada, a time dolazi i do okolišnih problema. Za proizvodnju plastike koristi se oko 4% ukupne godišnje količine nafte i prirodnog plina (neobnovljivi izvor energije) kao sirovina te se oko 3-4% nafte i prirodnog plina iskoristi za dobivanje energije koju iskoristi industrija proizvodnje plastike. Veliki dio plastike koriste se za ambalažu proizvoda ili ostalih jednokratnih proizvoda, što uzrokuje da se takva plastika odbaci već u prvoj godini nakon njene proizvodnje. Stoga, zbog njezine dugotrajnosti, korištenja velike količine jednokratne plastike, dolazi do njenog nakupljanja u okolišu i gubljenja vrijednih sirovina. Prema tome, trenutno korištenje plastike nije održivo te je potrebno potpuno iskoristiti njezin potencijal, dobro organiziranim gospodarenjem plastičnog otpada, recikliranjem i energetsom oporabom. [3]

2.1 Gospodarenje plastičnim otpadom u Republici Hrvatskoj

Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpada (NN 94/2013, 73/2017, 14/2019) pojam otpada se definira:

Otpad je svaka tvar ili predmet koje posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. [5]

Prema takvom zakonskom određenju pojma otpad odgovara i propisu Europske unije (EU). Posjednik otpada odgovoran je za postupanje s otpadom. To znači da svaki građanin sam donosi odluku hoće li tvar ili predmet koji posjeduje: sačuvati, prodati, pokloniti ili odbaciti. On odlučuje kada će neka tvar ili predmet postati otpadom. Isto tako otpad mogu biti tvari i predmeti koje se

moraju odbaciti. Izričito je zabranjeno da posjednik neke stvari ili predmete čuva ugrožavajući zdravlje ljudi i okoliš. [6]

Izgradnja cjelovitog sustava gospodarenja otpadom obuhvaća nadzor nad tokovima otpada, a naglasak je na potrebi poduzimanja preventivnih mjera i davanja podrške nastojanjima da se količina otpada svede na najmanju mjeru, što je moguće poštovanjem hijerarhije gospodarenja otpadom, po kojoj bi trebalo spriječiti nastanak otpada i smanjiti njegove količine. Zatim, ukoliko je moguće pojedine predmete ponovno iskoristiti, ako nije onda ih reciklirati ili oporabiti. Ukoliko se otpad na niti jedan način ne može iskoristiti, onda je potrebno njegovo odlaganje, prikaz hijerarhije gospodarenja otpadom nalazi se na Slici 1. To bi trebalo izravno doprinijeti smanjivanju iskorištavanja prirodnih izvora, minimiziranju onečišćavanja okoliša te smanjivanju količina proizvedenog otpada. [7] [8]



Slika 1 Hijerarhija gospodarenja otpadom u RH [8]

Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje od 2017.-2022. temelji se na ciljevima Zakona o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013, 73/2017, 14/2019) sukladno kojem se gospodarenje otpadom mora provoditi na način da se ne dovede u opasnost ljudsko zdravlje i okoliš, a načela održivosti osobito moraju biti usmjerena na očuvanje prirodnih resursa, sprječavanje od

onečišćenja mora, voda, tla i zraka te ugrožavanje biološke raznolikosti, sprječavanje značajnijeg narušavanja izgleda mjesta, krajolika i/ili kulturnog dobra. Prvi korak u cjelokupnom sustavu je osigurati provođenje mjera za sprječavanje nastanka otpada definiranih Planom sprječavanja nastanka otpada. Najvažnije mjere u poglavlju sprječavanja nastanka otpada su uspostava Centara za ponovnu uporabu i osiguranje potrebne opreme za kućno kompostiranje. Nadalje, težište u sustavu gospodarenja komunalnim otpadom će biti na sustavu odvojenog sakupljanja komunalnog otpada i to kroz osiguranje potrebne infrastrukture za odvajanje komunalnog otpada: na mjestu nastanka otpada, putem reciklažnih dvorišta, na javnim površinama te kroz provedbu propisa za posebne kategorije otpada (otpadna ambalaža, otpadne gume, otpadna električna i elektronička oprema itd.). Uspostavom prethodno opisanog sustava očekuje se ispunjenje ciljeva Plana gospodarenja otpadom u 2022. godini, a isto tako i promijeniti današnji tokovi otpada. Primjenom mjera sprječavanja nastanka otpada ispunit će se cilj smanjenja ukupne količine komunalnog otpada. [9]

Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpada (NN 94/2013, 73/2017, 14/2019) otpadna ambalaža spada pod posebnu kategoriju otpada. [5] Gospodarenje otpadnom ambalažom složena je djelatnost koja ima za svrhu sprječavanje odlaganja otpadne ambalaže na deponije. Osim štete za okoliš, odlaganje otpadne ambalaže predstavlja i znatnu ekonomsku štetu, zbog odlaganja tvari s vrijednim materijalnim i/ili energetske svojstvima. Ambalaža je sve ono što u odnosu na proizvod ima zaštitnu, transportnu, uporabnu, informativnu i ekološku funkciju te koja se prije ili tijekom konzumacije proizvoda (sadržaja) mora odložiti ili odbaciti, a u tom trenutku ambalaža postaje otpad. Ambalažni otpad dijeli se na sljedeće materijale: papir/karton, plastika, drvo, metal, višeslojna ambalaža, staklo i tekstil. [10]

Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpada (NN 94/2013, 73/2017, 14/2019) jedinice lokalne samouprave dužne su na svom području osigurati odvojeno sakupljanje otpadnog papira i kartona, metala, stakla plastike i tekstila. [5] Pravilnikom o ambalaži i otpadnoj ambalaži (NN 88/2015, 78/16, 116/17)

propisano je da proizvođači, uvoznici i unosnici prilikom stavljanja proizvoda pakiranih u ambalažu na tržište Republike Hrvatske, uplaćuju Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost (Fond) naknade za; gospodarenje otpadnom ambalažom u svrhu pokrivanja troškova skupljanja i obrade otpadne ambalaže u sustavu kojim upravlja Fond te povratnu naknadu koju plaćaju kao stimulativnu mjeru kojom se potiče posjednik da otpadnu PET, Al/Fe i staklenu ambalažu od pića preda prodavatelju koji u svojoj ponudi ima pića ili osobi koja upravlja reciklažnim dvorištem i za to primi propisani iznos povratne naknade. Trenutno iznos povratne naknade iznosi 0,50 kuna po komadu ambalaže. Prednost ovog sustava sakupljanja PET, Al/Fe i staklene ambalaže ne očituje se samo po količini sakupljene ambalaže (90%) već i po malom postotku nečistoća koje sadrži tako prikupljena ambalaža. [8] [11]

Cijenu za preuzimanje otpadne ambalaže određuje Fond dokumentom Odluka o cijeni preuzimanja otpadne ambalaže za obradu u 2019. godini. Prilikom preuzimanja otpadne ambalaže Fonda, a na temelju obrazaca o odvagnutim količinama preuzetog ambalažnog otpada (PET, Al/Fe i staklo) i preuzetih otpadnih namjenskih LDPE vreća, Fond ispostavlja račun prema cijenama prikazanim u Tablici 1. Cijena za preuzimanje otpadne ambalaže razlikuje se obzirom na organizaciju prijevoza. U slučaju preuzimanja ambalažnog otpada u centrima za gospodarenje ambalažnim otpadom cijena je umanjena za trošak prijevoza koji Fond ima od centra za gospodarenje ambalažnim otpadom do obrađivača otpada. [12]

Tablica 1 Cijene preuzimanja otpadne ambalaže za obradu u 2019. godini [12]

| Vrsta otpada | Cijena - mjesto obrade [kn/t] | Cijena – centar [kn/t] |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------|
| PET miješani | 1.015,00 | 665,00 |
| LDPE otpadne vreće | 1.230,00 | 880,00 |
| Al/Fe nesortirane limenke | 2.515,00 | 2.350,00 |
| Staklo miješano | 50,00 | - |

2.2 Vrste plastike

Sintetski polimeri, od kojih je građena plastika, su organski materijali koji nastaju sintezom niskomolekulskih tvari (monomera) pri čemu nastaju makromolekule koje se još nazivaju polimeri. Upotreba plastike iznimno je utjecala na razvoj drugih industrija i tehnologija, kao što je to u građevinskoj industriji, medicini i prehrambenoj industriji. [8] Ovisno o namjeni, postoje različite vrste plastike:

1. PET – polietilen tereftalat (engl. polyethylene terephthalate)

Najčešća korištena vrsta plastike, u pravilu namijenjena za jednokratnu uporabu. Višekratna upotreba se ne preporučuje zbog mogućnosti bakterijske kontaminacije. Može se lako reciklirati, pri čemu se dobivaju materijali za nove PET boce ili poliesterska vlakna koja se dalje koriste za proizvodnju tekstila. [13]

2. PE-HD – polietilen visoke gustoće (engl. polyethylene high-density)

Vrsta plastike koja se najčešće reciklira. Ujedno se smatra i najsigurnijom vrstom plastike te je stoga pogodna za višekratnu uporabu. Budući da se radi o izdržljivoj plastici, koristi se i u proizvodnji predmeta široke upotrebe koji zahtijevaju dugotrajnu izdržljivost i otpornost na vremenske uvjete (npr. kante za otpad). [13]

3. PVC – polivinil klorid (engl. polyvinyl chloride)

Plastika sa vrlo širokom primjenom, od proizvodnje ambalaže, auto dijelova, stolarije, medicinskih pomagala do igračaka. Nusprodukt proizvodnje PVC-a su dioksidi, toksični kemijski spojevi. Upravo zbog toga se ne preporuča zagrijavati hranu upakiranu u PVC ambalažu, kako ne bi došlo do otpuštanja dioksida. To je ujedno i razlog zbog kojeg se ova vrsta plastike vrlo rijetko reciklira. [13]

4. PE-LD – polietilen niske gustoće (engl. polyethylene low-density)

Koristi se proizvodnju boca, vrećica, tkanina, namještaja. Relativno sigurna vrsta plastike za upotrebu. Također se može reciklirati. [13]

5. PP – polipropilen (engl. polypropylene)

Plastika sa dobrim mehaničkim svojstvima u pravilu je čvrsta, lagana i otporna na toplinu te zbog toga ima široku primjenu. Koristi se za proizvodnju cijevi, laboratorijskog posuđa, ambalaže. [13]

6. PS – polistiren (engl. polystyrene)

Jedna od najčešće korištenih plastičnih vrsta. Zagrijavanje hrane u posuđu od polistirena se ne preporučuje zbog otpuštanja štetnog stirena. Može se reciklirati, no recikliranje ove vrste se slabo provodi. Koristi se za proizvodnju plastičnog posuđa, izolacije, ambalažu. [13]

7. Ostale – (BPA, LEXAN...)

Ovoj kategoriji pripada sva plastika koja nije obuhvaćena prethodnim skupinama. To je vrlo heterogena skupina za koju ne postoji generalno pravilo o recikliranju. Ovoj skupini spada i nova generacija lako razgradive plastike, napravljene od bio-polimera (npr. škroba), koja obično dolazi s oznakom „PLA” ili natpisom „biorazgradivo” pored simbola s brojem 7. [13] Prikaz simbola plastike i njihovih proizvoda nalazi se na Slici 2.



