

Mogućnosti zbrinjavanja ostataka plastične ambalaže nakon obrade vakuumskom pirolizom

Ficko, Ivan

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:130:502477>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

IVAN FICKO

MOGUĆNOSTI ZBRINJAVANJA OSTATAKA PLASTIČNE AMBALAŽE NAKON
OBRADU VAKUUMSKOM PIROLIZOM

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

IVAN FICKO

MOGUĆNOSTI ZBRINJAVANJA OSTATAKA PLASTIČNE AMBALAŽE NAKON
OBRADU VAKUUMSKOM PIROLIZOM

DIPLOMSKI RAD

KANDIDAT:

MENTOR:

IVAN FICKO

Izv.prof.dr.sc. ALEKSANDRA ANIĆ VUČINIĆ

VARAŽDIN, 2019.

Sažetak

Upotreba plastike u svakodnevnom životu se povećala s 5 na 100 milijuna tona godišnje od pedesetih godina prošlog stoljeća zbog svoje lagane, ne korozivne prirode, trajnosti i niske cijene proizvodnje. Proizvodi od plastike uglavnom se sastoje od polietilena (PE), polistirena (PS), polipropilena (PP) i polivinil klorida (PVC). Od istih materijala proizvedena je i plastična ambalaža te upravo ona stvara velik dio otpada u prirodi, kojeg je potrebno što je efikasnije moguće zbrinuti. Navedena plastika uredno uzrokuje okolišni i operativni teret na odlagalištima. Uobičajene mehaničke metode recikliranja poput sortiranja, istiskivanja itd. mogu reciklažom obuhvatiti samo 15-20% sveukupnog plastičnog otpada. Klasično, kontrolirano spaljivanje plastične ambalaže rezultira povećim onečišćenjima vode i zraka. Piroliza kao takva dolazi kao tercijska tehnika recikliranja u kojoj se razgrađuju plastični polimeri u manje organske molekule u uvjetima bez kisika pri temperaturama većim od 400°C. Pirolizom se dobije pirolitičko ulje, plinovi i čađa. Prinos pirolize ovisi o nizu parametara kao što su temperatura, brzina zagrijavanja, sadržaj vlage, vrijeme zadržavanja, vrsta plastike koja se obrađuje itd. Iskorištava se do 80% mase tvari dobivene obradom vakuumskom pirolizom energetskom uporabom dobivenog ulja, plina i čađe.

Ključne riječi: plastična ambalaža, vakuumska piroliza, pirolitičko ulje, plin, čađa, kružno gospodarstvo

Sadržaj

1	UVOD	1
2	PLASTIČNA AMBALAŽA	2
2.1	Gospodarenje otpadnom ambalažom u RH.....	2
2.2	Oporaba plastične ambalaže u RH	5
2.3	Termička obrada plastične ambalaže	6
2.3.1	Spaljivanje	6
2.3.2	Piroliza	7
2.3.3	Rasplinjavanje.....	9
2.3.4	Termička i katalitička depolimerizacija.....	9
3	VAKUUMSKA PIROLIZA	10
3.1	Vakuumske peći	11
3.1.1	Karakteristike vakuuma	11
3.1.2	Zagrijavanje	12
3.1.3	Hlađenje	13
3.2	Prednosti i nedostaci vakuumskih peći	16
3.3	Tipovi vakuumskih peći.....	17
4	OSTATCI PLASTIČNE AMBALAŽE NAKON OBRADU VAKUUMSKOM PIROLIZOM.....	18
4.1	Vrste plastične ambalaže.....	18
4.2	Ostaci otpadne plastične ambalaže nakon obrade	20
4.2.1	Poznate termogravimetrijske analize	20
4.2.2	Prinosi proizvoda dobivenih obradom plastične ambalaže vakuumskom pirolizom.....	22
5	ANALIZE I MOGUĆNOSTI ZBRINJAVANJA OSTATAKA PLASTIČNE AMBALAŽE NAKON OBRADU VAKUUMSKOM PIROLIZOM	25
5.1	Analiza ulja dobivenog obradom plastične ambalaže vakuumskom pirolizom.....	25

5.1.1	Mogućnosti zbrinjavanja pirolitičkog ulja.....	28
5.2	Analiza čađe dobivene obradom otpadne plastične ambalaže vakuumskom pirolizom.....	30
5.2.1	Mogućnosti zbrinjavanja čađi nastalih u pirolitičkoj peći.....	31
5.3	Analiza plinova dobivenih obradom plastične ambalaže.....	31
5.3.1	Mogućnosti zbrinjavanja plinova nastalih u pirolitičkoj peći.....	35
6	ZAKLJUČAK.....	36
7	LITERATURA.....	38
8	Popis slika.....	46
9	Popis tablica.....	47

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

**Mogućnosti zbrinjavanja ostataka plastične ambalaže nakon obrade
vakuumskom pirolizom**

(naslov diplomskog rada)

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.

Ivan Ficko

(Ime i prezime)

(Vlastoručni potpis)

1 UVOD

Izvori energije poput ograničenih količina fosilnih goriva prisiljavaju čovječanstvo da se nađe alternativno gorivo koje je jeftinije i ekološki prihvatljivo. Također, velik je problem nastajanja plastičnog otpada i zbrinjavanja istog na odlagališta čime se zauzimaju enormni prostorni kapaciteti dok plastike kao takve, iz godine u godinu, imamo sve više. Štoviše, od pedesetih godina prošloga stoljeća količina proizvedene plastike raste 10% godišnje. Reciklaža je dobra metoda zbrinjavanja plastičnog otpada, ali nakon sekundarne ili tercijarne reciklaže, plastični otpad gubi svoja kvalitativna svojstva pa tako i ona nakraju završava na odlagalištima. Korištenje i proizvodnja tolike količine plastike opravdava njena mala težina, nekorozivna svojstva kao i jeftina proizvodnja. Međutim, velika potrošnja plastike i nizak prosječni vijek njenog trajanja izazivaju poteškoće navedenom odlaganju, a posebice stvara povećani teret na okoliš zbog svoje nerazgradive prirode. Plastika je rađena na bazi naftnih derivata pa se tako spaljivanjem ili izgaranjem njeni produkti mogu oporabiti u energetske svrhe. Spaljivanje otpada s druge strane opet stvara teret na okoliš, a posebice zrak. Kao alternativa navedenom, provode se istraživanja na obradi plastičnog otpada vakuumskom pirolizom. Vakuumska piroliza plastičnog otpada rezultira značajno manjim utjecajem na okoliš, nastaje puno manji udio otpada te se velik dio novonastalih produkata (ulje, plin, čađa) obradom plastične ambalaže procesima pirolitičke obrade može energetski oporabiti. Obrada plastične ambalaže vakuumskom pirolizom trenutno je u eksperimentalnoj fazi što podrazumijeva laboratorijske eksperimente i manje pilot projekte dok postrojenja za obradu plastike u industrijskim razmjerima navedenom tehnologijom trenutno ne postoji.

2 PLASTIČNA AMBALAŽA

Referirajući se na plastičnu ambalažu, u ovom slučaju, govorimo o polimernom otpadu. Polimeri su visokomolekulski spojevi koji nastaju procesima polimerizacije pri čemu se velik broj niskomolekulskih spojeva povezuje kovalentnim vezama [1].

U Republici Hrvatskoj, 2012. godine prije ulaska u EU i tokom pripremanja zakona za provođenje propisa iste, gospodarenjem plastičnog otpada bavilo se 260 tvrtki, 150 tvrtki gospodarilo je otpadnim vozilima te se u posao gospodarenja otpadom još ubrajalo 200-ak komunalnih tvrtki. Pri tome, velika količina polimernog otpada u EU završi na odlagališta dok se manji dio iskorištava materijalno i kemijski kao što se i energetski oporabljuje. Postotak sakupljenog polimernog otpada varira od države o države ovisno o razvijenosti sustava gospodarenja otpadom. Prema podacima iz 2012. u Europskoj Uniji je 2011. godine proizvedeno 58 milijuna tona plastike, a oko 25 milijuna tona završi u komunalnom otpadu pri čemu je od toga 62% ili 15,6 milijuna tona plastična ambalaža. Ukupno se 6,2 milijuna tona otpadne plastike reciklira, a gotovo 8,6 milijuna tona se energetski iskorištava, ali i dalje oko 40% plastike završi na odlagalištima [2].

2.1 Gospodarenje otpadnom ambalažom u RH

Po definiciji određenoj Zakonom o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13, 73/17, 14/19) otpad je svaka stvar ili predmet koju posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Otpadom se smatra svaki predmet i tvar čije su sakupljanje, prijevoz i obrada nužni u svrhu javnog interesa. Prema mjestu nastajanja otpad se dijeli na komunalni otpad, proizvodni otpad i posebne kategorije otpada, dok se prema svojstvima dijeli na opasni, neopasni i inertni otpad [3].

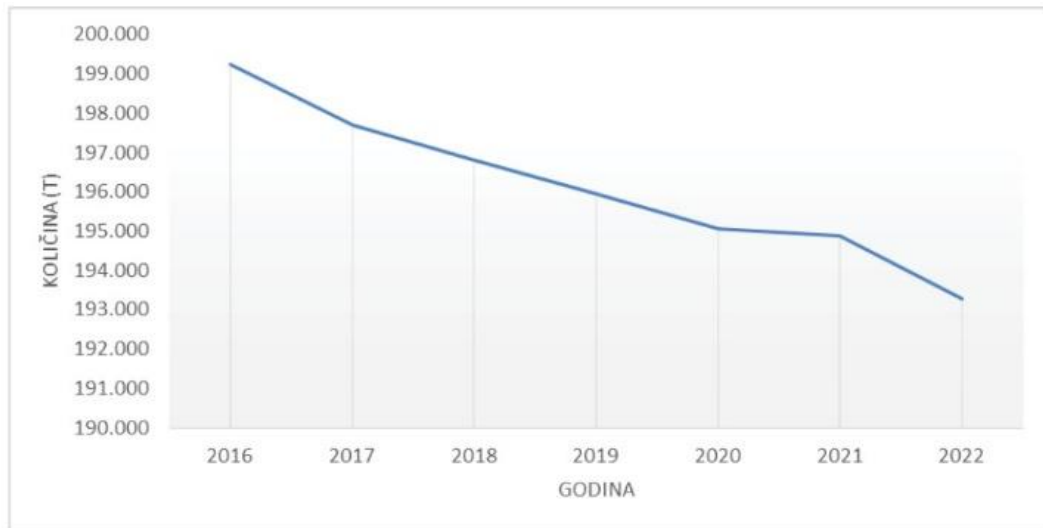
Trenutno stanje gospodarenja otpadnom ambalažom na razini RH je bazirano na korištenju subvencija FZOEU-a od strane privatnih tvrtki iz tog područja koje su tim novcem modernizirale postojeće i izgradile nove pogone za oporabu otpada. Međutim, bez obzira što su nova postrojenja izgrađena te što su povećani kapaciteti za oporabu ambalažnog otpada, pogotovo ambalaže od plastike, bit će potrebno unaprjeđenje postojeće tehnologije u smislu primjenjivosti tehnologije za obradu nekih vrsta ambalažnog otpada kao što su neke vrste višeslojne ambalaže. Što se tiče obrade ambalaže koja sadrži ostatke opasnih tvari ili je onečišćena opasnim tvarima, kapaciteti koje posjeduje RH nisu dostatni pa se ista ambalaža uglavnom izvozi [4].

