

Analiza rezultata vakuumske pirolize različitih otpadnih materijala

Črep, Antonio

Undergraduate thesis / Završni rad

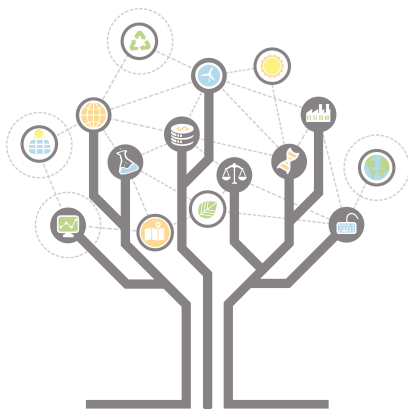
2024

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:130:757609>

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

ANTONIO ČREP

**ANALIZA REZULTATA VAKUUMSKE PIROLIZE RAZLIČITIH
OTPADNIH MATERIJALA**

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2024.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za 30.09.2024. u 11 sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, 23.09.2024.

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sauje Koroš
(le. izv. prof. dr. sc. Ivana Grčić)

Članovi povjerenstva

- 1) Izv. prof. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) Doc. dr. sc. Luiza Radečić
- 3) Prof. dr. sc. Igor Petronić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

**ANALIZA REZULTATA VAKUUMSKE PIROLIZE RAZLIČITIH
OTPADNIH MATERIJALA**

KANDIDAT:

Antonio Črep

Antonio Črep

MENTORICA

Izv. prof. dr.sc. Ivana Grčić

KOMENTORICA:

Doc. dr. sc. Lucija Radetić

Lucija Radetić

VARAŽDIN, 2024.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

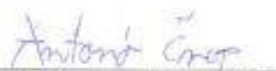
ANALIZA REZULTATA VAKUUMSKE PIROLIZE RAZLIČITIH OTPADNIH MATERIJALA

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom izv.prof. dr. sc. Ivane Grčić

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 23.09.2024 Varaždinu,

Antonio Črep
(Ime i prezime)


(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S
VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA**

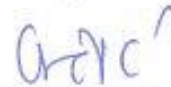
Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

ANALIZA REZULTATA VAKUUMSKE PIROLIZE RAZLIČITIH OTPADNIH MATERIJALA

pregledan anti-plagijat programskim paketom Turnitin te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 23.09.2024.

Izv. prof. dr. sc. Ivana Grčić
(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Antonio Črep

Naslov: Analiza rezultata vakuumske pirolize različitih otpadnih materijala

Današnje društvo karakteriziraju hiperprodukcija i masovna potrošnja, što rezultira do sada neviđenim količinama otpada. Otpad nastaje procesima proizvodnje i potrošnje i njime treba pažljivo upravljati kako bi se umanjila njegova količina te kako bi se izbjeglo onečišćenje okoliša ili narušavanje zdravlja ljudi. U svijetu se godišnje proizvede oko 2 milijarde tona otpada, od čega značajan postotak čini plastični otpad. Upravljanje krutim otpadom postaje sve veći problem s obzirom da tradicionalna odlagališta nisu poželjna s ekološke točke gledišta. Jedan od ključnih problema su otpadni polimeri, odnosno plastika, koji se većinom koriste prilikom izrade raznih proizvoda, pakiranja ili zaštitnih vanjskih slojeva. Termička obrada otpada obuhvaća skupinu procesa i tehnologija koje se koriste za uklanjanje otpada pomoću visokih temperatura. Primarni cilj termičke obrade jest smanjenje ukupne količine otpada, dok su ostali ciljevi proizvodnje energije ili pretvaranje otpada u korisne proizvode. Glavni procesi termičke obrade otpada obuhvaćaju spaljivanje, pirolizu i rasplinjavanje. Piroliza predstavlja važan proces za obradu otpada, a njezina se vrijednost osobito ističe pri recikliranju heterogenog, nesortiranog i neočišćenog plastičnog otpada. Piroliza rješava problem plastičnog otpada koji je inače teško reciklirati te ga pretvara u korisne tržišne proizvode poput CNT-a. U sklopu ovog rada proveden je eksperiment kako bi se utvrdila mogućnost sintetiziranja CNT-a pomoću pirolize otpadne plastike. U sklopu ovog rada provedena je eksperimentalna piroliza tri vrste otpadne plastike: polistirena, propilena i polietilen tereftalata. Utvrđeno je kako je piroliza polistirena i propilena rezultirala sintezom ugljikovih nano-cjevčica, dok piroliza polietilen tereftalata nije rezultirala sintezom navedene tvari zbog preniske temperature obrade.