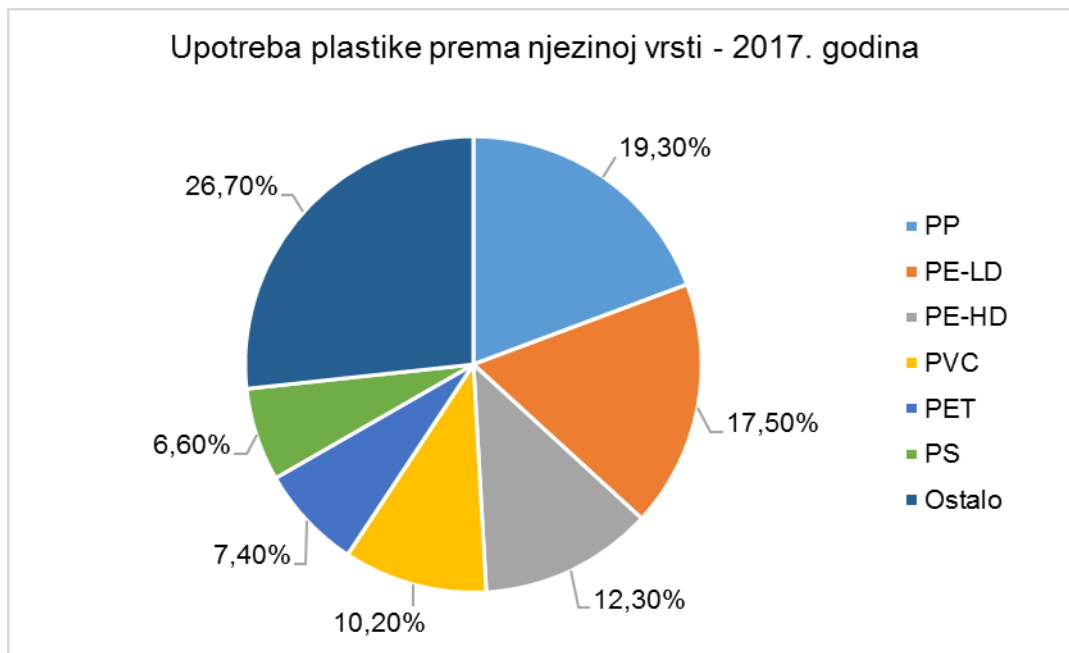
Slika 2 Vrste plastike, njihove oznake i proizvodi [13]

2.3 Količina plastike i plastičnog otpada

Obzirom na široku primjenu plastike, velika je i njezina proizvodnja. Tijekom 2017. godine proizvedeno je ukupno 348 milijuna tona plastike. Azija je kontinent sa najvećim udjelom u proizvodnji plastike u udjelu od 50,1% od kojih je samo Kina proizvela 29,4%, slijedi Europa sa 18,5%, Sjeverna Amerika sa 17,7%, Bliski Istok i Afrika sa 7,1%, Južna Amerika sa 4% te ostatak od 2,6% ostali. [2]

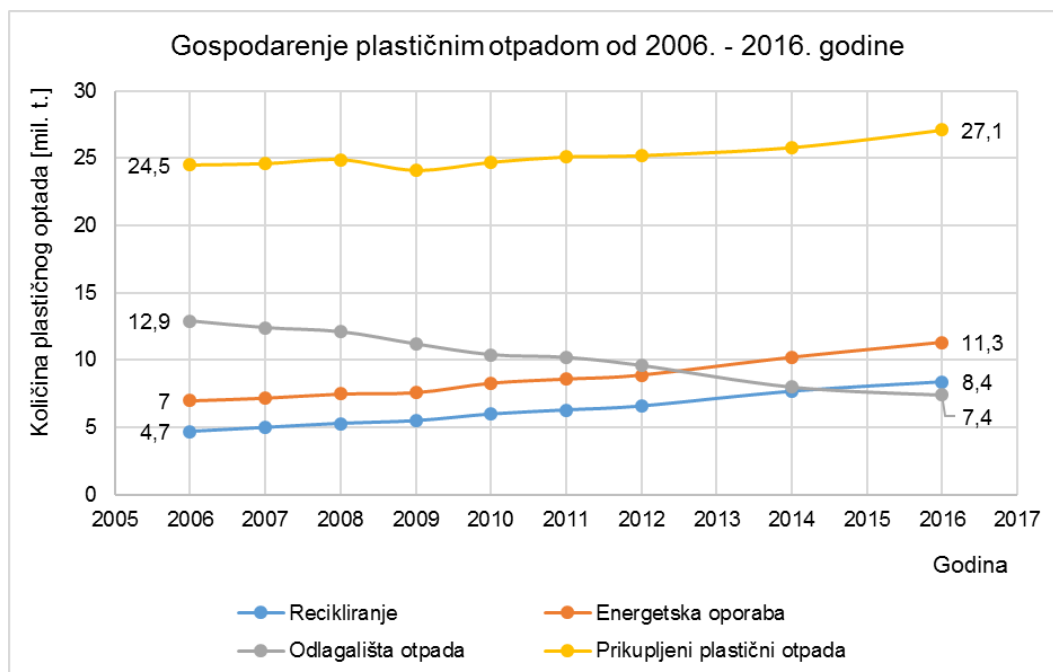
Ukupna potražnja za plastikom unutar 28 država Europske unije, dodatno sa Norveškom i Švicarskom (EU28 + NO/CH) u 2017. godini iznosilo je ukupno 51,2 milijuna tona. Najveći dio plastike u iznosu od 39,7% upotrijebljen za ambalažu, 19,8% plastike upotrijebljeno je u građevinskoj industriji, za potrebe autoindustrije iskorišteno je 10,1% plastike, za električke i elektroničke uređaje upotrijebljeno je 6,2%, zatim za potrebe kućanstva, sportske opreme i hobije 4,1%, a u poljoprivredi 3,4% plastike. Ostatak plastike od 16,7% iskorišteno je za potrebe medicinske opreme, namještaja i za dijelove različitih strojeva. [2]

Na području zemalja EU28 + NO/CH, najčešće korištena vrsta plastike u 2017. godini je PP sa 19,3%, a zatim PE-LD sa 17,5%. Korištene su još i PE-HD, PVC, PET, PS te ostale vrste plastike sa čak 26,7%. [2] Detaljni prikaz udjela korištene vrste plastike nalazi se na Slici 3.



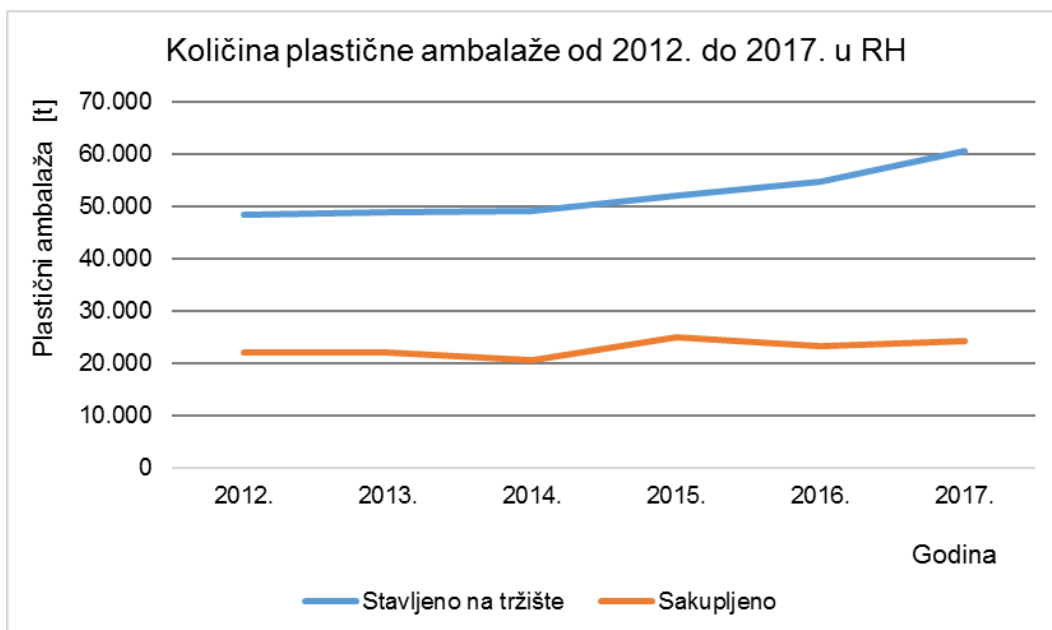
Slika 3 Upotreba plastike prema njezinoj vrsti u 2017. godini [2]