Iako postoje pozitivni pomaci u gospodarenju otpadnom ambalažom uočena je potreba za unaprjeđenjem kompletnog sustava od mehanizma praćenja podataka o količini proizvedene otpadne ambalaže, podataka o učinkovitosti recikliranja, unaprjeđenjem sustava za određene materijale i uspostavljanjem sustava gospodarenja otpadnom ambalažom koja sadrži ostatke opasnih tvari ili je onečišćena opasnim tvarima. Sadašnji sustav gospodarenja otpadnom ambalažom ne obuhvaća sve vrste otpadne ambalaže u zadovoljavajućoj mjeri te se bazira najviše na PET ambalaži za pića [4].

Analizom raspoloživih podataka o ambalaži i otpadnoj ambalaži u razdoblju 2006. – 2013. godine dobiveni su rezultati koji pokazuju smanjenje količina otpadne ambalaže što je uglavnom bila posljedica utjecaja financijske krize na gospodarstvo. Manji porast zabilježen je u 2014. i 2015 [4].

Temeljem podataka o količini ambalaže koja je plasirana na tržište u razdoblju od uspostave sustava gospodarenja otpadnom ambalažom izrađena je procjena ukupnih količina proizvedene otpadne ambalaže za razdoblje provedbe Plana (Plan gospodarenja otpadom RH za razdoblje 2017.-2022. godine) [4].

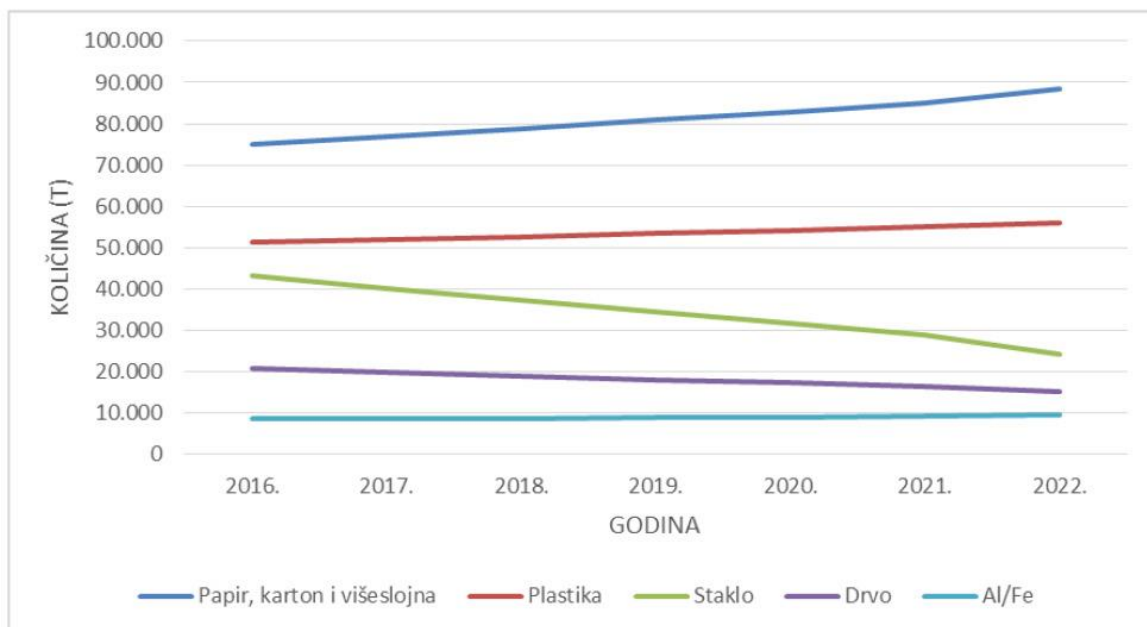
Procjena ukazuje daljnji trend smanjenja količina otpadne ambalaže s negativnom godišnjom stopom od 0,4% (Slika 1.).



Slika 1. Procjena ukupnih količina proizvedene otpadne ambalaže za 2016. – 2022. [4]

Shodno tome, procjenjuje se da će tijekom planskog razdoblja ukupne količine otpadne ambalaže iznositi između 193.000 i 200.000 tona [4].

Ovisno o vrsti ambalaže, navedeni negativni trend ukupne količine proizvedene ambalaže za planirano plansko razdoblje razlikuje se ovisno o vrsti ambalažnog materijala (Slika 2.).



Slika 2. Procjena količina proizvedene otpadne ambalaže po vrstama ambalažnog materijala za 2016. – 2022. [4]

S obzirom da je procjena o količini otpadne ambalaže rađena na temelju evidentiranih podataka od strane EU te usporedno gledajući podaci o količini nastale otpadne ambalaže evidentirane u RH je prikazala dvostruko veću količinu ambalaže stavljene na tržište no što je EU uzela u obzir prilikom prikupljanja podataka. Sukladno tome, za očekivati je da će količine otpadne ambalaže koje će nastajati u planskom razdoblju u RH biti veće od procijenjenih.

2.2 Oporaba plastične ambalaže u RH

Otpadna plastika kao takva može biti korisna sirovina. Brojne europske direktive o gospodarenju otpadom zabranjuju odlaganje plastične ambalaže potičući zemlje članice da u svoje zakonodavstvo postupno ugrađuju sve veću obvezu materijalne ili energetske uporabe plastičnog otpada. U Hrvatskoj tako godišnje nastaje oko 143.000 tona plastičnog otpada od čega se 15% oporabi. Oporaba plastike doprinosi smanjenju emisije stakleničkih plinova od 1.000 – 1.700 kg po toni materijalno oporabljenog čistog

otpadnog materijala, 600 – 800 kg po toni energetske oporabljenog miješanog plastičnog otpada. Za primjer, njemačke energane na otpad koriste miješani otpad čijoj toplinskoj vrijednosti plastični otpad pridonosi čak 40% [5].

Plastika je povoljan materijal za preradu, jer obrada istog iziskuje nisku potrošnju energije, a investicije u tvrtke nisu nužno velike [5]. Kada bi se plastika maksimalno iskoristavala u energetske svrhe, udio korištenja fosilnih goriva bi se postepeno smanjivao što bi pridonijelo usporavanju ili stagnaciji rasta prosječne temperature, drugim riječima, smanjenju emisije stakleničkih plinova.

2.3 Termička obrada plastične ambalaže

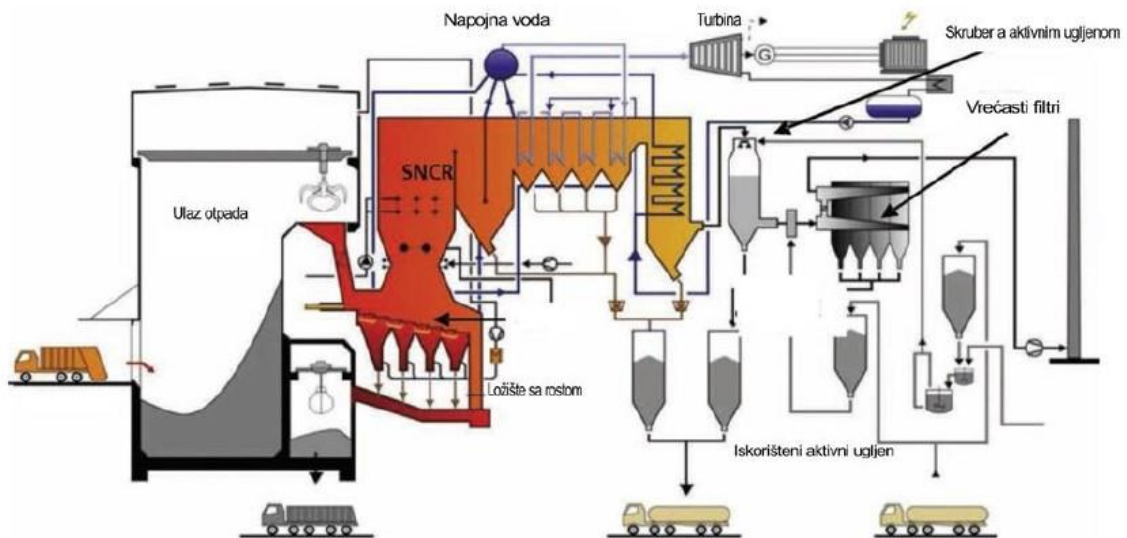
Pod termičku obradu spadaju svi postupci kojima se promjenom temperature otpada postiže promjena strukture i svojstva istog. Postoji više takvih postupaka:

- spaljivanje (izgaranje)
- piroliza (otplinjavanje)
- rasplinjavanje (sa i bez plazme)
- termička/katalitička depolimerizacija [6].

2.3.1 Spaljivanje

Tehnologija spaljivanja (Slika 3.) otpada predstavlja oksidaciju zapaljivih tvari sadržanih u otpadu. Slično kao kod izgaranja krutog goriva, kod spaljivanja krutog otpada postoje četiri faze procesa kojima mora biti prilagođena konstrukcija ložišta: sušenje, rasplinjavanje, izgaranje i dogorijevanje [6]. Organska se komponenta otpada prevodi u

krutu komponentu tj. pepeo, dimne plinove, dakle, plinovitu komponentu te energiju. Pepeo se uglavnom sastoji od anorganskih sastojaka otpada, a može se naći kao krutina u obliku grudica ili lebdećih čestica koje sadrže dimni plinovi. Prednosti spaljivanja otpada su smanjenje njegovog volumena, smanjenje reaktivnosti otpada i manji utjecaj na okoliš uspoređujući utjecaj istog otpada odloženog na odlagalištu bez obrade [7]. Međutim, nedostaci spaljivanja su smanjenje volumena otpada na samo 45 do 60%, nastaju toksični organski spojevi kao što su dioksini i furani, poliklorirani bifenil, klorirani benzen i dr., u slučaju velike vlažnosti potrebno je koristiti dodatno gorivo, a sama investicija u proces spaljivanja otpada je vrlo skupa [8].



Slika 3. Shema postrojenja za spaljivanje otpada [6]

2.3.2 Piroliza

Piroliza je termičko – kemijski proces razgradnje organskog sadržaja na povišenim temperaturama bez prisutnosti kisika. Podrazumijeva simultanu promjenu kemijskog

sastava kao i fizičkog stanja, a sam proces je ireverzibilan. Za vrijeme pirolitičkog procesa nastaje plin, kapljevina i kruti ostatak bogat ugljikom [6].

Glavne faze pirolize:

- Temperatura 100 do 150 °C - sušenje
- Temperatura 200 do 550 °C – destilacija i krekovanje
- Temperatura 600 do 700°C – uplinjavanje
- Temperatura 800 do 1200 °C – izgaranje [6].

Prilikom pirolitičkog procesa proizlazi plin koji sadrži vodik, metan, ugljični monoksid i ugljični dioksid [6].

Zahvaljujući rasponu temperatura pri kojima se odvija piroliza, razlikuju se tri varijante:

- Nisko-temperaturna do 500°C,
- Srednje-temperaturna od 500 do 800°C;
- Visoko-temperaturna, viša od 800°C [7].

Pri temperaturama od 550°C odvija se nisko-temperaturna piroliza, a kao nusprodukt iste nastaju ulje i katran. Kod srednje-temperaturne pirolize razvijaju se plinovi niske temperaturne moći uz malu količinu ulja i katrana dok kod visoke temperature od 800 do 1100°C se razvijaju plinovi visoke temperaturne moći [7].

Kako bi se provodila piroliza, potrebna je visoka temperatura koja se dovodi:

- Indirektnim zagrijavanjem metalnim ili vatroostalnim zidovima
- Direktnim odvojenim zagrijavanjem
- Izravno zagrijavanje električnom energijom [9].