Ključne riječi: *upravljanje otpadom, termička obrada otpada, vakuumska piroliza, ugljikove nano-cjevčice*

ABSTRACT

Name: Antonio Črep

Title: Analysis of the results of vacuum pyrolysis of various waste materials

Modern society is characterized by hyperproduction and mass consumption, which have resulted in vast quantities of waste. Waste occurs during the manufacturing and consumption processes and therefore must be carefully managed in order to reduce its quantity and to avoid environmental pollution or risks to human health. Approximately 2 billion tons of waste are produced annually, whereby plastic waste makes a significant percentage thereof. Solid waste management has become a challenging problem since traditional landfills are not desirable from an ecological point of view. Waste polymers, i.e. plastics, are one of the most problematic components of said waste. These materials are mostly used during production, packaging and as outer protective layers. Thermal waste treatment encompasses a series of processes and technologies used to reduce waste using high temperatures. Its primary goal is to reduce the total quantity of waste, but there are further benefits of this treatment such as energy generation or conversion of waste into useful products. The three main thermal waste treatment processes include incineration, pyrolysis, and gasification. Pyrolysis is considered one of the most important thermal waste treatment processes, and is particularly valuable when it comes to recycling heterogeneous, unsorted and unclean plastic waste. Pyrolysis solves the problem of plastic waste that is difficult to recycle and converts it into useful and marketable products such as CNT. As a part of this bachelor thesis, an experiment was conducted in order to determine whether waste plastic pyrolysis can result in CNT synthesis. Three types of waste plastics were subjected to pyrolysis – polystyrene, propylene, and polyethylene terephthalate. It was determined that polystyrene and propylene pyrolysis resulted in carbon nano tube synthesis. However, polyethylene terephthalate pyrolysis failed to produce the aforementioned CNT, probably due to a too low processing temperature.

Keywords: *waste management, thermal waste treatment, recycling, vacuum pyrolysis, carbon nano tubes*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Upravljanje otpadom	3
2.2. Termička obrada otpada	9
2.3. Spaljivanje otpada	10
2.4. Piroлиза	12
2.5. Rasplinjavanje	19
3. EKSPERIMENTALNA VAKUUMSKA PIROLIZA OTPADNIH MATERIJALA	21
3.1. Materijali	21
3.2. Metodologija	22
4. REZULTATI I RASPRAVA	23
5. ZAKLJUČAK	26
6. LITERATURA	27
POPIS SLIKA	28
POPIS TABLICA	28

1. UVOD

Suvremeni procesi kao što su tehnološki napredak, globalizacija i međunarodna integracija doprinijeli su stalnoj dostupnosti dobara, usluga i osoba u društvu današnjice. Tehnološke inovacije i moderna sredstva komunikacije omogućile su prosječnom građaninu da u bilo koje doba kontaktira poduzeće smješteno na drugom kraju svijeta, naruči njihov proizvod, te isti primi već unutar nekoliko dana. Zahvaljujući inovacijama u transportu, fizička udaljenost postala je zanemariva varijabla [1].