Prema rezultatima udruge PlasticsEurope koja predstavlja proizvođače plastike unutar EU28 + NO/CH, 2016. godine prikupljeno je ukupno 27,1 milijuna tona plastičnog otpada u svrhu njegove obrade. Količina prikupljenog plastičnog otpada postepeno raste, a najveći rast dogodio se od 2012. do 2016. godine. Plastični otpad koji završava na odlagalištima je u promatranom razdoblju konstantno u padu. Godine 2017. prvi puta je zabilježeno da se veća količina plastičnog otpada reciklirala, nego odloženo na odlagalištima otpada. Energetska uporaba plastičnog otpada je u konstantnom rastu, a 2014. godina je prva zabilježena da se količina plastičnog otpada više energetski oporabilo nego što se odložilo na odlagalištima otpada. Nedostaju podaci za 2013. i 2015. godinu, što znači da je moguće da se veća količina energetski oporabila nego odložila na odlagalištima otpada već i 2013. godine. Također i da se veća količina plastičnog otpada reciklirala nego odložila na odlagalištima otpada već 2015. godine. Postupci gospodarenja plastičnog otpada za razdoblje od 2006. do 2016. godine prikazano je na Slici 4. [2]



Slika 4 Gospodarenje plastičnim otpadom od 2006. do 2016. godine unutar EU28 + NO/CH

Prema podacima iz Izvješća o gospodarenju otpadnom ambalažom u Republici Hrvatskoj u 2017. godini na tržište je stavljeno ukupno 60.582 t plastične ambalaže, što je za 5.838 t više od 2016. godine, odnosno za 12.319 t više nego u 2012. godini. Time vidimo da dolazi da svake godine dolazi do povećanja količine plastične ambalaže koja se stavlja na Hrvatsko tržište. Količine sakupljene otpadne plastične ambalaže se znatno ne mijenjaju s obzirom da se svake godine povećava količina plastične ambalaže koja se stavlja na tržište. U 2012. godini sakupljeno je ukupno 21.902 t otpadne plastične ambalaže, a u 2017. godini sakupljeno je ukupno 24.124 t otpadne plastične ambalaže. [14] Prikaz kretanja količine plastične ambalaže stavljene na tržište i sakupljene otpadne plastične ambalaže za razdoblje od 2012. do 2017. godine u Republici Hrvatskoj nalazi se na Slici 5.



Slika 5 Kretanje količine plastične ambalaže u razdoblju od 2012. do 2017. godine u Republici Hrvatskoj

2.4 Utjecaj plastike na okoliš

Potrebe modernog društva svakim su danom sve veće, a u njihovu zadovoljavanju važnu ulogu imaju i plastični proizvodi. Njezinim korištenjem povećava se i količina otpadne plastike koja se u prirodi razgrađuje vrlo sporo, o problematici gospodarenja otpadnom plastikom potrebno je voditi brigu već pri njezinu razvoju i proizvodnji. Plastika je samo jedna od vrijednih sirovina koja se nedovoljno reciklira i besmisleno završava na odlagalištima. Premda svijest o potrebi uporabe otpada raste, ona ipak ne drži korak s rastom proizvodnje otpada. U međuvremenu dragocjene sirovine završavaju na odlagalištima, a energija se troši na obradu novih sirovina i proizvodnju novih proizvoda. [15]

Nažalost, proizvodnja i upotreba plastike može značajno utjecati na okoliš, zdravlje ljudi, životinjski i biljni svijet. Plastika štiti okolišu u obliku onečišćenja i zauzimanju prostora. Srećom, društvo je prepoznalo ovaj problem i u velikoj je potrazi za načinom borbe protiv svih njezinih negativnih utjecaja, a tako i na okoliš

jer to postaje sve veći problem. Utjecaj otpadne plastike na oceane i mora predstavlja očigledan problem za staništa životinja. Njezine količine u oceanima su sve veće, a populacije mnogih morskih životinja, poput morskih ptica, kornjača, riba i kitova znatno opada. Većina navedenih životinja otpadnu plastiku progutaju, a zbog nemogućnosti njezine probave, ugibaju. Osim toga, pojedine morske životinje se zaglave u različite plastične proizvode, poput mreže i plastičnih vrećica, te zbog nemogućnosti kretanja ugibaju. [16] Prikaz uginulih životinja čiju je smrt uzrokovala otpadna plastika nalazi se na Slici 6.



Slika 6 Utjecaj otpadne plastike na morski svijet [17]

Odlaganjem otpadne plastike na odlagališta otpada ili bacanjem u prirodu dolazi do njezine spore razgradnje djelovanjem različitih vremenskih utjecaja. Produkti njezine razgradnje su različiti štetni kemijski spojevi kao što su polistiren i bifenol A, koji mogu zajedno s infiltracijom vode doći u podzemne vode. Isti proces se događa i sa plastikom koja u svojoj građi ima halogene elemente koji također onečišćuju okoliš. [18]

S obzirom da je trenutno u oceanima i morima trenutno oko 165 milijuna tona plastičnog otpada, a svake godine u njima završi još oko 8,8 milijuna tona plastičnog otpada, njezina razgradnja u njima ima još veći negativan utjecaj na okoliš. [19] Samo na području Tihog oceana nalazi se hrpa plastičnog otpada

veličine 1,6 milijuna km², u kojoj minimalno nalazi oko 80 milijuna tona plastičnog otpada, prikaz na Slici 7. [20] Razgradnjom plastičnog otpada u oceanima i morima svi štetni produkti njezine razgradnje, mogu završiti i taložiti se u morskim organizmima, a preko hranidbenog lanca i u ljudima. [18]



Slika 7 Hrpa otpadne plastike na Tihom oceanu [21]

3 OBRADA PLASTIČNOG OTPADA

Terminologija recikliranja plastike je složena i ponekad zbunjujuća zbog širokog spektra aktivnosti njezinog recikliranja i uporabe. Način recikliranja i uporabe plastike može se podijeliti u četiri skupine:

1. Primarna

Mehanička prerada plastičnog otpada nakon kojeg se ono može ponovno iskoristiti za proizvodnju istog proizvoda iz kojeg je otpad nastao, a da pritom ne mijenja svoja svojstva. [3]

2. Sekundarna

Mehanička prerada plastičnog otpada nakon čega se mogu izraditi proizvodi slabijih karakteristika, u odnosu na proizvod iz kojeg je otpad nastao. [3]

3. Tercijarna

Kemijsko recikliranje plastičnog otpada pri čemu dolazi do depolimerizacije – polimeri (velike molekule) prelaze u monomere (manje molekule). Produkti kemijske reciklaže (ulje i plinovi) mogu se iskoristiti za proizvodnju novih sintetičkih materijala. [3]

4. Kwartarna

Energetska uporaba plastičnog otpada, odnosno korištenje plastičnog otpada u cilju dobivanja energije najčešće njezinim kontroliranim spaljivanjem za proizvodnju električne energije. [3]

3.1 Tercijarna – kemijska reciklaža otpadne plastike

Kemijsko (tercijarno) recikliranje predstavlja različite tehnološke postupke kojima se plastični materijali pretvaraju u manje molekule, obično tekućine i plinove, koji su zatim mogu koristiti kao sirovina za proizvodnju novih kemikalija i plastike. Naziv kemijsko recikliranje se upotrebljava zbog toga što se prilikom takvog načina recikliranja mijenja kemijska struktura polimera. Produkti kemijskog recikliranja se dokazano mogu koristiti kao gorivo. Tehnologija koja stoji iza uspjeha kemijske reciklaže je proces depolimerizacije koji se pokazao vrlo profitabilan i održiv industrijski postupak, uz visoku produktivnost te minimalnim otpadom. [22] Kemijska reciklaža otpadne plastike prema postupcima oporabe (R) pripada kategoriji R3 - recikliranje/obnavljanje otpadnih organskih tvari koje se ne koriste kao otapala. [5]

Glavna prednost kemijskog recikliranja je mogućnost obrade heterogene i onečišćene plastike sa njihovom minimalnom predobradom. Ukoliko oporabitelj želi ostvariti udio recikliranja od 40% ili više, treba koristiti otpadnu plastiku koju je jako teško razvrstati i odvojiti jer se za te procese potroši mnogo novčanih sredstava. Za takve slučajeve, kemijska reciklaža predstavlja održivo rješenje. Petrokemijska postrojenja mnogo su veća (od 6 do 10 puta) od postrojenja za proizvodnju plastike. Stoga je važno da petrokemijska postrojenja nađe alternativne sirovine za njihovu proizvodnju, kao što su to produkti – sirovine kemijske reciklaže. [22]

Kemijsko recikliranje otpadne plastike moguće uz različite kemijske reakcije u kojima dolazi do depolimerizacije, a to su;

- Hidrogenizacija,
- Glikoliza,
- Hidroliza,
- Piroliza,
- Metanoliza,
- Rasplinjavanje,

- Kemijska depolimerizacija,
- Toplinsko krekiranje,
- Katalitičko krekiranje,
- Fotodegradacija,
- Ultrazvučna degradacija,
- Mikrovalna degradacija. [23]

Kemijsko recikliranje nije još u potpunosti razvijeno te zahtjeva još puno ulaganja i stručnih osoba. Trenutno se najviše istražuju metode rasplinjavanja i pirolize, kako bi se dobili što bolji uvjeti i informacije. Kemijsko recikliranje metodama glikolize i metanolize su dovoljno istražene te su dostigle do komercijalne upotrebe. [23]

Hidroliza je metoda kemijskog recikliranja koja se može koristiti za obradu otpadne PET plastike, s vodom u kiselom, alkalnom ili neutralnoj sredini, pri čemu dolazi do potpune depolimerizacije u njezine monomere. Hidroliza se odvija pod visokim temperaturama (200-250 °C), pritiskom (1,4-2 MPa) pri dužem vremenu kako bi došlo potpune depolimerizacije. Metoda hidrolize se neupotrebljiva često zbog visokih troškova. [23]