2.3.3 Rasplinjavanje

Proces rasplinjavanja razvijen je na osnovi iskustva tijekom posljednja tri desetljeća. Rasplinjavanje uključuje djelomičnu oksidaciju što rezultira nastajanjem goriva. Navedeni proces može smanjiti masu otpada i do 70%. Smanjenje mase i volumena otpada i velik raspon temperatura, glavne su prednosti rasplinjavanja. Bioplin dobiven iz istog procesa bogat je energijom i dovoljno čist za proizvodnju energije u plinskoj turbini [9].

Ovisno o izvedbi reaktora za rasplinjavanje, kao i tipu i kvaliteti ulazne sirovine, količina i produkti koji izlaze iz samog procesa mogu biti različiti. Finalni proizvod se razlikuje po udjelu komponenti sintetskog plina čime se određuje njegova energetska vrijednost, postupci potrebni za njegovo pročišćavanje kao i kvaliteta krutog ostataka. Ukoliko se u procesu rasplinjavanja koristi plazma, tada postoje dva načina njene primjene: rasplinjavanje organske komponente ili se koristi za pročišćavanje nastalog plina nakon „klasičnog“ spaljivanja. Zaključno, primjenom plazme se eliminira nastajanje dioksina i furana koji nastaju spaljivanjem, a vrlo su štetni [6].

2.3.4 Termička i katalitička depolimerizacija

Termička depolimerizacija je proces kojim se cijepaju dugi lanci organskih spojeva na kraće, obično između 10 – 20 atoma ugljika. Pod djelovanjem tlaka i temperature, dugački polimerni lanci koji sadržavaju ugljik, vodik te kisik razgrađuju se na kratke sa maksimalno 20 ugljikovih atoma. Primjenom takve tehnologije na komunalnom otpadu, moguće je kao krajnji proizvod dobiti sintetičko dizel gorivo koje po svojim kemijskim i fizičkim svojstvima slični fosilnom dizelu [6].

Katalitička depolimerizacija se odvija na relativno nižim temperaturama te na približno atmosferskom tlaku. Zbog činjenice da se zbog prisustva katalizatora proces odvija ispod

400°C, ne dolazi do nastajanja ugljičnog dioksida, furana i dioksina. S ekonomskog aspekta kao i ekološkog, katalitička depolimerizacija je vidljivo dominantna kao mogući proces obrade otpada u cilju proizvodnje tekućeg goriva naspram termičke depolimerizacije [6].

3 VAKUUMSKA PIROLIZA

Vakuumska piroliza jest tehnika u organskoj sintezi pri čemu se provodi intenzivno i kratko grijanje molekula. Stoga, dva su ključna parametra navedenog procesa, temperatura i trajanje. Takva piroliza odvija se u uvjetima vakuuma kako bi se izbjegle nepotrebne kemijske reakcije, a i sigurnija je po okoliš. Bez obzira na navedeno, materijal koji se obrađuje vakuumskom pirolizom većinom je inertan [10]. Vakuumska piroliza je relativno nova tehnologija te se koristi za pretvaranje biomase i drugih vrsta otpada kao što su plastika i mulj u korisne proizvode. Vakuumska piroliza odvija se pri temperaturi između 300 i 800 °C što podrazumijeva obradu u uvjetima podtlaka pri čemu se u reaktoru kompleksni polimeri u organskoj tvari raspadaju u fragmente. Glavna karakteristika navedenog procesa je upravo niski tlak koji je odgovoran za kvalitetu izlaznog proizvoda iz vakuumske peći. Najviše se vakuumska piroliza koristi kod pretvorbe mulja u kompost te se iskorištava potencijal tog procesa prilikom termičke obrade plastike jer se smanjuje utjecaj dioksina i furana za razliku od običnog spaljivanja [11].

Piroliza se uglavnom provodi pri atmosferskom tlaku, međutim, kod vakuumske pirolize odvija se pri vrlo niskom tlaku koji iznosi otprilike 5 kPa. Kratko vrijeme zadržavanja organske pare u reaktoru, niske temperature raspadanja i smanjen intenzitet sekundarnih reakcija velike su prednosti vakuumske pirolize. Takav tip reaktora moguće je koristiti za različite vrste kućnog otpada, ali vakuumsku pirolizu je teško naći u praksi jer nema informacija o korištenju tog procesa u industrijskim razmjerima već je sve u istraživačkoj fazi [12].

3.1 Vakuumske peći

Vakuumska piroliza kao takva odvija se u vakuumskim pećima. U slijedećih nekoliko odlomaka nešto više o pećima takvih karakteristika.

3.1.1 Karakteristike vakuuma

U vakuumskim pećima vakuum se postiže raznim crpkama. Ovisno o potrebama, svaka peć može imati nekoliko vakuumskih crpki. U ovom slučaju vakuum služi kao zaštitna atmosfera u procesu toplinske obrade. Izbjegavanje obrade predmeta bez oksidacije površine i razgradnje postojećih oksida je razlog korištenja vakuuma. Zbog izbjegavanja oksidacije metalni ostaci ostaju metalno svijetli i nakon toplinske obrade. Iznos vakuuma koje mogu crpke ostvariti u vakuumskoj peći iznosi većinom od 10^{-3} do 10^{-5} bara, a moguće je postići i vakuum do 10^{-6} bara [13].

Vakuum možemo podijeliti u više skupina. Radna okolina vakuumske toplinske obrade [14]:

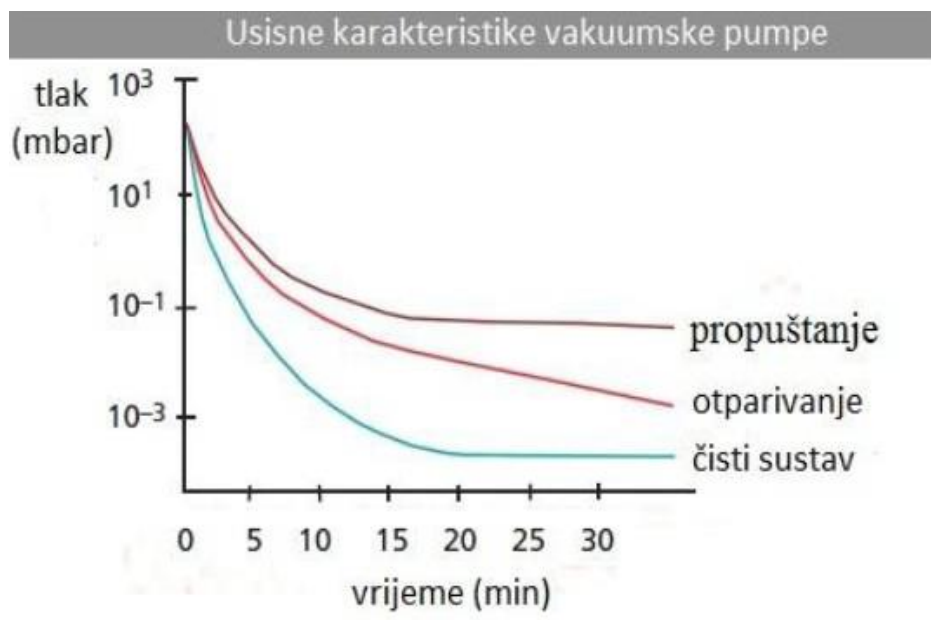
- Ispod jedne atmosfere (1 atm – 101.325 Pa),
- Niski vakuum (10^5 -102 Pa),
- Srednji vakuum (10^{-1} – 10^{-5} Pa),
- Ultra visoki vakuum

Uređaji kojima se postiže vakuum u peći:

- Mehanička rotacijska pumpa,

- Difuzijska pumpa
- Turbomolekularne pumpe
- Ionska pumpa
- Kriogenska pumpa
- Sublimacijske pumpe [13].

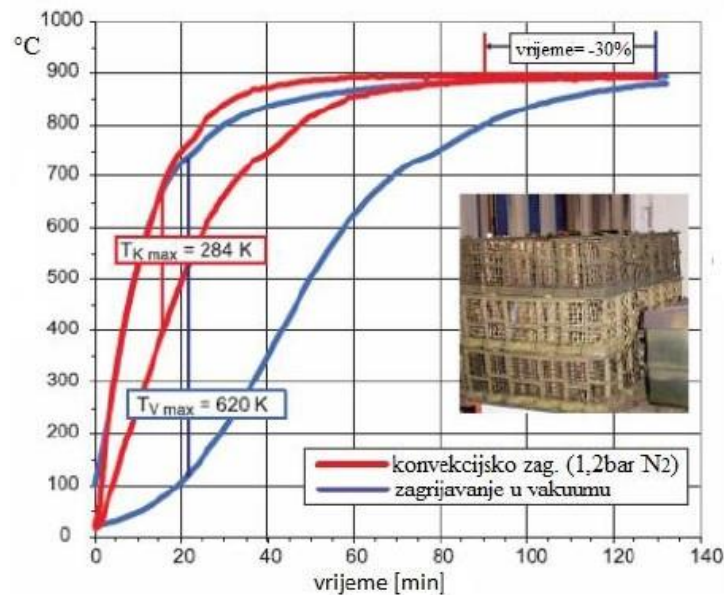
Na slici 4 su prikazane tri usisne karakteristike vakuumskih pumpi pri čemu krivulja smeđe boje prikazuje pad tlaka u vremenu pri pojavi propuštanja, krivulja crvene boje pad tlaka kod pojave selektivno otparivanja dok plava krivulja pokazuje sustav u kojem se ne javlja niti propuštanje niti selektivno otparivanje [13].



Slika 4. Usisne karakteristike vakuumske pumpe [13]

3.1.2 Zagrijavanje

Temperature koje se postižu u vakuumskim pećima prilikom ugrijavanja su od 1100°C do 1500°C. Najčešće, to je upravo homogenizacije koja se po definiciji dešava prilikom 1200 do 1350°C. Zagrijavanje se vrši zračenjem, dok isisavanjem zraka i ostalih plinova se sprječava zagrijavanje konvekcijom. Na slici 5 prikazana je usporedba krivulja ugrijavanja šarže u vakuumu u odnosu na konvekcijsko ugrijavanje. Konvekcijsko se ugrijavanje pojačava dodavanjem dušika u vakuumsku komoru [13].



Slika 5 Usporedna krivulja ugrijavanja šarže u vakuumu u odnosu na konvekcijsko ugrijavanje dodavanjem dušika u vakuumsku komoru [13]

3.1.3 Hlađenje

U vakuumskim pećima se hlađenje provodi pomoću struje stlačenog plina, ali postoje i izvede s posebnim komorama za ohlađivanje u ulju. Hlađenje se ostvaruje strujanjem plina oko uzorka. Brzina hlađenja je veća od hlađenja na mirnom zraku, ali sporija od hlađenja u ulju. Neki tipovi vakuumskih peći imaju posebnu komoru u kojoj se odvija hlađenje što dodatno ubrzava proces hlađenja [15].

Najčešće korišteni plinovi za ohlađivanje su argon, dušik, helij i u nekim slučajevima vodik. Fizikalne karakteristike tih plinova prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalna svojstva plinova vodika, helija, dušika i argona [15]

Fizikalna svojstva plinova vodika, helija, dušika i argona

Svojstva	vodik	helij	dušik	argon
<i>Gustoća (kg/m³)</i>	0,03	-0,601	4,207	6,008
<i>Specifična toplina (J/kgK)</i>	14450	5200	1050	520
<i>Toplinska vodljivost (x10⁴ W/mK)</i>	2256	1901	326	222
<i>Dinamička viskoznost (x10⁶ Ns/m²)</i>	10,6	24,4	21,6	28,2

Toplinska vodljivost, specifična toplina, gustoća i dinamički viskozitet utječu na koeficijent konvektivnog prijenosa topline. Prema priloženoj tablici najveću vrijednost koeficijenta konvektivnog prijenosa topline ima vodik, iza njega slijedi helij, pa dušik te na kraju argon.