Kapitalizam i konzumerizam postali su pokretačke sile suvremenog društva, dok su internet i društvene mreže pretvorili svijet u globalno selo. Trendovi se šire munjevitom brzinom – jedan reklamni video dobit će nekoliko milijuna pregleda te pritom potaknuti milijune ljudi da kupe proizvod koji promovira. Gomilanje istovjetnih proizvoda proizvedenih od strane različitih proizvođača doseglo je neslućene razmjere, pri čemu većina navedenih proizvoda završi u smeću nakon kratke demonstracije za potrebe snimanja promotivnog videa. Modni trendovi zastarijevaju već unutar nekoliko dana kako bi napravili mjesta za idući novi hit proizvod koji baš svi moraju imati. Takozvana „brza moda“ rezultirala je gomilanjem ogromnih količina otpadnog tekstilnog materijala, ali i ostalog otpada koji nastaje prilikom procesa proizvodnje. Brojnim je poduzećima jedini cilj ostvarenje što većeg profita te svojim neetičnim poslovanjem proizvode značajne količine otpada. Takva poduzeća otpad često ne zbrinjavaju na adekvatan način, te time ozbiljno ugrožavaju okoliš [2].

Nisu samo modni ciklusi skraćeni – životni ciklus proizvoda danas se mjeri tjednima umjesto mjesecima ili godinama. Proizvodi i inovacije zastarijevaju do sad neviđenom brzinom, pri čemu stariji modeli završavaju u smeću i time doprinose daljnjem gomilanju otpadnih materijala. Zahvaljujući niskim proizvodnim troškovima u takozvanim *sweatshoptvornicama* diljem Azije, tekstilni i tehnološki proizvodi postali su lako zamjenjivi – umjesto popravaka, neispravna elektronika i odjeća bacaju se na otpad te ih u tren oka mijenja noviji i bolji model. Poduzeća često i sama namjerno izazivaju zastarjelost vlastitih proizvoda, pa je tako tvrtka *Apple* optužena da prilikom izbacivanja novog *Iphone* telefona na tržište idućom *software* nadogradnjom namjerno usporavaju starije uređaje kako bi korisnike prisilili da ih bace i kupe najnoviji model. Konzumerizam i masovna potrošnja postali su religija današnjice [2]. Slijedom navedenoga, evidentno je kako otpad

predstavlja velik problem suvremenog društva, te upravljanje otpadom stoga predstavlja jedno od ključnih pitanja današnjice. Cilj ovog rada jest razmotriti pitanje termičke obrade otpada, te istražiti mogućnosti pirolize otpadnih materijala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Upravljanje otpadom

Autori Chang i Pires navode kako „otpad nastaje procesima proizvodnje i potrošnje, a prati ga potreba da se njime upravlja, da se umani njegova količina, te da se izbjegne mogućnost onečišćenja koje bi moglo izazvati zdravstvene i ekološke probleme. Otpad je moguće podijeliti prema različitim kriterijima: prema izvoru, prirodi, njegovim fizičkim i mehaničkim svojstvima, odnosno, prema kemijskim i biološkim svojstvima, te prema biorazgradivosti i mogućnosti spaljivanja. Prema izvoru, otpad je moguće klasificirati kao komunalni kruti otpad (koji uključuje i komercijalni i ugostiteljski otpad), industrijski otpad (proizlazi i lake i teške proizvodnje, građevine, poljoprivrede, rudarstva, energetike i rafinerija, kemijske industrije, automobilske i poljoprivredne industrije), medicinski otpad, te ostali otpad (koji se ne ubraja u komunalni, industrijski ili medicinski)“ [2].