3.2 Piroliza

Piroliza je termičko-kemijski proces bez prisustva kisika pri kojem dolazi do razgradnje organskih polimera te se oni pretvaraju u plinove, pirolitičko ulje i ugljenizirani ostatak. Produkti pirolize mogu se koristiti kao gorivo u generatorima pare ili plinskim motorima, pa čak i plinskim turbinama te kao sirovinu za proizvodnju kemikalija i tekućih goriva. [24] S obzirom da se piroliza odvija gotovo bez prisustva kisika, smanjena je mogućnost razgradnje organske tvari iz plastičnog otpada u ugljikov dioksid, a samim time i smanjena emisije stakleničkih plinova. Također, to utječe i na smanjenje nastanka toksičnih oksida, kao što su

to dušikovi oksidi (NO_x) te je potrebno manje energije za poticanje reakcije depolimerizacije pri povišenoj temperaturi. [25]

Općenite karakteristike pirolize su sljedeće:

- Odsustvo ili smanjeno prisustvo kisika (kisik može biti prisutan u gorivu)
- Temperature procesa (300-1200 °C);
- Produkti su plinovi, pirolitičko ulje i kruti ostatak;
- Visoka ogrjevna moć plina dobivenog pirolizom (22-30 MJ/m³). [22] [24]

Piroliza se prema rasponu temperatura može kategorizirati kao nisko-temperaturna (<400 °C), srednje-temperaturna (400-600 °C) i visoko-temperaturna (>600 °C). Također, piroliza se u odnosu na vrijeme može kategorizirati kao brza i spora piroliza. Brza piroliza događa se za manje od dvije sekunde s temperaturnim rasponom od 350 °C do 600 °C, dok spora piroliza može trajati nekoliko sati ili dana. [25] Temperatura potrebna za pirolizu može se ostvariti indirektnim zagrijavanjem metalnih ili vatrostalnih zidova, direktnim odvojenim zagrijavanjem i direktno električnom energijom. [26]

Produkti nastali pirolizom dijele se u tri faze u odnosu na agregatno stanje pri sobnoj temperatura, a to su plinovi (plinovita faza), pirolitičko ulje (tekuća faza) i čađa (kruta faza). Plinovi nastali pirolizom su uglavnom vodik (H₂), ugljikov monoksid (CO), ugljikov dioksid (CO₂) te alkani i alkeni čija molekularna formula nema više od četiri broja atoma ugljika. U pirolitičko ulje spadaju tekućine koje nastanu kondenzacijom plina nakon procesa pirolize, a čiji raspon broja atoma ugljika u molekularnoj formuli iznosi od 5-21. Osim njih, u sastavu pirolitičkog ulja nalaze se teški katran i rastopljeni vosak, čiji je broj atoma ugljika veći od 22. Iako je pirolitičko ulje najpoželjniji produkt pirolize, vrlo je teško odrediti svaku komponentu u smjesi. Čađa je porozna i tvrda struktura ugljika nastala iz nepotpune organske pirolize. Takva čađa je uglavnom nakon pirolize onečišćena drugim komponentama iz otpadne plastike zajedno sa neizreagiranim polimerima. [25]

Reaktor je jako važna komponenta procesa pirolize zbog velikih količina topline koje je potrebno prenijeti preko stijenke reaktora kako bi se osigurala što bolja razgradnja materijala. Dizajn reaktora važan je za brzi proces pirolize te za dobivanje što veće količine i bolje kvalitete njezinih produkata. Karakteristike koje su bitne za reaktore pirolize su vrlo visoka brzina prijenosa topline, lako kontroliranje zagrijavanja i hlađenja reaktora te jednostavan rad. Tip reaktora koji se mogu koristiti za pirolizu su: reaktori s fiksnim slojem, šaržni i polušaržni reaktor, reaktori s fluidiziranim slojem, rotacijske peći, reaktori s mikrovalovima, plazma reaktori. [27]

Prednosti procesa pirolize su mnoge, jedna on njih je što se upotrebom pirolize mogu ublažiti utjecaji crpljenja i korištenja fosilnih goriva, obradom otpadne plastike u svrhu proizvodnje goriva i vrijednih kemikalija. To je pogodna metoda recikliranja otpadne plastike koja se ne može učinkovito reciklirati drugim postupcima (višeslojna plastična ambalaže), poput postupkom mehaničke obrade. Proces pirolize značajno smanjuje masu otpada za 50-90%, uz minimiziranje emisija onečišćujućih tvari jer se postupak provodi u okruženju bez kisika. [28]

3.3 Vakumska piroliza

Vakuumska piroliza je metoda pri kojoj se organske molekule sa složenom strukturom, rastavljaju na jednostavnije, pod visokom temperaturom i kontroliranim tlakom. Dva ključna parametra su temperatura i trajanje procesa. Polimeri koji se metodom vakuumske pirolize rastavljaju u monomere, uz pomoću vakuuma uklanjaju iz reaktora te se prikupljaju u kondenzatoru u obliku pirolitičkog ulja. Kada je u unutrašnjosti reaktora vakuum, nastali plinovi se brzo uklanjaju, a materijal na kojem se odvija piroliza ostaje unutar reaktora. Kod vakuumske pirolize, reakcije se odvijaju znatnu brže u odnosu na pirolizu pod atmosferskim tlakom. Vakuumska piroliza odvija se pod niskim tlakom od 15-20 kPa te pod temperaturom između 350-520 °C. Vakuumska piroliza je relativno

nova tehnologija u obradi otpada, a koristi se za pretvaranje različitih organskih materijala; otpadne gume, otpadne plastike, otpadnog mulja i različitih vrsta otpada, u vrijedne sirovine; piroličko ulje i plinovi visoke ogrjevne vrijednosti. [29]

Vakuum se definira kao stanje plina prema kojem su njegov tlak i gustoća u nekom prostoru manji u odnosu na tlak plina koji ga okružuje, odnosno kad je na Zemljinoj površini tlak niži od 30 kPa. [30] Uklanjanjem zraka iz komore za termičku obradu omogućuje se obrada predmeta bez oksidacije površine i razgradnje postojećih oksida. Stoga, unutrašnjost peći i nakon obrade materijala, ostaje metalno svijetla. Odvijanjem procesa pirolize pod vakuumom, rezultira većom količinom produkata, u odnosu na pirolizu koja se odvija pod atmosferskim tlakom. Glavna prednost vakuumske pirolize je brzina kemijske reakcije u vakuumskoj peći. [31]

3.3.1 Vakuumske peći

Postoji širok spektar tipova vakuumskih peći koje su konstruirane prema svrsi njezine namjene, odnosno prema obliku i volumenu materijala koji se obrađuje. Vakuumske peći koriste se u različite svrhe koje uključuju kaljenje, žarenje, sinteriranje, nitriranje, cementiranje te ostale različite postupke kojima se površina obogaćuje određenim kemijskim elementima. Prema konstrukciji izvedbe vakuumske peći dijele se na:

- horizontalne jednokomorne peći (Slika 8),
- horizontalne višekomorne peći
- vertikalne jamske peći,
- vertikalne peći sa spuštajućim dnom. [32]



Slika 8 Vakuumska horizontalna jednokomorna peć [33]

Prednost korištenja vakuumske peći je u tome što prilikom obrade ne dolazi do oksidacije unutrašnjosti peći i materijala koji se obrađuje. Materijali koji se obrađuju mogu se tretirati s minimalnim ili nikakvim izobličenjima. Mogućnost monitoringa i upravljanja cijelog procesa uz pomoć računalnog programa, što omogućuje jednostavnu upotrebu, visoku točnost i pouzdanost. [32]

Ovisno i veličini peći, za postizanje vakuuma može se koristiti i više od jedne vakuumske pumpe. Vakuum u procesu termičke obrade služi kao zaštitna atmosfera. Kvaliteta proizvedenog vakuuma može ovisiti o vrsti vakuumske pumpe koja se koristi, od kojih razlikujemo: mehaničke rotacijske, difuzijske, turbomolekularne, ionske, kriogenске i sublimacijske pumpe. [34]

3.2.2 Način rada

Vakuumske peći koriste električnu energiju za zagrijavanje, komora vakuumskih peći dizajnirana je u obliku duplog zida, unutar kojeg se nalazi voda za hlađenje čime se smanjuje toplinsko opterećenje na kućište peći. Unutar

vakuumske peći nalaze se grijaći elementi, sustav za brzo hlađenje s izmjenjivačima topline, ventilator i električni motor visokih performansi. Na pojedinim vakuumskim pećima se sustav za brzo hlađenje može nalaziti izvana. Izvan komore peći nalazi se još i vakuumska pumpa, transformator za grijanje i upravljački ormar. [35]

Za zagrijavanje u vakuumskim pećima najčešće se koriste grafitni grijaći koji rade na niskom naponu i visokoj jakosti struje. Osim njih, mogu se koristiti i metalni grijaći u obliku traka načinjeni od molibdena. Električna struja u vakuumske peći ulazi pomoću hermetičkih električnih konektora koji su keramički izolirani. Prilikom zagrijavanja materijala u vakuumskoj peći, vrlo je važno da se on ravnomjerno zagrijava. [35]

Zagrijavanje se vrši radijacijom. Isisavanjem zraka i ostalih plinova peći sprječava se zagrijavanje konvekcijom. Prema tome, proces zagrijavanja vakuumske peći može se odvijati na dva načina: bez ili sa inertnim plinom. Ukoliko se zagrijavanje odvija bez inertnog plina, toplina se prijenosi djelovanjem molekula koje se kreću od vrućeg do hladnog dijela unutar peći, po režimu slobodne molekularne provodljivosti. Pod takvim radnim uvjetima vrijednost prijenosa topline konvekcijom iznosi oko $0,025 \text{ kW/m}^2$, zapravo zanemariv. U slučaju prijenosa topline u prisustvu inertnog plina (najčešće dušik) vrijednosti prijenosa topline omogućeno konvekcijom se znatno razlikuju te pri najtežim uvjetima ima vrijednost od $0,75 \text{ kW/m}^2$. Dodavanjem inertnog plina, ubrzuje se proces zagrijavanja jer se ono tada vrši i zračenjem i konvekcijom. [36] [37]

Proces hlađenja vakuumske peći, jednako je važan kao i proces zagrijavanja. Hlađenje se ostvaruje strujanjem stlačenog plina (najčešće dušika) unutar kotla vakuumske peći. Rashladni plin se pod određenim tlakom uvodi u vakuumsku peć, plin unutra cirkulira, preuzima toplinu, a zatim odvodi do izmjenjivača topline gdje se hladi, a zatim ponovo vraća u peć. [37]