Važni čimbenici vezani na intenzivnost hlađenja u plinu su:

- Vrsta plina (fizikalna svojstva)
- Brzina strujanja
- Tlak plina
- Vrsta strujanja (laminarno/turbulentano)

- Kut nastrujavanja [13].

Brzina hlađenja je sporija od brzine zagrijavanja, u nastavku su detaljnije objašnjeni načini hlađenja vakuumske peći.

Hlađenje obodno-radijalnim strujanjem plina visokog pritiska

Ovakav tip suvremenih sustava za hlađenje u plinu je pogodan za velike i masivne materijale. Kod šarži sa sitnim predmetima u središtu šarže nastaju zavjetrine što rezultira smanjenim ohlađivanjem. Također, postoji i hlađenje cikličkim promjenjivim obodno-radijalnim strujanjem plina.

Hlađenje ciklički promjenjivim strujanjem plina odozgo-odozdo horizontalno (lijevo-desno)

Ovim sustavom za hlađenje svakih 10 do 15 sekundi se mijenja smjer strujanja plina pod tlakom. Plin može strujati u vertikalnom smjeru ili može strujati u horizontalnom smjeru mijenjajući smjer s lijeva na desno i s desna na lijevo. Time se izbjegavaju deformacije kod letećih vitkih materijala koji bi nastali intenzivnim hlađenjem samo s jedne, npr. gornje strane.

Hlađenje u hladnoj komori

Postoje različiti faktori koji otežavaju povećanje intenziteta hlađenja kod vakuumskih peći. Jedan od otežavajućih faktora je visok toplinski kapacitet zagrijane komore koja se mora ohladiti zajedno sa šaržom. Drugi otežavajući faktor je da dio plina koji struji oko same šarže smanjuje efikasnost hlađenja. Također, otežavajući je faktor da se dijelovi malog presjeka ohlade brže no zidovi peći pa zračenje zidova na njih smanjuje efekt

hlađenja. Jedan od otežavajućih faktora je vezan za energiju motor-ventilatora koja se velikim dijelom pretvara u toplinu koju treba odvesti [7].

Prednosti hlađenja u hladnoj komori:

- Ohlađuje se samo šarža, a komora peći ostaje na istoj temperaturi. Time se smanjuje zagrijavanje rashladnog plina;
- Zidovi hladne komore su prislonjeni tijesno uz šaržu, tako da nema slobodnog prostora oko šarže i sav rashladni plin struji kroz nju;
- Zidovi komore su hladni pa se dijelovi šarže hlade ne samo konvekcijom plina koji kroz šaržu struji, već dodatno i zračenjem zagrijanih dijelova na hladne zidove komore [13].

3.2 Prednosti i nedostaci vakuumskih peći

Brojne su prednosti, ali brojni su i nedostaci vakuumskih peći u odnosu na druge tipove peći (električne, plamene peći itd.).

Prednosti vakuumskih peći:

- Termički obrađen predmet u vakuumskoj peći nije podložan procesu oksidacije jer je u komori za zagrijavanje vakuum što znači da nema čestica koji bi stvarale štetne spojeve. U procesu zagrijavanja, na temperaturi obrade, dolazi do razgradnje postojećih oksida;
- Značajno manje deformacije i promjene mjera u odnosu na ostale termičke obrade. Posljedica takvog načina rada peći je odgovarajuće šaržiranje i gašenja u struji šaržnog plina ili smjesi plinova;

- Mogućnosti izvođenja više postupaka u jednom ciklusu;
- Najhumaniji radni uvjeti;
- Obrada bez otpadnih tvari i onečišćenja okoline [13].

Gledajući nedostatke vakuumskih peći, definitivno se ističe njihova cijena. Vakuumska peć unutar komore za zagrijavanje mora ostvariti vakuum, stoga ima dodatne komponente kao što su vakuumske pumpe, uređaji za mjerenje razine vakuuma, uređaji za detekciju propuštanja, različiti ventili, ventilatori i posebni sustavi za hlađenje. Komora za zagrijavanje mora biti hermetički zatvorena i ne smije biti propuštanja pa je izrada vakuumske peći vrlo zahtjevan proces, što na kraju rezultira i visokom cijenom iste [7].

3.3 Tipovi vakuumskih peći

Postoji mnogo vrsta vakuumskih peći koje su specificirane prema zahtjevima korisnika, točnije, prema obliku i volumenu tvari/predmeta koji se obrađuje. Koristiti se mogu u različite svrhe koje uključuju kaljenje, žarenje, sintetiranje, nitriranje, cementiranje te sve ostale procedure kojima se površina obogaćuje određenim kemijskim elementima itd. [13].

Prema konstrukcijskoj izvedbi, vakuumske peći dijelmo na:

- Horizontalne jednokomorne peći
- Horizontalne višekomorne peći
- Vertikalne jamske peći
- Vertikalne peći sa spuštajućim dnom [7].

4 OSTATCI PLASTIČNE AMBALAŽE NAKON OBRADU VAKUUMSKOM PIROLIZOM

U narednim poglavljima pisat će više o načinima zbrinjavanja ostataka plastične ambalaže nakon obrade vakuumskom pirolizom, novim saznanjima i istraživanjima u navedenom području. Svi izneseni podaci su podaci iz eksperimentalnih faza, jer obrada plastične ambalaže kao takve vakuumskom pirolizom u industrijskim, tj. komercijalnim razmjerima nije provedena gledajući s aspekta novonastalih produkata prilikom spaljivanja i njihove uporabe s ciljem dovođenja ostataka spaljivanja na minimalni udio.

4.1 Vrste plastične ambalaže

Plastična ambalaža je dio naše svakodnevnice, u nju pakiramo gotovo sve. Od jela i pića do odjeće koja sadrži često velik udio plastičnih materijala. U većini slučajeva na svim plastičnim bocama ili sličnim proizvodima postoji trouglasta oznaka sa brojem u sredini koji zapravo karakterizira koliko je ta plastika opasna.

Tako postoji generalna podjela plastike odnosno plastične ambalaže (Slika 6):

- 1) **HDP (HDPE)** – *Polietilen velike gustoće* – boce za mlijeko ili sokove, može se reciklirati. Navedena plastika je sigurna za uporabu jer postoji vrlo mala vjerojatnost da će ista ispuštiti štetne kemikalije u vodu.
- 2) **PET (PETE)** – *Polietilen tereftalat* – boce za vodu i sokove, deterdžente, može se reciklirati. Zbog ispuštanja teških metala i kemijskih susptanci koje ometaju rad hormona, boce koje sadrže BPA (Bisfenol A) namjenjene su za jednokratnu uporabu.
- 3) **PVC (3V)** – *Polivinil klorid* – plastični podovi, posude za cvijeće, kreditne kartice, zavjese za tuš. Ispušta dvije otrovne kemikalije koje ometaju

djelovanje hormona u ljudskom tijelu, međutim, još uvijek je najčešće upotrebljavana plastika za boce.

- 4) **LDPE** – *Polietilen niske gustoće* – omoti za CD, plastične vrećice za kupovinu ili spremanje hrane. Ne ispušta kemikalije u vodu.
- 5) **PP** – *Polipropilen* – plastični čepovi, slamke, kutije za spremanje hrane, najčešće se ne reciklira. Spada u plastike koje ne štete našem zdravlju. Od takve se plastike proizvode čašice za jogurt i boce u koje se pakiraju sirupi.
- 6) **PS** – *Polistiren* – plastične čaše za kavu. Ispušta u vodu kancerogenu supstancu stiren. Najčešće se koristi u čašicama za kavu za jednokratnu upotrebu ili u ambalaži brze hrane.
- 7) **PC** (ili bez oznake) – predstavlja mješavinu nekoliko vrsta plastike – najnezdravija plastika za pakiranje prehrambenih proizvoda. Izlučuje BPA koji se povezuje s povećanjem rizika od srčanih oboljenja, šećerne bolesti i abnormalnosti enzima jetre. Često se koristi u bočicama za bebe, sportskim bocama i posudama za spremanje hrane. EU ne dopušta prisutnost takve plastike odnosno Bifenola A u dječjim bočicama jer spada u hormonske disruptore dok je Kanada u potpunosti zabranila korištenje takove plastike [16].



Slika 6. Podjela plastične ambalaže u kategorije [17]

4.2 Ostaci otpadne plastične ambalaže nakon obrade

Plastični se otpad općenito može ponovno upotrijebiti ili reciklirati za sekundarne primjene sve do kad se prikuplja zasebno. Međutim, nakon sekundarnog i/ili tercijarnog recikliranja plastike dolazi do degradacije kvalitete te se kao takva počinje smatrati otpadom. Shodno tome, navedena plastika završni na odlagalištu. Također, velik dio miješanog plastičnog otpada dolazi na odlagalište pri čemu takav otpad nema nikakve koristi, ali ima izuzetno dobar energetska potencijal jer su ti plastični materijali proizvedeni od naftnih derivata [18]. U procesu spaljivanja plastične ambalaže vakuumskom pirolizom dolazi do zagrijavanja uzoraka pri čemu se tijekom istog otpadni polimer razgrađuje. Isto rezultira raspadanjem dugih polimernih lanaca na kraće ili ponekad na primarne monomere. Pošto je plastična ambalaža primarno sastavljena od petrokemijskih proizvoda poput ugljikovodika, dobiveni ostaci nakon obrade pirolizom su shodno tome sličnog sastava [19].

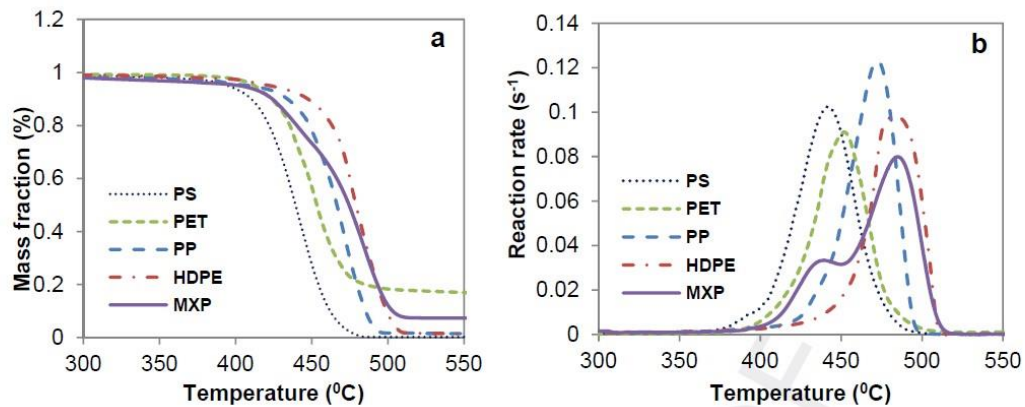
Brzina grijanja i temperatura procesa ključni su elementi u procesu pirolize. Visoke temperature i velika brzina raspada plastike rezultira brzim raspadanjem plastike u ugljikovodike male molekulske mase koji su većinom plinoviti dok uz umjerenu temperaturu i manju brzinu raspada daju visok udio tekućine, točnije pirolitičkog ulja [20]. Drugi kritični čimbenik tijekom pirolize je vrijeme zadržavanja tvari u reaktoru na niskom do umjerenim temperaturama jer je ono važno za iskorištavanje plinovitih proizvoda, točnije, vrijeme zadržavanja kod visokih temperatura je zanemarivo jer tada ne nastaje tolik udio plinovitih proizvoda [21].