Glavni uzrok lošeg rada vakuumskih peći povezan je sa različitim gubicima koji nastaju tijekom rada peći. Zapravo; zbog starenja brtvi, povećanja njihovih

istrošenosti, pregrijavanjem zbog lošeg hlađenja, može rezultirati lošim radom sustava. Osim toga, loš rad sustava može uzrokovati: mikroporoznost stijenke kotla, loše zavarivanje, propuštanje na dovodu električne struje i pogrešna montaža i kriva primjena. Kako bi sustav radio bez gubitaka, potrebno je vrlo osjetljivim instrumentima pratiti različita propuštanja na spojnim dijelovima peći, u različitim fazama njezinog rada. Vakuumska peć je složen proizvod, stoga je sve njezine dijelove potrebno pojedinačno testirati prije sastavljanja, a redovitim servisiranjem osigurati će se ispravan rad vakuumske peći. [37]

Glavni cilj svakog ozbiljnog proizvođača vakuumskih peći jest konstrukcija peći i procesa koji će omogućiti skraćivanje vremenskog ciklusa obrade uz maksimalnu energetska učinkovitost uz povećanje kvalitete proizvoda dobiveni njezinim korištenjem. [34]

4 METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA IZ ZNANSTVENIH RADOVA

Vakuumska piroliza predstavlja relativno novu metodu za obradu otpada plastične ambalaže te kao takva još je u proces istraživanja. Na proces vakuumske pirolize utječu razni parametri kao što je temperatura, vrijeme, stupanj zagrijavanja, tlak, veličina čestica, vrsta reaktora i dr. Količina produkta vakuumske pirolize; pirolitičko ulje, plin i čađa, ovisi o načinu određivanja prethodno navedenih parametara vakuumske pirolize te o vrsti otpadne plastike koja se njome obrađuje.

4.1 Opis istraživanja

U svrhu istraživanja analizirana je relevantna znanstvena literatura u cilju poboljšanja učinkovitosti obrade otpada vakuumskom pirolizom. Analizom znanstvene literature na temu pirolize i vakuumske pirolize otpadne plastike, uspoređivani su parametri pri kojima se obavlja proces pirolize, na koji način parametri utječu na količinu i kvalitetu produkata pirolize te količina produkata pirolize u ovisnosti o vrsti plastike koja se obrađuje pirolizom.

Velika količina otpadne plastične ambalaže proizvodi se svake godine širom svijeta. Odlaganjem i spaljivanjem otpadne plastične ambalaže gube se velike količine vrijednih sirovina te ujedno ima negativan utjecaj na okoliš. Moguće rješenje za navedeni problem je obrada otpadne plastične ambalaže vakuumskom pirolizom. Produkti vakuumske pirolize, pirolitičko ulje i plinovi, se mogu koristiti kao sirovina za ponovnu proizvodnju ili za proizvodnju energije. Cilj ovog diplomskog rada je istražiti učinkovitost vakuumske pirolize u obradi otpadne plastične ambalaže.

4.2 Utjecaj vremena na vakuumsku pirolizu

Kako je i prethodno navedeno piroliza se u odnosu na vrijeme može kategorizirati kao brza i spora piroliza. Brza piroliza događa se za manje od dvije sekunde s temperaturnim rasponom od 350 °C do 600 °C, dok spora piroliza može trajati nekoliko sati ili dana. [25]

Postoji nekoliko prednosti spore pirolize u odnosu na brzu pirolizu. Postupkom spore pirolize proizvodi se veće količina pirolitičkog ulja koji predstavlja vrijedan produkt pirolize. Osim toga, dolazi do bolje kontroliranog prijenosa topline tijekom procesa i bolje kontrole prikupljanja produkata. [38] Iako se sporom pirolizom dobiva veća količina pirolitičkog ulja, što dužim procesom pirolize doći će do smanjena količine pirolitičkog ulja, a povećati će se količina plinova. Uzrok tome je što će dužim trajanjem pirolize, na uzorak djelovati više topline, pri čemu dolazi do isparavanja organskih tvari iz ulja i bolje razgradnje čvrstog dijela uzorka. [39]

4.3 Utjecaj temperature na vakuumsku pirolizu

Piroliza se prema rasponu temperatura može kategorizirati kao nisko-temperaturna (<400 °C), srednje-temperaturna (400-600 °C) i visoko-temperaturna (>600 °C). [25] Ukoliko je namjera da se pirolizom dobije što veća količina pirolitičkog ulja, tada je obaviti srednje-temperaturnu pirolizu, točnije pirolizu pri kojoj je temperaturu u rasponu od 500-550 °C. Visoko-temperaturna piroliza obavlja se kada se obradom plastičnog otpada želi dobiti što veća količina plina, točnije temperatura treba biti >700 °C. Količina i karakteristika produkata uglavnom se mijenja s temperaturom pirolize. [39] Količina čađe se smanjuje povećanjem temperature. Pri niskim temperaturama oko 400 °C proizvodi se mala količina plina, koji se uglavnom sastoji od lakih ugljikovodika; metana, etana, etena, propana... Pri takvim uvjetima niske temperature, količina proizvedenog plina ne bude veća od 30% ukupne količine produkata pirolize. [40]

Stupanj zagrijavanja u procesu pirolize može biti u rasponu od 1 °C/min do 670 °C/min i više. Veliki stupanj zagrijavanja odgovoran je za visoki udio lako isparljivih spojeva pri čemu ostaje manji udio čađi. [39]

4.4 Rezultati istraživanja učinkovitosti vakuumske pirolize

Miranda i sur. ispitali su mogućnost obrade plastike vakuumskom pirolizom na način da su odradili eksperiment za svaku vrstu plastike posebno, a to su HDPE, LDPE, PS, PP, PVC te za mješavinu navedenih plastika HDPE/LDPE/PP/PS/PVC u omjeru 31/24/18,5/18,5/8. Vakuumska piroliza provedena je pod tlakom od 2 kPa i završnom temperaturom od 500 °C za HDPE, LDPE, PS i PP plastiku te je njihova piroliza odrađena u jednom koraku. Pod istim tlakom od 2 kPa ali temperaturom od 520 °C za PVC i mješavinu navedenih plastika, stupanj zagrijavanja iznosio je 10 °C/min, a završna temperatura trajala je 40 min. Za provođenje vakuumske pirolize otpadne ambalaže koja sadrži PVC postavljene su zamke u kojima se nalazila otopina NaOH množinske koncentracije 5 mol/L na pri temperaturi od -10 °C uz pomoću kojih se neutraliziralo HCl koji se oslobađa termičkom obradom iz PVC plastike. Rezultati provedene vakuumske pirolize nalaze se u Tablici 2. [4]

Tablica 2 Rezultati eksperimenta Miranda i sur. [4]

| Vrsta plastike | Završna temperatura [°C] | Vosak [%] | Pirolitičko ulje [%] | Ostali plinovi [%] | HCl plinovi [%] | Čvrsti ostatak [%] |
|----------------|--------------------------|-----------|----------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| HDPE | 500 | 92,31 | 5,40 | 0,95 | - | 0,80 |
| LDPE | 500 | 88,00 | 8,00 | 2,70 | - | 1,00 |
| PP | 500 | 70,00 | 25,00 | 3,50 | - | 0,01 |
| PS | 500 | - | 99,30 | - | - | 0,40 |
| PVC | 520 | - | 32,39 | 0,34 | 58,19 | 8,53 |
| Mix. | 520 | 62,69 | 29,18 | 1,62 | 4,65 | 1,25 |

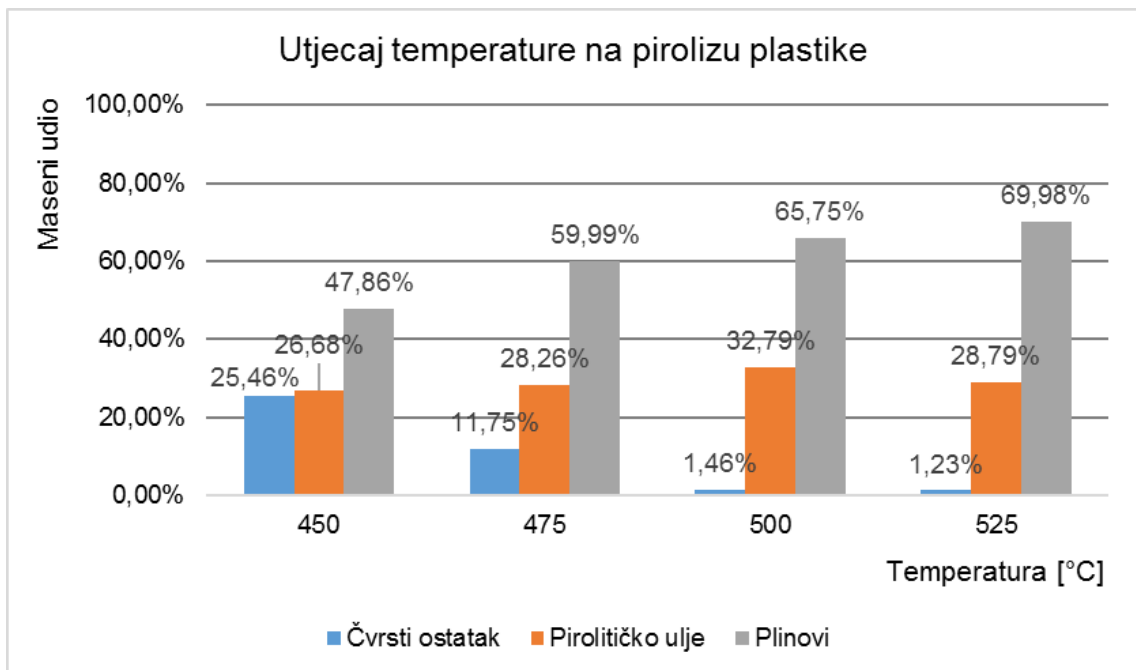
Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti kako se obradom PS dobiva najveća količina pirolitičkog ulja koji predstavlja vrijednu sirovinu. Obradom plastične ambalaže do maksimalne temperature od 500 °C, odnosno 520 °C dobije se mala količina plina. Također se dobije i mala količina čvrstog ostatka – čađe, osim kod obrade PVC prilikom čega se dobilo 8,53%. Obradom PVC plastike dobije se velika količina plinova koji sadrže HCl čak 58,19%.