4.2.1 Poznate termogravimetrijske analize

Kao što je navedeno u prijašnjim odlomcima ovog rada, pirolitička obrada plastične ambalaže je u fazi istraživanja tako da valja uzeti u obzir da su naredni rezultati istraživanja bazirani na laboratorijskim istraživanjima, točnije na rezultatima umanjenih

(laboratorijskih) verzija različitih sustava za obradu plastične ambalaže vakuumskom pirolizom.

Na slici 7a prikazan je odnos gubitka mase miješanog plastičnog otpada s različitim brzinama grijanja, dok slika 7b pokazuje učinak brzine zagrijavanja na brzinu reakcije.



Slika 7. Termogravimetrijska analiza pojedinih vrsta otpadne plastične ambalaže pri stupnju zagrijavanja od 10°C/min; a) odnos gubitka mase, krute frakcije i temperature; b) odnos brzine reakcije i temperature [22].

Povećanje brzine zagrijavanja povećalo je temperaturu i raspon razgradnje plastične ambalaže. Ispitivanjima navedenog područja bilo je očito da porast topline smanjuje vrijeme razgradnje što rezultira manjim udjelom ostataka u peći [21].

Zaključno, redoslijed razgradnje za pojedinačni plastični otpad slijedi:

$$PS < PET < PP < LDPE \leq HDPE \text{ [23].}$$

Kako PS i PP su se većinom degradirale u temperaturnom rasponu od 380 - 440°C [20], ostatak spaljivanih komponenti najbolju degradaciju pokazuje u rasponu od 440°C - 550°C [24]. Maksimalna razgradnja PS-a i PET-a postiže se pri temperaturi od 445°C i 452°C. Također, utvrđena je maksimalna stopa razgradnje PP i HDPE na 474°C i 485°C. Tijekom miješane plastične degradacije prisutnost PS i PE otpadne ambalaže ubrzava razgradnju dok kombinacija PS i PET-a smanjuje temperaturu razgradnje. Kombinacija

obrade PS i PET ambalaže uzrokuje raniju razgradnju u kombiniranom stupnju na temperaturi od 438°C tijekom pirolize miješanog plastičnog otpada. Međutim, prisutnost PP u kombinaciji s HDPE ambalažom odgađa temperaturnu razgradnju PP ambalaže [25], dok interakcija PET-a s PP također odgađa razgradnju koja je rezultat kombiniranog vrha na 485°C kao rezultat kombinirane degradacije HDPE i PP što se može vidjeti na slici 7 na grafu ljubičaste boje.

Prisutnost različite plastike u miješanim oblicima pozitivno je i negativno utjecala na razgradnju istih iako je primijećeno da je nastao malen udio ostataka nakon pirolize koja je bila provođenja zbog prisutnosti PET-a [23]. Također, ostaci su nastali i zbog nečistoća kao što su oksidi koji se koriste kao pigment za bojenje, aditivi ili plastifikatori za povećanje čvrstoće i trajnosti plastike [26].

4.2.2 Prinosi proizvoda dobivenih obradom plastične ambalaže vakuumskom pirolizom

Temperatura reakcije od 500°C je u nekim istraživanjima prikazana kao optimalna temperatura za proizvodnju visoko kvalitetnog ulja niske gustoće koje gotovo da i nema ostataka voska, međutim, nekoliko istraživača dobilo je suprotne rezultate pri čemu je dobivena velika količina voska na istoj temperaturi s uljem visoke gustoće [21], [23], [26].

Niske stope zagrijavanja koje su rezultat spore pirolize (10°C/min i 20°C/min) rezultirale su stvaranjem ulja s niskim udjelom ili bez ikakvih tragova voska zbog velikog vremena zadržavanja hlapljivih tvari u zoni grijanja kako bi se dobili ugljikovodici niskog raspona. Disocijacija pod niskim brzinama prvotno je uzrokovana slučajnim cijepanjem što rezultira disocijacijom veze ugljik – ugljik što zahtijeva manje energije disocijacije stvarajući malih polimernih lanaca. Pri niskoj temperaturi i brzini grijanja, disocijacija uglavnom uzrokuje stvaranje alifatskih olefina i parafina [27].

U tablici 2 prikazana je usporedba proizvoda dobivenih s različitim brzinama grijanja u izotermnom i adijabatskom stanju. Pri nižim stopama grijanja, spora razgradnja omogućuje hlapljivim sastojcima da ostanu duže u zoni grijanja naspram zone sa stopom grijanja od 20°C. Navedena je pojava rezultirala daljnjim pucanjem ili preoblikovanjem ugljikovodika čime su nastali ugljikovodici niskog raspona stvarajući pirolitičko ulje niske gustoće. Povećana brzina grijanja smanjila je vrijeme zadržavanja hlapljivih tvari u reaktoru stvarajući ugljikovodična ulja s povećanom gustoćom ili ponekad česticama voska nastalog za vrijeme razgradnje [22]. Slična zapažanja uočena su i kod još nekih autora [20], [21], [23], [28].

Tablica 2. Usporedba prinosa proizvoda komunalnog plastičnog otpada pri 500°C uz različite brzine i uvjete zagrijavanja [22].

<i>Uvjeti zagrijavanja</i>	<i>Brzina zagrijavanja</i>	<i>Ulje (Masa %)</i>	<i>Čvrste čestice/čađa (Masa %)</i>	<i>Plin (Razlika u masi %)</i>	<i>Gustoća (Kg/m³)</i>
<i>Adijabatski</i>	10 °C/min	75,8 ± 0.8	10 ± 1,2	14,2 ± 2	0,720
<i>Adijabatski</i>	20 °C/min	82 ± 1.2	8,5 ± 1,1	10,5 ± 1.8	0,743
<i>Izotermalni</i>	20 °C/min	0,7 ± 1	2 ± 1	91 ± 1	-

Iz tablice 2. može se vidjeti da se formacije ulja maksimiziraju u adijabatskom procesu razgradnje, dok su proizvodi plinske faze dominantni u brzom izotermalnoj pirolizi. Pri većoj brzini i temperaturi grijanja reakcija pirolize poput ciklizacije, aromatizacije i polikondenzacije uzrokuju stvaranje kratkolančanih ugljikovodika konverzijom nestabilnih molekula u cikličke alkene i alkane. Skladno tome, na duljinu lanaca značajno utječe vrijeme reakcije i vrijeme zadržavanja [29]. Učinak brzine grijanja na adijabatsko grijanje jasno se može vidjeti iz gore priložene tablice gdje pokazuje nisku konverziju proizvoda u uljnoj fazi pri niskoj brzini grijanja, dok su visoke stope zagrijavanja imale

malu količinu produkta u plinskoj fazi. Tijekom adijabatskog procesa, sporije zagrijavanje (10 °C/min) je razgradilo plastični otpad u manje ugljikovodične lance, dok je dulje vrijeme zadržavanja hlapljivih tvari u reaktoru isto razgradilo na još niže lance ugljikovodika. Tim načinom nastalo je više plinske faze no uljne. Kod viših brzina zagrijavanja (20 °C/min) ugljikovodici nižih lanaca nastali pucanjem imaju manje mogućnosti za daljnje pucanje, tj. razgradnju zbog manjeg vremena zadržavanja hlapljivih tvari u reaktoru. Navedeno je pridonijelo stvaranju manje plinovitih proizvoda s ugljikovodicima viših lanaca i povećanju prinosa ulja. Novonastalo pirolitičko ulje ima vrlo mali udio parafina što rezultira stvaranjem voska u uljnoj fazi. Određene plastične komponente proizvele su veliku količinu ulja u slučaju PE (HDPE i LDPE), PP i PS, dok je vrlo mala količina dobivena u slučaju PET plastične ambalaže [23].

Također, miješana plastična ambalaža iz komunalnog otpada daje znatno manju količinu ulja u odnosu na gore priložene informacije iako je simulirani otpad s djevičanskom plastikom (djevičanska plastika – plastika koja je izravan produkt sirovina za naftu; radi se od prirodnog plina ili sirove nafte koja se nikad prije nije koristila ili obrađivala) dao veće prinose uljnih produkata, tj. nafte [23], [28].

Iz tablice 2. se može zaključiti da se kod izotermalnog postupka stvara manje ostataka i to otprilike 2% u usporedbi s adijabatskim postupkom gdje se stvara veća količina ostataka u rasponu od 8 - 10%. Brzo zagrijavanje u izotermalnom procesu prouzrokuje da ostatak čađe/ugljika dalje reagira s novonastalim hlapljivim tvarima pri čemu stvaraju sekundarne produkte dok se u adijabatskim uvjetima ta sekundarna reakcija hlapljivih tvari, ugljika i čađe ne događa [22].

5 ANALIZE I MOGUĆNOSTI ZBRINJAVANJA OSTATAKA PLASTIČNE AMBALAŽE NAKON OBRADU VAKUUMSKOM PIROLIZOM

5.1 Analiza ulja dobivenog obradom plastične ambalaže vakuumskom pirolizom

U tablici 3 prikazane su fizikalne karakteristike ulja dobivenog na 500°C tijekom adijabatskog zagrijavanja brzinom od 10°C/min i 20°C/min. Prilikom istraživanja uočeno je da dobiveno ulje ima slična svojstva kao i konvencionalna goriva poput benzina i dizela. Spori stupanj zagrijavanja i veće vrijeme zadržavanja rezultiralo je većom količinom kratolančanih ugljikovodika što prouzrokuje manju gustoću i viskoznost novonastale nafte. Navedeno istraživanje pokazalo je da visoko vrijeme zadržavanja hlapljivih tvari u zoni grijanja uzrokovalo stvaranje ravnolančanih ugljikovodika u razgranate ugljikovodike koji sadrže isti broj ugljika. Također, procijenjeno je da se pretvaranje ravnolančanih ugljikovodika u aromatične tvari poboljšava pri nižoj brzini zagrijavanja uzrokujući tako veći sadržaj aromatika [22]. Kumar i Singh [30] analizirali su dobivena svojstva ulja iz pirolize HDPE i opazili su veću gustoću od 0,783 g/cm³ dok je uočena niska viskoznost od 1,63 cSt (engl. cSt-centistoks – mjerna jedinica za kinetičku viskoznost).

Tablica 3. Fizičke karakteristike pirolitičkog ulja dobivenog vakuumskom pirolizom u adijabatskim uvjetima

	<i>Pirolitičko ulje</i>		<i>Dizel</i>	<i>Benzin</i>
	10 °C/min	20 °C/min		
<i>Gustoća kod 15°C (kg/l)</i>	0,720	0,743	0,82 – 0,85	0,72 – 0,78
<i>Kinematička viskoznost kod 40°C</i>	3,2	3,5	2 – 5,5	2 – 5,5
<i>Točka plamišta (°C)</i>	42	47	53 – 80	-43
<i>Točka paljenja (°C)</i>	48	53	/	/
<i>Točka izlijevanja (°C)</i>	-9	-4	-40 do -1	-40
<i>GCV (Masena spektrometrija) (MJ/kg)</i>	42,3	41,1	42 – 45	42 – 46
<i>Aromatski udio (%)</i>	38	29	11 – 15	35 – 40

U tablici 4 dan je prikaz fizičkih karakteristika pirolitičkog ulja nastalog iz raznih vrsta plastičnih ambalaža na temelju brojnih istraživanja različitih autora, čime je tablica reprezentativan primjer ponašanja određene vrste plastične ambalaže u pirolitičkoj peći. Kao što je navedeno u prijašnjem dijelu rada, ovi podatci su dobiveni iz eksperimentalne (laboratorijske) faze.