Utjecaj sastava plastike na količinu produkata, posebno je izražen ukoliko se u smjesi nalazi PS. Prilikom pirolize PS, zbog njegove strukture sa stabilnim benzenskim prstenom, dobije se veća količina pirolitičkog ulja, a manja količina plinova, u odnosu na pirolize drugih vrsta plastika. Razlog tome je što se makromolekule PS teže raspadaju u manje molekule sa 5 ili manje C atoma. [41]

Papuga i sur. proveli su istraživanje o utjecaju temperature na pirolizu otpadne plastike u reaktoru sa fiksnim slojem. Materijal na kojem je provedeno istraživanje bio je mješavina tri vrste otpadne plastike; PP/LDPE/HDPE u omjeru 40/35/25 %. Za potrebu istraživanja koristili su otpadnu plastičnu ambalažu, PP i HDPE, koja se detaljno oprala, osušila te zatim usitnila na veličinu oko 2 mm, a za potrebu istraživanja LDPE korištene su granule valjkastog oblika. Količina dobivenih produkata promatrana je u temperaturnom rasponu od 450 – 525 °C, stupanj

zagrijavanja iznosio je 12 °C, a trajanje završne temperature je 45 min. Za svrhu ostvarivanja inertne atmosfere u sistem se ispušta dušik u protoku od 100 ml/min. [41]

Pri temperaturi 450 °C, znatan dio sirovine ostaje neizreagiran te stoga ima čak 25,46% čvrstog ostatka, ali povećanjem temperature udio čvrstog ostatka se smanjuje te već pri temperaturi od 500 °C gotovo sva sirovina je izreagirala te udio čvrstog ostatka iznosi 1,46%. Smanjenjem udjela čvrstog ostatka povećava se udio pirolitičkog ulja i plinova. Najveća količina pirolitičkog ulja dobije se pirolizom pri temperaturi od 500 °C, daljnjim povećanjem temperature smanjuje se količina pirolitičkog ulja, a dolazi do povećanja količine nastalih plinova. Što znači da na višim temperaturama počinju dominirati sekundarne reakcije pri kojima dolazi do daljnjeg pucanja molekulskih lanaca, pri čemu nastaju kraće molekule, plinovi. [41] Grafički prikaz količine dobivenih produkata pirolizom plastike i utjecaj temperature na pirolizu plastike nalazi se na Slici 9.



Slika 9 Utjecaj temperature na količinu produkata u postupku pirolize plastike [41]

Pirolitičko ulje ima potencijal korištenja u energetske svrhe zbog svoje visoke ogrjevne vrijednosti koja iznosi oko 46 MJ/kg, što je veće od ogrjevne vrijednosti kvalitetnog ugljena (43 MJ/kg) i nafte (44 MJ/kg). [41]

Budsareechai i sur. istraživali su mogućnost obrade otpadne plastične ambalaže postupkom katalitičke pirolize upotrebom bentonitne gline (katalizator) za proizvodnju alternativnih goriva kao zamjena za komercijalna tekuća goriva poput dizela i benzina. Dodavanjem bentonitne gline kao katalizatora u proces, uspješno se dobiva veća količina goriva iz plastike, sa povećanim kalorijskim vrijednostima i niže viskoznosti. Također, njenom upotrebom dolazi smanjenja tlaka unutar procesa pirolize te smanjenja trajanja obrade otpada pirolizom na samo 10 minuta za 1 kg plastičnog otpada. Za potrebu eksperimenta koristili su otpadnu plastičnu ambalažu PS, PP, LDPE i HDPE, koju su prethodno temeljno oprali, osušili te izrezali na komade veličine 1x1 cm. Ispitivanja su provedena za svaku vrstu plastike posebno. U šaržni reaktor od nehrđajućeg čelika sa fiksnim ležajem dodano je po 1 kg otpadne plastične ambalaže. Reaktor je zagrijavan uz pomoć tekućeg propana sa stupnjem zagrijavanja od 10, 15, 20 i 25 °C/min. Trajanje završne temperature od 500 °C iznosilo je 10 minuta, a unutar reaktora dodavan je dušik kao inertni plin. Plinovi nastali pirolizom prolazili su kroz katalitičku kolonu u kojoj se nalazila bentonitna glina u omjerima 0,05, 0,1, 0,15 i 0,2 u odnosu na masu otpadne plastične ambalaže. Postupak obrade plastične ambalaže pirolizom napravljene je i bez upotrebe katalizatora u svrhu usporedbe rezultata. [42]

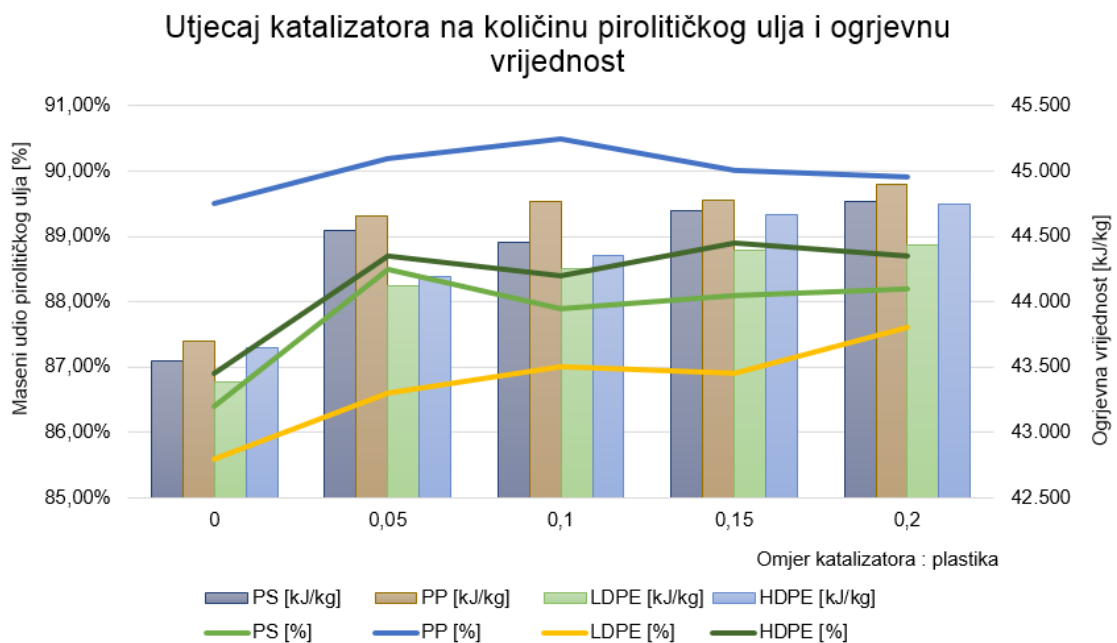
Istraživanjem se zaključilo da se povećanjem stupnja zagrijavanja, smanjuje količina dobivenog pirolitičkog ulja, a dolazi po povećanja količine dobivenih plinova. Optimalni stupanj zagrijavanja kojim bi se trebao provoditi postupak pirolize u svrhu dobivanja veće količine pirolitičkog ulja u odnosu na plinove iznosi 10 °C/min. Upotrebom bentonitne gline kao katalizatora, dolazi do povećanja količine pirolitičkog ulja za sve vrste plastika te ono u prosjeku iznosi 88,5% ukupno dobivenih produkata. Upotrebom katalizatora također dolazi i do povećanja kalorijske vrijednosti dobivenog pirolitičkog ulja za sve vrste plastike, u prosjeku kalorijska vrijednost iznosi 44.545 kJ/kg. Navedena kalorijska

vrijednost dobivenog pirolitičkog ulja je manja za 2.406 kJ/kg u odnosu na dizel i 1.395 kJ/kg u odnosu na benzin korišten u eksperimentu. Katalizator neznatno djeluje na gustoću pirolitičkog ulja te je ono po vrijednosti vrlo slično gustoći dizela i benzina. Upotrebom katalizatora dolazi i povećanja točke paljenja. Točka paljenja pirolitičkog ulja dobivenog obradom LDPE i HDPE bliža je točki paljenja dizela, a za pirolitičko ulje dobiveno obradom PS i PP bliža točki paljenja benzina. [42]

Tablica 3 Rezultati eksperimenta Budsareechai i sur. [42]

| Vrsta plastike | Omjer katalizator : plastika | Maseni udio pirolitičkog ulja [%] | Kalorijska vrijednost [kJ/kg] | Gustoća [g/cm ³] | Točka paljenja [°C] |
|----------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------|
| PS | bez | 86,4 | 43.550 | 0,855 | 48 |
| | 0,05 | 88,5 | 44.547 | 0,843 | 51,2 |
| | 0,10 | 87,9 | 44.459 | 0,845 | |
| | 0,15 | 88,1 | 44.696 | 0,839 | |
| | 0,20 | 88,2 | 44.769 | 0,842 | |
| PP | bez | 89,5 | 43.695 | 0,905 | 40 |
| | 0,05 | 90,2 | 44.659 | 0,906 | 44 |
| | 0,10 | 90,5 | 44.763 | 0,898 | |
| | 0,15 | 90,0 | 44.776 | 0,902 | |
| | 0,20 | 89,9 | 44.896 | 0,904 | |
| LDPE | bez | 85,6 | 43.390 | 0,911 | 45 |
| | 0,05 | 86,6 | 44.121 | 0,905 | 57 |
| | 0,10 | 87,0 | 44.251 | 0,901 | |
| | 0,15 | 86,9 | 44.395 | 0,904 | |
| | 0,20 | 87,6 | 44.436 | 0,893 | |
| HDPE | bez | 86,9 | 43.646 | 0,916 | 50 |
| | 0,05 | 88,7 | 44.191 | 0,910 | 59 |
| | 0,10 | 88,4 | 44.351 | 0,902 | |
| | 0,15 | 88,9 | 44.661 | 0,905 | |
| | 0,20 | 88,7 | 44.750 | 0,901 | |
| Dizel | - | - | 46.951 | 0,875 | 63 |
| Benzin | - | - | 45.940 | 0,802 | 41 |

Obradom otpadne plastike dodavanjem katalizatora (bentotine gline) dobivaju veće količine pirolitičkog ulja, no prema rezultatima to ne znači da će obrada otpadne plastike pod većim omjerom dodanog katalizatora dati i veću količinu pirolitičkog ulja. Najveća količina pirolitičkog ulja obradom PS bila je kad je iznos omjera katalizatora i plastike iznosio 0,05, za obradu PP u iznosu od 0,10, LDPE u iznosu od 0,20 i za HDPE u iznosu od 0,15. Unatoč tome, obradom svake pojedine plastike, povećanjem omjera katalizatora i plastike dobiva se pirolitičko ulje veće ogrjevne vrijednosti. [42] Utjecaj katalizatora na količinu pirolitičkog ulja i njegovu ogrjevnu vrijednost prikazano je na Slici 10.