Tablica 4. Fizikalna svojstva pirolitičkog ulja proizvedenog iz različitih vrsta plastične ambalaže na temelju istraživanja više autora [31]

<i>Parametri</i>	<i>Mjerna jedinica</i>	<i>Pirolitičko ulje usporedno konvencionalnim dizelom</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Autori i reference</i>
<i>Gustoća</i>	g/cm ³	Pirolitičko ulje;		
		HDPE	0,790	Kumar i sur. [32]
		LDPE	0,7787	Panda i sur [33]
		PE vrećica	0,8544	Syamsiro i sur. [34]
		Otpadna plastika	0,8355	Mani i sur. [35]
		Konvencionalni dizel	0,815 - 0,870	Syamsiro i sur. [34]
<i>Viskoznost</i>	mm ² /s	Pirolitičko ulje;		
		HDPE	2,1	Kumar i sur. [32]
		LDPE	1,739	Syamsiro i sur. [34]
		PE vrećica	1,89	Panda i sur. [33]
		Otpadna plastika	2,52	Mani i sur. [35]
		Konvencionalni dizel	2,0 – 5,0	Syamsiro i sur. [34]
<i>Kinematička viskoznost</i>	cSt	Pirolitičko ulje;		
		PP	2,27	Panda i Singh [36]
		HDPE	1,63	Kumar i Singh [30]
		PS	1,10	Murata i sur. [37]
		Konvencionalni dizel	2,0 – 5,0	Syamsiro i sur. [34]
<i>HHV (Higher heating values) -više vrijednosti grijanja</i>	MJ/kg	Pirolitičko ulje;		
		Miješana plastika	44,40	Kim i sur. [38]
		HDPE	45,86	Sharma i sur. [39]
		Gume	43,22	Wongkhorsub i Chindaprasert [40]
		LDPE	38 – 39	Panda i sur. [33]
		Miješana plastika	40 – 40,5	Mani i sur. [35]
		PE vrećice	41,45	Syamsiro i sur. [34]
		Konvencionalni dizel	46,67	Syamsiro i sur. [34]

<i>Točka izlijevanja</i>	°C	Pirolitičko ulje;		
		PP	< - 45	Panda i Singh [36]
		HDPE	-15	Kumar i Singh [30]
		PP	-9	Ahmad i sur. [25]
		PS	-67	Pinto i sur. [41]
		Konvencionalni dizel	6	Ahmad i sur. [25]
<i>Točka plamišta</i>	°C	Pirolitičko ulje;		
		PVC	40	Pinto i sur. [41]
		HDPE	48	Ahmad i sur. [25]
		LDPE	41	Desai i sur. [42]
		PP	30	Ahmad i sur. [25]
		PS	26,1	Blazso [43]
		Konvencionalni dizel	52	Ahmad i sur. [25]
<i>Raspon vrenja</i>	°C	Pirolitičko ulje;		
		HDPE	82 – 352	Kumar i Singh [30]
		PP	68 – 346	Panda i Singh [36]
		Konvencionalni dizel	150 – 390	Boundy i sur.[44]

5.1.1 Mogućnosti zbrinjavanja pirolitičkog ulja

Tekuće se ulje dobiveno obradom plastične ambalaže vakuumskom pirolizom može upotrijebiti kao alternativni izvor energije [45]. Obradom plastične ambalaže pirolizom, 78 – 84% mase se pretvara u tekuće ulje. Štoviše, teoretski rečeno energija potrebna za pretvaranje 1kg PE plastike u tekuće ulje i ostale proizvode iznosi 1.047 MJ/kg dok pirolitičko ulje ima slična svojstva u usporedbi s konvencionalnim dizelom (Tablica 4.) [46], [47]. Provedene su brojne studije za primjenu tekućeg pirolitičkog ulja kao goriva za transport [48]–[50].

Novonastalo pirolitičko ulje također je korišteno pomiješano sa dizelom u omjeru od 10%, 20%, 30% i 40% [48]–[52]. Brojne studije bazirale su se na promatranju

performansa dizelskog motora čije gorivo je nastajalo miješanjem pirolitičkog ulja i običnog, konvencionalnog dizela. U radu [50] znanstvenici su izvijestili da je omjerom pirolitičkog ulja i dizela u omjeru od 20% / 80% (pirolitičko ulje/dizel) došlo do smanjenja performansi dizelskog motora za 13% pri 2450 obrtaja/min, dok je kod 3500 obrtaja/min gubitak performansi bio 17%. Nileskumar i suradnici u [49] su izvijestili da se performanse motora nisu mijenjale do omjera miješanja pirolitičkog ulja i konvencionalnog dizelskog goriva od 20% do 80%. Međutim, zaključili su da potrošnja goriva opada kako se odnos pirolitičkog ulja povećava. S druge strane, Cleetus i suradnici su u [53] izvijestili da je potrošnja istog goriva povećana zbog niske kalorijske vrijednosti tekućeg pirolitičkog ulja u odnosu na konvencionalni dizel. Ispitivan je učinak opterećenja na srednji efektivni tlak kočenja (BMEP – ukazuje na valjanost procesa i ostvarene gubitke u motoru te se kreće u rasponu od 18 – 22 bar) tijekom rada s različitim omjerima miješanja. Pri malim opterećenjima nije bilo značajne razlike u BMEP-u, ali pri većim opterećenjima došlo je do porasta vršnog tlaka s povećanjem omjera miješanja [48], [49].

Emisije NO_x, CO i CO₂ analizirane su kod različitih omjera miješanja ulja i dizela kod različitih istraživača. Porast u omjerima miješanja povećao je emisije ispušnih plinova pri čemu je u mješavini pirolitičko ulje imalo udio od 30% i 50% [49]. Prilikom testiranja mješavine emisije ispušnih plinova emitirale su 0,26 g/km, 0,40 g/km, 0,52 g/km i 0,69 g/km za NO_x spojeve i to prilikom niskog i potpunog opterećenja rada motora kod 20% udjela pirolitičkog ulja u mješavini. Zaključno, konvencionalni dizel je pri niskom opterećenju prouzročio 0,26 – 0,41 g/km, a kod potpunog opterećenja 0,51 – 0,71 g/km što govori da do omjera pirolitičkog ulja do 20% u mješavini, značajne promjene nema [49]. Međutim, kod istih testiranja, emisije CO su povećane s navedenom smjesom zbog nepotpunog izgaranja [52].

5.2 Analiza čađe dobivene obradom otpadne plastične ambalaže vakuumskom pirolizom

Čađa je negorljiva sirovina koja je nusprodukt pirolize koji ostane u reaktoru. Nastaje u vrlo malim količinama npr. na 1 kg sirovine koja se obrađuje vakuumskom pirolizom, na čađu spadne tek 1,1 – 3% mase [46], [47]. Povećanje temperature smanjuje količinu proizvedene čađi, a analize pokazuju da novonastala čađa sadrži hlapljive tvari, fiksni ugljik, pepeo itd. (Tablica 5.) [46].

Tablica 5. Elementarna i neposredna analiza čađi dobivene vakuumskom pirolizom [31]

<i>Sirovina</i>	<i>Temp. pirolize (°C)</i>	<i>Vlažna komp.</i>	<i>Hlapljiva tvar</i>	<i>Fiks. ugljik</i>	<i>Pepeo</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>Cl</i>	<i>HHV (MJ/kg)</i>	<i>Autori</i>
<i>PS</i>	450	0,91	37,44	57,28	4,37	91,14	4,09	0,09	/	36,29	[54]
<i>HDPE</i>	450	3,09	19,14	57,99	19,78	65,88	2,01	1,50	/	23,04	[54]
<i>Miješana plastika</i>	440	0,7	/	/	/	23,0	2,2	/	0,4	9,4	[55]
<i>Ambalažni otpad</i>	440	/	/	/	/	60,9	10,2	0,2	0,2	41,5	[56]
<i>PE vrećica</i>	450	1,12	35,29	14,13	49,47	/	/	/	/	19,80	[34]

Čađa proizvedena od HDPE plastike sadrži 51,40% hlapljivih tvari, 46,03% fiksnog ugljika, 2,41% vlažnog sadržaja i malu količinu pepela [57]. Štoviše, čađa proizvedena od HDPE i PS plastike ima vrijednost HHV-a jednaku 23,04 i 36,29 MJ/kg što je dosta visoka vrijednost grijanja. Ta vrijednost dokazuje da čađ, tj. ugalj koji nastaje ima potencijala da se koristi kao izvor energije [54].

5.2.1 Mogućnosti zbrinjavanja čađi nastalih u pirolitičkoj peći

Jamradloedluk i Lertsatitthankorn su dobili čađu dobivenu od spaljivanja HDPE plastike u prah te iz tog praha proizveli brikete. Jedan kilogram tih briketa koristili su za grijanje vode, od sobne temperature do temperature ključanja i to im je uspjelo u roku od 13 minuta [57].

Također, proizvedena čađa ne samo da ima potencijal kao izvor energije već se može koristiti i u okolišu u svrhu adsorpcije teških metala iz komunalnih i industrijskih voda i otrovnih plinova [58].

Degradacija HDPE i PP plastike ne pridonosi stvaranju čvrstih tvari uz prisutnost PET i PS plastike koje uzrokuju umrežavanje proizvoda koji stvaraju više polu-aromatičnih tvari, a oni se smatraju prethodnikom ugljika koji ima većinski udio u čađi. Međutim, u procesu brze pirolize, stvaranje vodika u većoj količini suzbija nastajanje polu-aromatika što rezultira niskim sadržajem čađe [29].

Bernardo i sur. Koristili su višestupanjsku nadogradnju ugljika dobivenog pirolizom PE, PP i PS te se ponašao kao makroporozni materijal. Njihova su istraživanja pokazala da čađ ima visoku sposobnost uklanjanja velikih molekula poput metilen plave boje iz vode [59].

Te se tvari mogu dalje obrađivati kemijskom ili termičkom obradom u svrhu povećanja njihove specifične površine kako bi se koristile kao adsorbens ili aktivni ugljik [60].

5.3 Analiza plinova dobivenih obradom plastične ambalaže

Prisutnost PE (HDPE i LDPE) kod pirolitičkog procesa proizvodi više plinovitih sastojaka s komponentama kao što su etan, eten i n-butan pri čemu se volumen plinova

povećava do određene temperature te tada počinje padati s daljnjim rastom temperature u peći [61]–[63].

U sljedećim tablicama (Tablica 6 i Tablica 7) prikazane su proizvedene komponente plina uz pomoć TDC i FID analize.

TCD (engl. Thermal Conductivity Detector – detektor na načelu toplinske vodljivosti) – oslanja se na toplinsku vodljivost tvari koje prolaze oko volfram-renijum filameta dok kroz njega prolazi struja. U ovoj postavi dušik ili helij su plinovi nosioci zbog njihove relativno visoke termalne konduktivnosti koje drže filament hladnim i održavaju uniformni otpor i električnu efikasnost filameta [64].

FID (engl. Electron Flame Ionizator Detector) – u ovom uobičajenom detektoru elektrode su postavljene neposredno uz plamen koji gori uz pomoć vodika blizu izlaza iz kolone. Komponente koje sadrže ugljik prilikom izlaza iz kolone budu pirolizirane pomoću plamena [64].