Slika 10 Utjecaj katalizatora na količinu pirolitičkog ulja i njegovu vrijednost [42]

Detaljnijom analizom i usporedbom dobivenog pirolitičkog ulja sa dizelom i benzinom navedenim eksperimentom utvrđeno je slijedeće. Emisije ugljikovog monoksida (CO) i ugljikovog dioksida (CO₂) koje nastaju izgaranjem pirolitičkog ulja dobivenog obradom PS su manje ukoliko se uz obradu PS koristila bentonitna glina kao katalizator. Snaga benzinskog motora veća je upotrebom pirolitičkog ulja dobivenog obradom PS, dok pirolitička ulja dobivena obradom PP, LDPE i HDPE imaju gotovo jednaku vrijednost u odnosu na komercijalna goriva. [42]

4.5 Postrojenja za obradu plastičnog otpada

Na području grada Bristola u Engleskoj nalazi se postrojenje za obradu otpadne plastike u gorivo u vlasništvu tvrtke Cynar koja ga je izgradila u suradnji s tvrtkom SITA/Suez Environment. Proces se sastoji od sustava za dobavu uskladištene otpadne plastike, cilindrične komore za pirolizu (termičku degradaciju materijala bez prisustva kisika koja se odvija pri temperaturi od 370 - 420 °C), pročišćavanja plinova, kondenzacije, destilacije tekuće faze - odvajanja komponenti dobivenog gorivog ulja te povrata sintetskog plina nazad u proces. Dnevni kapacitet kojeg postrojenje može obraditi iznosi 20 tona otpadne plastike, od kojih se dobije približno 19.000 litara pirolitičkog ulja. [43] [44]

Otpadna se plastika nakon pranja, sušenja i usitnjavanja preko sustava za rastapanje dozira direktno komoru za pirolizu gdje se najprije miješa i zagrijava kako bi se postigla jednaka temperatura rastopljene smjese. Sama piroliza započinje kada se postigne temperatura od najmanje 370 °C kada započinje isparavanje tekuće smjese. Neplastični materijal ostaje na dnu komore. Pare se pretvaraju u različite frakcije u destilacijskoj koloni i destilat se tada usmjerava u tank za pročišćavanje. Sintetski plin koji nije kondenziran, preko pročišćavača se vraća nazad u proces peći kojima se griju pirolitičke komore. Pročišćeni destilati dalje se usmjeravaju u spremnike gotovog proizvoda. [43]

Tvrtka Drava International d.o.o. iz Osijeka jedna je od najvećih tvrtki za reciklažu plastike i oporabu PET ambalaže. Materijali za preradu dolaze iz cijele Hrvatske, a dio materijala uvoze iz okolnih zemalja (Srbija, Bosna i Hercegovina) kako bi iskoristili ukupni kapacitet prerade. Tvrtka je unutar svog postrojenja postavila pogon kojim će otpadnu plastiku pretvarati u dizel katalitičkim postupkom depolimerizacije, uz dodavanje 20% biomase, vapna i katalizatora pri temperaturi od 230 – 240 °C. Za pogon koriste otpadnu plastiku koju ne mogu reciklirati. Od proizvedenog dizela, uz pomoć kogeneracijskog agregata proizvode električnu i toplinsku energiju. Proizvedenu energiju troše za vlastite potrebe, a jedan dio električne energije se prodaje Hrvatskoj elektroprivredi. Takvim postrojenje, smanjuje se količina otpada koja završava na odlagalištima,

uz to iskorištava se vrijedan materijal od kojeg se proizvodi energija te ima pozitivan utjecaj na okoliš. [45] [46]

4.6 Prijedlog za daljnja istraživanja

U svrhu poboljšanja postupaka obrade plastičnog otpada vakuumskom pirolizom potrebno provesti još niz znanstvenih eksperimenata. Na temelju provedene analize parametara koji su važni za proces vakuumske pirolize i analize već provedenih znanstvenih eksperimenata za korištenje procesa vakuumske pirolize za obradu plastičnog otpada, postavljeni su parametri vakuumske pirolize u cilju dodatnog istraživanja na vakumskoj peći u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta u Varaždinu.

Za obavljanje vakuumske pirolize koristila bi se vakuumska peć modela ST-1400CGV-II. Navedena vakuumska peć se koristi za laboratorijska ispitivanja te može dostignuti maksimalnu temperaturu u iznosu od 1400 °C uz mogućnost podešavanja stupnja zagrijavanja od 1 do 15 °C/min. Za zagrijavanje koristi se električna energija, a grijači elementi izrađene su silicijevog karbida. Temperatura unutar komore se mjeri pomoću senzora, a vakuumskom peći može se upravljati pomoću računalnog programa uz točnost od ± 1 °C. Hlađenje komore odvija se uz pomoć ventilatora. Peć je opremljena vakuumskom pumpom koja isisava zrak iz peći čime se uklanja zrak iz komore te se omogućuje obradu predmeta bez oksidacije površine i razgradnju postojećih oksida. Najveći vakuum koji pumpa može ostvariti iznosi -1000 kPa. Na vakuumskoj peći nalazi se ventil, gdje se upuhuje inertni plin, najčešće dušik, uz mogućnost očitavanja tlaka.

Laboratorijsko ispitivanje učinkovitost vakuumske pirolize provelo bi se na smjesi otpadne plastične ambalaže koja se sastoji od HDPE, LDPE, PP i PS plastike u masenom udjelu od 22%, 31%, 35% i 12%. Zbog nedostatka podataka, navedeni udio ne predstavlja zastupljenost određene vrste plastike koja se nalazi u otpadnoj plastičnoj ambalaži, već predstavlja udio zastupljenosti određene vrste plastike na tržištu. Navedene vrste plastike zadovoljavaju malo više od 55% od ukupne potražnje plastike na tržištu. [2] Učinkovitost vakuumske pirolize bila

bi promatrana s obzirom na trajanje završne temperature kojom se uzorak tretira. Prema tome razlikuje se uzorak otpadne plastične ambalaže koji se na završnoj temperaturi od 520 °C nalazio 1h (Mix-1h), 2h (Mix-2h) i 3h (Mix-3h), sve u svrhu dobivanja što veće količine pirolitičkog ulja sa što boljim svojstvima. Svaki uzorak bio bi zagrijavan stupnjem zagrijavanja od 10 °C/min, a potrebno vrijeme da uzorak od sobne temperature od 20°C dođe do maksimalne temperature od 520 °C iznosi 50 min.

Otpadna plastična ambalaža, koja bi se koristila u svrhu ispitivanja, treba biti prethodno oprana i ostavljena na sušenje 24 h. Nakon čega bi se svaka vrsta otpadna plastična ambalaža posebno odvojila te uz pomoć škara izrezala na komadiće maksimalne veličine 3x2 mm. Analitičkom vagom izvagale bi se svaka vrsta otpadne plastične ambalaže prema prethodno navedenom masenom udjelu te bi se dodala u lađicu. Ukupno bi se pripremilo devet uzoraka sa jednakim udjelima otpadne plastične ambalaže. Lađicu sa uzorkom ubacila bi se u vakuumsku peć te zagrijavala do 520 °C, stupnjem zagrijavanja od 10 °C/min. Unutar vakuumske peći potrebno je ostvariti vakuum od 10 kPa, a dušik kao inertan plin bi se ubrizgavao u peć u volumenu od 100 ml/min. Uzorak bi se na završnoj temperaturi od 520 °C nalazio 1h (Mix-1h). Pod istim uvjetima, osim trajanja završne temperature, potrebno je ponoviti ispitivanje za Mix-2h i Mix-3h.

5 ZAKLJUČAK

Količina plastike koja se stavlja na tržište svake godine se sve veća, što je uzrokovano njezinom širokom primjenom, jeftinom proizvodnjom i njezinom dugotrajnosti. Najveća potražnja za plastikom na području Europske unije je za potrebu ambalaže i većinom je jednokratne upotrebe te stoga brzo nakon proizvodnje ona postaje otpad. Kako se ne bi gubile vrijedne sirovine koje se nalaze u plastici i stvarao negativan utjecaj na okoliš, nju je potrebno reciklirati ili energetske oporabiti.

Postupkom vakuumske pirolize od otpadne plastične ambalaže se mogu se dobiti vrijedne sirovine; pirolitičko ulje i plinovi, koje imaju visoku ogrjevnu vrijednost te se mogu koristiti za proizvodnju električne i toplinske energije. Najvažniji parametri za postupak vakuumske pirolize su temperatura, vrijeme, stupanj zagrijavanja, tlak, veličina čestica, vrsta reaktora. Pri temperaturi oko 500 °C dobiva se najveća količina pirolitičkog ulja, a daljim povećanjem dolazi do povećanja proizvodnje plinova, količina čvrstog ostatka pri toj temperaturi je mala.