Tablica 6. TCD analiza plinovitih produkta (% obujam) [21].

Komponente plina	Konc. plina na 450°C		Konc. plina na 500°C		Konc. plina na 550°C		Konc. plina na 600°C	
	Nakon 50 min	Kraj	Nakon 50 min	Kraj	Nakon 50 min	Kraj	Nakon 50 min	Kraj
H_2	3,072	5,550	1,86	6,647	4,255	7,32	9,08	21,61
CO	0,654	0,810	0,872	0,058	3,93	0,00	0,451	0,894
CO_2	0,046	1,054	14,522	9,131	12,99	0,00	8,93	4,199

Tablica 7. FID analiza plinovitih produkta (% obujam)[21]

Komponente plina	Konc. plina na 450°C		Konc. plina na 500°C		Konc. plina na 550°C		Konc. plina na 600°C	
	Nakon 50 min	Kraj	Nakon 50 min	Kraj	Nakon 50 min	Kraj	Nakon 50 min	Kraj
CH_4	10,58	10,28	9,84	9,02	7,48	8,69	10,41	9,94
C_2H_4	1,69	1,827	2,19	1,83	3,65	4,02	4,23	3,26
C_2H_6	21,68	21,87	22,03	18,60	18,14	17,78	16,34	14,43
C_3H_8	10,70	10,95	10,80	8,70	5,84	11,43	2,91	2,70
$n-C_4H_{10}$	3,60	12,68	12,43	12,50	11,97	8,56	7,84	10,50

Količina H_2 se s trajanjem procesa povećava kao i što i temperatura povećava postotak koncentracije plinova (Tablica 6.). Na početku reakcijskog postupka PET se razgrađuje ranije u usporedbi s drugim komponentama kao što su HDPE i PP koje rano i u početku oslobađaju komponentu kisika koja reagira s molekulom ugljika i pritom formira CO i CO_2 [21]. Vezano na navedeno, nedostatak spoja sa kisikom smanjuje postotak 0,87% i 14,522% do niskih vrijednosti od 0,05% i 9,13% na 500°C što se podudara i s drugim istraživanjima [62], [63]. Pojava CO i CO_2 temeljila se na količini od 20% raspoloživog kisika dobivenog degradacijom PET ambalaže dostupne u otpadu miješane plastike, čija molekularna struktura sadrži kisik. Također, neželjene nečistoće prisutne u otpadu miješane plastike pronalaze se u oblicima naljepnice za plastiku ili sredstva za bojenje koje sadrže oksigenizirani spoj otisnut na plastičnom otpadu. Utjecaj temperature na

stvaranje CO i CO₂ je minimalan, a količina (%) PET ambalaže prisutna u uzorku može izmijeniti rezultate zbog kisikove komponente u monomerima i većeg postotka plinova koji se ne mogu kondenzirati [56], [65].

Plastike poput LDPE, HDPE, PP se slično ponašaju kod pirolize jer sve produciraju plinovite proizvode alkena. Najčešći plinovi koji se pojavljuju su etan, propan i n-butan koje kategoriziramo kao inertne gorljive ugljikovodike. Prisutnost HDPE i PS daje visoku konverziju s malim iskorištenjem plina. Prinos plina raste s povećanjem radne temperature u reaktoru [21]. Navedeno su potvrdili su brojni autori [23], [26], [62], [63].

Ugljikovodici su analizirani u dva različita vremenska intervala, točnije, između procesa (na 50 minuta od početka postupka) i na kraju postupka kao što je prikazano u Tablici 7. Glavni otkriveni ugljikovodici su metan (CH₄), etan (C₂H₄), etilen (C₂H₆), propan (C₃H₈) i n-butan (n-C₄H₁₀) sa podosta velikim dijelom u plinovitom obliku. Količina C₂H₄ je vrlo mala u usporedbi s proizvodnjom C₂H₆ na svim temperaturama. Na niskim temperaturama procesa, nizak postotak dobivenih ugljikovodika je relativno visok uzimajući u obzir visoku radnu temperaturu u peći [21]. Navedeno istraživanje, dalo je jednake rezultate kakve su predložili i drugi istraživači [23], [26], [56], [61], [62].

Prisutnost PS ambalaže povećava količinu metana u proizvodnom plinu, dok prisutnost PET-a povećava koncentraciju etana [62].

U početnoj fazi reakcije količina metana i etilena bila je visoka u odnosu na sastav dobiven na kraju reakcije. Pri temperaturi od 500°C početna količina metana bila je 9,84% te se smanjila na 9,02% na kraju reakcije. Visok iznos smanjenja etilena sa 22,03% na kraju reakcije pao je na 18,60%. Slabu pirolizu na nižim temperaturama prouzrokuju n-butan i metan kod 450°C gdje se n-butan drastično povećava s 3,60% na 12,68% na kraju reakcije, a koncentracija se metana smanjuje sa 10,58% na 10,28%.

Valja uzeti u obzir da ovakav tip istraživanja je u eksperimentalnoj fazi te je plastična ambalaža za istraživanje rađena u kontroliranim uvjetim, a u praksi se uvijek može promijeniti sastav otpada, pomješati razne vrste plastike koje bi rezultirale potpuno drugačijim omjerima koncentracija plinova itd.

5.3.1 Mogućnosti zbrinjavanja plinova nastalih u pirolitičkoj peći

Glavne komponente proizvedenih plinova vakuumskom pirolizom različitih vrsta plastika su metan, vodik, propan, propen, etan, eten i butan [63]. Samo piroliza PVC-a stvara opasan plinovit klor [66]. Povećanje temperature procesa povećava proizvodnju plinova [46]. Zaključeno je da 1 kg plastične sirovine u obradi vakuumskom pirolizom proizvede oko 13 – 26,9% plinova s masenog aspekta [66].

Proizvedeni plinovi iz plastičnog otpada imaju visoke kalorijske vrijednosti. Plinovi proizvedeni pirolizom poljoprivredne plastike otpada ima 45,9 i 46,6 MJ/kg HHV [61]. Osim toga, proizvedeni plinovi iz pirolize PP i PE plastike imaju HHV 50 i 42 MJ/kg [67]. Slične je rezultate (45 MJ/kg) od HHV prikazao i Frigo o pirolizi otpadnih guma [52].

Zbog gore navedenog, proizvedeni se plinovi mogu koristiti u kotlu za grijanje ili plinskoj turbini za proizvodnju električne energije bez obrade dimnih plinova [68].

Štoviše, na temelju njihovog sastava, 1-buten i izopren se mogu obnoviti kondenzacijom i može se iskoristiti u proizvodnji guma [52].

Na kraju svega iz ostalih plinova se mogu iskoristiti propen i etan kao kemijska sirovina za proizvodnju poliolefina [60].

6 ZAKLJUČAK

Brojni znanstveni radovi ukazuju na mogućnosti obrade otpadne plastične ambalaže procesom vakuumske pirolize. Cilj takve obrade plastične ambalaže jest svesti proizvodnju otpada, koji izlazi iz procesa ovisno o ulaznom proizvodu, tokom procesa na minimalnu razinu što je zahtjevan proces jer rezultat pirolize otpada uvelike ovisi o sastavu istog.

Različiti autori su svojim brojnim analizama dobili poprilično slične rezultate, kad je u pitanju sastav produkata koji proizlaze iz vakuumske pirolitičke peći prilikom obrade otpadne plastične ambalaže. Produkti koji nastaju tijekom obrade su ulje, plin i čađa. Prinos proizvoda vakuumskom pirolizom ovisi o brojnim parametrima kao što je temperatura, brzina zagrijavanja, vrijeme zadržavanja, sadržaj vlage, vrsta plastike, veličina čestica, itd.

Na temelju 90-ak pregledanih znanstvenih radova od kojih je njih 40-ak iskorišteno za potrebe ovog rada ulje se pokazalo povoljno za energetske uporabu zbog karakterističnih sličnosti konvencionalnom dizelskom gorivu, podrazumijevajući sličnu gustoću (cca. 0,8 kg/m³), viskoznost (do cca 2,9 mm²/s), točku plamišta (30,5 °C) i energetske sadržaj (cca. 41,5 MJ/kg).

Također, istraživanja su pokazala da čađa dobivena obradom HDPE ambalaže sadrži oko 51% hlapljivih tvari, oko 46% fiksnog ugljika, oko 2,40% vlažnog sadržaja i malu količinu pepela. HDPE i PS zajedno su u obradi pokazali izuzetnu vrijednost HHV-a od 23,04 MJ/kg i 36,29 MJ/kg, što je visoka vrijednost grijanja koja dokazuje da čađa koja nastaje ima potencijal kao izvor energije.

Kod viših temperatura u procesu vakuumske pirolize primijećen je veći prinos plinovitih produkata sa smanjenim udjelom ugljika. PET ambalaža povećava koncentraciju CO i CO₂ u sastavu novonastalih plinova. CO i CO₂ nastaju zbog niske temperature razgradnje PET ambalaže u odnosu na ostale komponente. Kod povećanja temperature pucanje veza u kemijskih spojeva se smanjuje zbog nedostatka vremena zadržavanja ambalaže u

reaktoru. Kod viših temperatura obrade jedino je primijećeno povećanje proizvodnje molekula vodika (H_2).

7 LITERATURA

- [1] Krehula LK. “Polimeri i polimerizacijski procesi,” 2019.
- [2] Drstven I i Wholers T., “Upravljanje polimernim otpadom,” pp. 44–46, 2012.
- [3] “Zakon o održivom gospodarenju otpadom - Zakon.hr.” Dostupno na: <https://www.zakon.hr/z/657/Zakon-o-održivom-gospodarenju-otpadom>. [Datum pristupa: 25.07.2019.]
- [4] “Odluka o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine.” Dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_01_3_120.html. [Datum pristupa: 25.07.2019.]
- [5] Barić G. “Održivo upravljanje polimernim otpadom,” vol. 30, no. 3, pp. 164–165, 2010.
- [6] Lukić T., “Spaljivanje otpada (waste to energyWtE)- usporedna analiza 2015.,” 2015.
- [7] Novak S. (2018), *Primjena vakuumske pirolize u obradi otpada*. Diplomski rad, Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet.
- [8] Strahija P. (2011), *Termička obrada otpada*. Završni rad, Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet.
- [9] Moya D, Aldás C, López G, i 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*, vol. 134, pp. 286–295, 2017.
- [10] Ma X. *et al.*, “Study on vacuum pyrolysis of oil sands by comparison with retorting

- and nitrogen sweeping pyrolysis,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 163, pp. 51–59, 2017.
- [11] Saad M, Ahmed M, i Morcos VM. “Performance Analysis of a Vacuum Desalination System,” vol. 43, no. 1, pp. 421–425, 2012.
- [12] Czajczyńska D. *et al.*, “Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector,” *Energy Procedia*, vol. 123, pp. 387–394, 2017.
- [13] Faltis K. (2011), *Završni rad*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu. Fakultet stvojarstva i brodogradnje,
- [14] “Što je tehnologija obrade vakuumske toplinske obrade? Principi procesa vakuumske toplinske obrade - Znanje - IKS PVD Technology (Shenyang) Co., Ltd.” Dostupno na: <http://hr.iksvacuum.com/info/what-is-vacuum-heat-treatment-processing-techn-34141326.html>. [Datum pristupa: 25.07.2019.]
- [15] “HT Textos diversos.” Dostupno na: <https://www.slideshare.net/vendramim/ht-textos-diversos>. [Datum pristupa: 25.07.2019.]
- [16] “Znate li što znače oznake na plastičnim bocama? | Ambalaža IN.” Dostupno na: <http://www.ambalazain.com/znate-li-sto-znace-oznake-na-plasticnim-bocama/>. [Datum pristupa: 25.07.2019.]
- [17] “Plastic Recycling Codes: What do these numbers mean? - GreenSutra.” Dostupno na: <https://www.greensutra.in/news/plastic-recycling-codes/>.
- [18] Lopez G, Artetxe M, Amutio M, Bilbao J, i Olazar M. “Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017., 73(listopad 2016), pp. 346–368.
- [19] R. K. Singh and B. Ruj, “Plasticwaste management and disposal techniques -