U cilju istraživanja učinkovitosti obrade plastične ambalaže postupkom vakuumske pirolize predviđeni su parametri pri kojima bi se mogao obraditi mješavina otpadne plastične ambalaže sastavljena od HDPE/LDPE/PP/PS u omjeru od 22/31/35/12%. Predviđeno je da se učinkovitost obrade vakuuskom pirolizom istraži s obzirom na trajanje završne temperature od 1h, 2h i 3h, pri čemu bi razlikovali uzorke Mix 1h, Mix 2h i Mix 3h. Uzroci bi se zagrijavali do temperature od 520 °C, stupnjem zagrijavanja od 10 °C/min, pri tlaku od 10 kPa te uvođenjem inertnog plina (dušika) u proces protokom od 100 ml/min.

Trenutno već postoje postrojenja koja različitim postupcima obrade plastičnog otpada proizvode sirovine koje se mogu koristiti za proizvodnju električne i toplinske energije te kao sirovina za ponovnu proizvodnju plastike. U svrhu korištenja vakuumske pirolize za obradu otpadne plastične ambalaže potrebno je niz laboratorijskih analiza, tehničku studiju i studiju izvodljivosti.

6 LITERATURA

1. Rujnić-Sokele, M. *Plastični otpad - globalni ekološki problem*. Polimeri. 2015. 36(1-2), pp. 34-37
2. *Plastics - the Facts 2018*. Plastics Europe AISBL. Weimmel; 2018.
3. Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 2009. 364, pp. 2115-2126
4. Miranda, R. F., Pakdel, H., Roy, C., Vasile, C. Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC II. Product Analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2001. 73, pp. 47-67
5. *Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013, 73/2017, 14./2019)*. Narodne novine. [22.07.2013.]
6. Kufirin, J., Milanović, Z., Dinko, S. *Priručnik za polaznike - Odgovorno gospodarenje otpadom*. Zagreb: Algebra d.o.o.; 2015.
7. Medven, Ž. *Gospodarenje otpadom na lokalnoj razini*. Zagreb: Regionalni centar zaštite okoliša za Srednju i Istočnu Europu; 2009.

8. Hrnjak-Muragić, Z. *Gospodarenje polimernim otpadom*. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2016.

9. *Odluka o donošenju plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017-2022. (NN 3/17)*. Narodne novine [20.08.2018.]

10. Fond za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost. *Posebne kategorije otpada - Ambalažni otpad*. Dostupno na: http://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/posebne_kategorije_otpada/ambalazni_otpad/. Datum pristupa: 01.09.2019.

11. *Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži (NN 88/2015, 78/2016, 116/17)*,. Narodne novine. [24.11.2017.]

12. Fonda za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost. *Odluka o cijeni preuzimanja otpadne ambalaže za obradu u 2019. godini*. Zagreb; 2019.

13. Komunalac. *Vrste plastike i kako se reciklira?*. Koprivnica: Komunalac gradsko komunalno poduzeće d.o.o.; 2019.

14. *Izješće o gospodarenju otpadnom ambalažom u Republici Hrvatskoj 2017. godini*. Zagreb: Ministarstvo zaštite okoliša i energetike; 2019.

15. Šola, I., Gusić, N., Lovrić, D. Gospodarenje otpadnim vrećicama. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*. 2014. 63(5-6), pp. 209-211
16. Ayers, M. *Effects on environment & work being done to combat effects*. Canyon: West Texas A&M University.
17. Dostupno na: <http://noplásticoceans.com/how-many-animals-die-from-plastic/>. Datum pristupa: 01.08.2019].
18. Alabi, O., Ologbonjaye, K., Awosolu, O., Alaladem, O. Public and Environmental Health Effects of Plastic Wastes Disposal: A Review. *Journal of Toxicology and Risk Assessment*. 2019. 2(5).
19. Conservancy, O. *The Problem with Plastics*. Dostupno na: <https://oceanconservancy.org/trash-free-seas/plastics-in-the-ocean/>. Datum pristupa: 02.08.2019.
20. Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F., Sainte-Rose, B., Aitken, J., Marthouse, R., Hajbane, S., Cunsolo, S., Schwarz, A., Leviveri, A., Noble, K., Debeljak, P., Maral, H., Brambini, R., Reisser, J., Schoeneich-Argent, R. *Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic*. Scientific Reports; 2018.

21. Dostupno na: <https://sciencex.com/news/2018-03-week-pacific-dump-larger-thought.html>. Datum pristupa: 02.08.2019.
22. Al-Salem, S. L. P., Baeyens, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 2009. 29, pp. 2625-2643
23. Grigore, M. E. Methods of Recycling Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling*. 2017. 2(24).
24. Majecen, B., Šaban, A., Pahljina, I. *Obrada muljeva postupkom termičke degradacije bez prisustva kisika – piroliza*. Vodice: 4th International Congress Mechanical Engineers' Days; 2015.
25. Li, H. *Applications of Lumping Kinetics Methodology to Plastic Waste Recovery via Pyrolysis*. Edinburgh: Heriot-Watt University; 2017.
26. Moya, D., Aldás, C., López, G., Kaparaju, P. Municipal solid waste as a valuable renewable energy resource: a worldwide opportunity of energy recovery by using Waste-To-Energy Technologies. *Energy Procedia*. 2017. 134, pp. 286-295
27. ScienceDirect. *Pyrolysis Reactor*. Dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/pyrolysis-reactor>. Datum pristupa: 04.08.2019.

28. Mwila-Chomba, E. *Pyrolysis of waste plastics into chemicals as an alternative to landfilling or incineration*. Faculty of Engineering at Stellenbosch University; 2018.
29. Min Ju, Y., Cheol Oh, K., Yol Lee, K., Hyun Kim, D. Performance Analysis of a Vacuum Pyrolysis System. *Journal of Biosystems Engineering*. 2018. 43(1), pp. 14-20
30. *The Vacuum Technology Book Volume II*. Asslar: Pfeiffer Vacuum GmbH; 2013.
31. Rabe, R., C. *A Model for the Vacuum Pyrolysis of Biomass*. Stellenbosch: University of Stellenbosch; 2005.
32. Ipsen. Vacuum Technology. Dostupno na: <https://www.ipsen.de/en/process-technology/vacuum-technology>. Datum pristupa: 05.08.2019.
33. Dostupno na: <https://www.schmetz.de/en/products/horizontal-high-temperature-vacuum-chamber-furnace.html>. Datum pristupa: 07.08.2019.
34. Faltis, K. *Vakuumske peći za toplinsku obradu*. Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.

35. Zieger, B. E. *Most uniform gas quenching process for distortion less heat treatment of large size components in vacuum furnaces with advanced hot zone and cooling-gas stream design*. Bremen: 5th International Conference on IDE Distortion Engineering; 2015.
36. SECO/WARWICK. Vacuum Heat Treatment Furnaces. Dostupno na: <https://www.secowarwick.com/en/products/vacuum-heat-treatment/>. Datum pristupa: 07.08.2019.
37. *Vacuum Furnaces The Buyers's Guide*. Caravaggio: TAV Vacuum Furnaces SPA; 2019.
38. Das P., Tiwari, P. The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel. *Waste Management*. 2018. 79, pp. 615-624
39. Chen, D., Lijie, Y., Wang, H., He, P. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*. 2015. 37, pp. 116-136
40. Czajczyńska, D., Nannou, T., Anguilano, L., Krzyżańska, R., Ghazal, H., Spencer, N., Jouhara, H. Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector. *Energy Procedia*. 2017. 123, pp. 387-394

41. Papuga, S., Gvero, P., Vukić, L. Uticaj temperature na pirolizu otpadne plastike u reaktoru sa fiksnim slojem. *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske*. 2014. 10(5).
42. Budsareechai, S., Hunt, A., Ngernyen, Y. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *RSC Advances*. 2019. 9, pp. 5844-5857
43. *Postrojenje za preradu otpadne plastike u gorivo*. Dostupno na: <https://blog.dnevnik.hr/plasticno-je-fantasticno/2012/04/1630509522/postrojenje-za-preradu-otpadne-plastike-u-gorivo.html>. Datum pristupa: 01.09.2019.
44. Process Industry Match. *Projet Focus - Cynar Plastics-to-Diesel*. Dostupno na: <https://www.processindustrymatch.com/materials-news/149-project-focus-cynar-plastics-to-diesel>. Datum pristupa: 01.09.2019.
45. Flauder, G. Iz odbačene plastike proizvodit će 20.000 litara dizela dnevno. Dostupno na: <https://www.tportal.hr/vijesti/clanak/iz-odbacene-plastike-proizvodit-ce-20-000-litara-dizela-dnevno-20130709>. Datum pristupa: 01.09.2019.
46. osijek031.com. *Osječka tvrtka prva u regiji proizvodi dizel iz PET ambalaže*. Dostupno na: http://www.osijek031.com/osijek.php?topic_id=45603. Datum pristupa: 01.09.2019.

7 POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1 Hijerarhija gospodarenja otpadom u RH [8]..... | 3 |
| Slika 2 Vrste plastike, njihove oznake i proizvodi [13] | 8 |
| Slika 3 Upotreba plastike prema njezinoj vrsti u 2017. godini [2] | 9 |
| Slika 4 Gospodarenje plastičnim otpadom od 2006. do 2016. godine unutar EU28 + NO/CH | 10 |
| Slika 5 Kretanje količine plastične ambalaže u razdoblju od 2012. do 2017. godine u Republici Hrvatskoj | 11 |
| Slika 6 Utjecaj otpadne plastike na morski svijet [17]..... | 12 |
| Slika 7 Hrpa otpadne plastike na Tihom oceanu [21]..... | 13 |
| Slika 8 Vakuumska horizontalna jednocomorna peć [33]..... | 20 |
| Slika 9 Utjecaj temperature na količinu produkata u postupku pirolize plastike [41] | 27 |
| Slika 10 Utjecaj katalizatora na količinu pirolitičkog ulja i njegovu vrijednost [42] | 30 |

8 POPIS TABLICA

Tablica 1 Cijene preuzimanja otpadne ambalaže za obradu u 2019. godini [12] 5

Tablica 2 Rezultati eksperimenta Miranda i sur. [4]..... 26

Tablica 3 Rezultati eksperimenta Budsareechai i sur. [42]..... 29