- Indian scenario,” *Int. J. Plast. Technol.*, 2015. vol. 19(2), pp. 211–226.
- [20] A. Demirbas, “Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004. vol. 72(1), pp. 97–102.
- [21] Singh RK i Ruj B. “Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste,” *Fuel*, 2016., 174, pp. 164–171.
- [22] Singh RK, Ruj B, Sadhukhan AK, and Gupta P. “Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization,” *J. Energy Inst.*, 2019. br. Veljača, pp. 1–11.
- [23] Muhammad C, Onwudili JA, i Williams PT. “Thermal degradation of real-world waste plastics and simulated mixed plastics in a two-stage pyrolysis-catalysis reactor for fuel production,” *Energy and Fuels*, 2015., 29(4), pp. 2601–2609.
- [24] Lee KH i Shin DH. “Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction,” *Waste Manag.*, 2007., 27(2), pp. 168–176.
- [25] Ahmad I, *et al.*, “Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products,” *Int. J. Green Energy*, 2015., 12(7), pp. 663–671.
- [26] Yan G, Jing X, Wen H i Xiang S, “Thermal cracking of virgin and waste plastics of PP and LDPE in a semibatch reactor under atmospheric pressure,” *Energy and Fuels*, 2015., 29(4), pp. 2289–2298.
- [27] Fuchs O. “Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Herausgeg. von H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales. Band 1: A bis Amino Acids. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons New York-London-Sydney 1964. 1. Aufl., XVIII, 893 S.,” *Angew. Chemie*, 1966., 78(2)

- [28] Williams EA. i Williams PT. “The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997., 70(1), pp. 9–20.
- [29] Xue Y, Johnston P, i Bai X. “Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics,” *Energy Convers. Manag.*, 2017., 142, pp. 441–451.
- [30] Kumar S i Singh RK. “Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, 2011., 28(4), pp. 659–667.
- [31] Miandad R, Barakat MA, Aburiazaiza AS, Rehan M, i Nizami AS. “Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review,” *Process Saf. Environ. Prot.*, 2016., 102, pp. 822–838.
- [32] Panda AK, Mishra BG, Mishra DK, i Singh RK. “Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2010., 363(1–3), pp. 98–104.
- [33] Panda AK, Singh RK, i Mishra DK, “Thermolysis of waste plastics to liquid fuel. A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-A world prospective,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2010., 14(1), pp. 233–248.
- [34] Syamsiro M. *et al.*, “Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors,” *Energy Procedia*, 2014., 47, pp. 180–188.
- [35] Mani M, Nagarajan G, i Sampath S, “Characterisation and effect of using waste plastic oil and diesel fuel blends in compression ignition engine,” *Energy*, 2011. 36(1), vol. 36, no. 1, pp. 212–219.

- [36] Panda AK and Singh RK. "Experimental Optimization of Process for the Thermo-catalytic Degradation of Waste Polypropylene to Liquid Fuel," *Adv. Energy Eng.*, 2013., 1(3).
- [37] Murata K, Sato K, i Sakata Y. "Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004., 71(2), pp. 569–589.
- [38] Cho MH, Jung SH, i Kim JS. "Pyrolysis of mixed plastic wastes for the recovery of benzene, toluene, and xylene (BTX) aromatics in a fluidized bed and chlorine removal by applying various additives," *Energy and Fuels*, 2010., 24(2), pp. 1389–1395.
- [39] Sharma BK, Moser BR, Vermillion KE, Doll KM, i Rajagopalan N. "Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags," *Fuel Process. Technol.*, 2014., 122, pp. 79–90.
- [40] Wongkhorsub C i Chindaprasert N., "A Comparison of the Use of Pyrolysis Oils in Diesel Engine," *Energy Power Eng.*, 2013., 5(4), pp. 350–355.
- [41] Pinto F, Costa P, Gulyurtlu I, Cabrita I. "Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999., 51(1), pp. 39–55.
- [42] Desai SB. "Production and Analysis of Pyrolysis oil from waste plastic in Kolhapur city Method ;," *Int. J. Eng. Res. Gen. Sci.*, 2015., 3(1), pp. 590–595.
- [43] Blazsó M. "Composition of Liquid Fuels Derived from the Pyrolysis of Plastics," *Feed. Recycl. Pyrolysis Waste Plast. Convert. Waste Plast. into Diesel Other Fuels*, 2006., pp. 315–344.
- [44] Boundy B, Diegel SW, Wright L, i Davis SC, *Appendix A*. 2011.

- [45] Rehan M. *et al.*, “Pyrolytic liquid fuel: A source of renewable electricity generation in Makkah,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 2016., 38(17), pp. 2598–2603.
- [46] López A, Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A, i Torres A. “Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic conditions,” *Waste Manag.*, 2011., 31(9-10), pp. 1973–1983.
- [47] Scheirs J. i Kaminsky W(Walter). *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics : converting waste plastics into diesel and other fuels*. J. Wiley & Sons, 2006.
- [48] Mukherjee MK i Thamocharan PC. “Performance and Emission Test of Several Blends of Waste Plastic Oil with Diesel and Ethanol on Four Stroke Twin Cylinder Diesel Engine,” *IOSR J. Mech. Civ. Eng.*, 2014. 11(2), pp. 47–51.
- [49] Nileshkumar KD, Patel TM, i Rathod GP. “Effect of Blend Ratio of Plastic Pyrolysis Oil and Diesel Fuel on the Performance of Single Cylinder CI Engine,” *Int. J. Sci. Technol. Eng.*, 2015., 1(11), pp. 195–203.
- [50] Lee S, Yoshida K, i. Yoshikawa K. “Application of Waste Plastic Pyrolysis Oil in a Direct Injection Diesel Engine: For a Small Scale Non-Grid Electrification,” *Energy Environ. Res.* 2015., 5(1), pp. 18–32.
- [51] Gardy J, Hassanpour A, Lai X, Cunliffe A, i Rehan M. “The influence of blending process on the quality of rapeseed oil-used cooking oil biodiesels,” *J. Environ. Sci.*, 2014., 3(3), pp. 233–240.
- [52] Frigo S, Seggiani M, Puccini M, i Vitolo S. “Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine,” *Fuel*, 2014., 116(Veljača 2016), pp. 399–408.

- [53] Cleetus C, Thomas S, i Varghese S. "Synthesis of Petroleum-Based Fuel from Waste Plastics and Performance Analysis in a CI Engine," *J. Energy*, 2013., 2013, pp. 1–10.
- [54] Syamsiro M. *et al.*, "Co-Production of Liquid and Gaseous Fuels from Polyethylene and Polystyrene in a Continuous Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming System," *Energy Environ. Res.*, 2013., 3(2), pp. 90–106.
- [55] Lopez-Urionabarrenechea A, Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, i Adrados A. "Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2012., 96, pp. 54–62.
- [56] López A, Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, i Adrados A. "Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition," *Waste Manag.*, 2010., 30(4), pp. 620–627.
- [57] Jamradloedluk J i Lertsatitthanakorn C. "Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes," *Procedia Eng.*, 2014., 69, pp. 1437–1442.
- [58] Heras F, Jimenez-Cordero D, Gilarranz MA, Alonso-Morales N, i Rodriguez JJ. "Activation of waste tire char by cyclic liquid-phase oxidation," *Fuel Process. Technol.*, 2014., 127, pp. 157–162.
- [59] Bernardo MMS. "Physico-chemical characterization of chars produced in the co-pyrolysis of wastes and possible routes of valorisation," *Bioresour. Technol.*, 2011., 4(studeni), pp. 27–36.
- [60] Anuar Sharuddin SD, Abnisa F, Wan Daud WMA i Aroua MK. "A review on pyrolysis of plastic wastes," *Energy Convers. Manag.*, 2016., 115, pp. 308–326.
- [61] Miskolczi N, Angyal A, Bartha L, i Valkai I. "Fuels by pyrolysis of waste plastics

- from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor,” *Fuel Process. Technol.*, 2009., 90(7-8), pp. 1032–1040.
- [62] Williams PT i Slaney E. “Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures,” *Resour. Conserv. Recycl.*, 2007., 51(4), pp. 754–769.
- [63] Williams PT i Williams EA. “ENERGY FUELS 1999---Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis,” 1999., (12), pp. 1238–1246.
- [64] “GC injektori i detektori - Kobis.” Dostupno na: <https://www.kobis.hr/prodajni-program/kromatografija/plinska-kromatografija/gc-injectors/>. [Datum pristupa: 03.08.2019.]
- [65] Adrados A, Marco I, Caballero BM, López A, Laresgoiti MF, i Torres A. “Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste,” *Waste Manag.*, 2012., 32(5), pp. 826–832.
- [66] Chen D, Yin L, Wang H, i He P. “Reprint of: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review,” *Waste Manag.* 2015., 37(12), pp. 116–136.
- [67] Jung SH, Cho MH, Kang BS, i Kim JS. “Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor,” *Fuel Process. Technol.*, 2010., 91(3), pp. 277–284.
- [68] Fernandez Y, Arenillas A, i Angel J. “Microwave Heating Applied to Pyrolysis,” *Adv. Induction Microw. Heat. Miner. Org. Mater.*, 2011

8 Popis slika

Slika 1. Procjena ukupnih količina proizvedene otpadne ambalaže za 2016. – 2022. [4]	4
Slika 2. Procjena količina proizvedene otpadne ambalaže po vrstama ambalažnog materijala za 2016. – 2022. [4]	5
Slika 3. Shema postrojenja za spaljivanje otpada [6]	7
Slika 4. Usisne karakteristike vakuumske pumpe [13].....	12
Slika 5 Usporedna krivulja ugrijavanja šarže u vakuumu u odnosu na konvekcijsko ugrijavanje dodavanjem dušika u vakuumsku komoru [13].....	13
Slika 6. Podjela plastične ambalaže u kategorije [17]	19
Slika 7. Termogravimetrijska analiza pojedinih vrsta otpadne plastične ambalaže pri stupnju zagrijavanja od 10°C/min; a) odnos gubitka mase, krute frakcije i temperature; b) odnos brzine reakcije i temperature [22].	21

9 Popis tablica

Tablica 1. Fizikalna svojstva plinova vodika, helija, dušika i argona [15].....	14
Tablica 2. Usporedba prinosa proizvoda komunalnog plastičnog otpada pri 500°C uz različite brzine i uvjete zagrijavanja [22].....	23
Tablica 3. Fizičke karakteristike pirolitičkog ulja dobivenog vakuumskom pirolizom u adijabatskim uvjetima	26
Tablica 4. Fizikalna svojstva pirolitičkog ulja proizvedenog iz različitih vrsta plastične ambalaže na temelju istraživanja više autora [31]	27
Tablica 5. Elementarna i neposredna analiza čađi dobivene vakuumskom pirolom [31]	30
Tablica 6. TCD analiza plinovitih produkta (% obujam) [21].....	33
Tablica 7. FID analiza plinovitih produkta (% obujam)[21]	33