Chang i Pires pojašnjavaju kako je kategorizacija otpada važna kako bi se otpad moglo definirati u okviru njegovih uobičajenih sastavnica, pa tako primjerice komunalni otpad obiluje papirom, plastikom i staklom, dok sastavnice industrijskog otpada variraju sukladno korištenim industrijskim procesima. S obzirom na prirodu otpada, kruti otpad moguće je podijeliti na opasni otpad (otpad koji predstavlja barem jednu vrstu opasnosti za ljudsko zdravlje ili okoliš), inertni otpad (otpad koji ne prolazi kroz ni jednu fizičku, kemijsku ili biološku transformaciju) te neopasni otpad (otpad koji nema opasnih karakteristika zahvaljujući prethodnoj fizičkoj, kemijskoj ili biološkoj transformaciji). Fizičke karakteristike otpada uključuju gustoću, sadržaj vlage i kalorijsku vrijednost. Kemijske i elementarne odrednice otpada povezane su s kemijskim sastavom, omjerom ugljika i dušika, pH vrijednosti, prisutnosti teških metala, te ostalim opasnim i neopasnim komponentama. Svojstva spaljivanja povezana su s latentnom toplinom otpada te njegovom kalorijskom vrijednosti. Biološke i biorazgradive karakteristike povezane su s kulturama mikroorganizama koje već postoje unutar otpada te načinima na koje koriste otpadne materijale kako bi preživjele. Slijedom navedenoga, poznavanje svojstava otpada ključno je pri planiranju, projektiranju, dizajnu i radu sustava za zbrinjavanje otpada. Pravilni izbor tehnologije za zbrinjavanje otpada ovisi o svojstvima otpadnih materijala te količinama generiranog otpada [2].

Na globalnoj razini, današnje društvo svake godine proizvede 92 milijuna tona tekstilnog otpada, te neke projekcije procjenjuju da će do 2030. godine taj broj narasti na 134 milijuna tona[3]. Nadalje, elektronski otpad predstavlja najbrže rastuću kategoriju otpada u svijetu i jedan je od najbrže rastućih globalnih problema. Sukladno podacima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), 2019. godine evidentirano je 53,6 milijuna tona elektronskog otpada, od čega je tek 17,4% službeno prikupljeno i reciklirano[4]. U narednim je godinama količina elektronskog otpada nastavila rapidno rasti, pa je tako 2022. godine na globalnoj razini evidentirano 62 milijuna tona elektronskog otpada. Procjenjuje se kako će do 2030. godine količina godišnje proizvedenog elektronskog otpada narasti na 82 milijuna tona [5].

Slijedom navedenoga, vidljivo je kako problem otpada na globalnoj razini raste zabrinjavajućom brzinom. Prema podacima Ujedinjenih naroda (UN), 2023. godine u svijetu je proizvedeno 2,1 milijardi tona otpada, a do 2050. godine očekuje se da će se količina godišnje proizvedenog otpada povećati na 3,8 milijardi tona. U zemljama Europske unije tijekom 2020. godine proizvedeno je 2 135 milijuna tona otpada. Europska komisija otpad definira kao bilo koju tvar ili predmet odbačenu od strane vlasnika, te smatra kako bilo koja vrsta otpada predstavlja potencijalan gubitak vrijednih resursa, bilo u obliku materijala ili energije, dok upravljanje otpadom može uzrokovati ozbiljne posljedice za okoliš i prirodu. Odlagališta otpada mogu uzrokovati onečišćenje tla, zraka i vode, dok spaljivanje otpada može uzrokovati oslobađanje tvari i krutih čestica koje zagađuju zrak. Shodno tome, Europska unija donosi posebne politike usmjerene na smanjenje negativnih učinaka otpada na okoliš i zdravlje ljudi. Dugoročni cilj takvih politika jest smanjenje ukupne proizvedene količine otpada, promicanje recikliranja te sigurno zbrinjavanje otpada kada recikliranje nije moguće. Europskoj uniji je cilj otpad pretvoriti u vrijedni resurs, a ne dodatno opterećenje gospodarstvu [5].

Sukladno autorima Albertsson i Huang , „upravljanje krutim otpadom postaje sve veći problem s obzirom da tradicionalna odlagališta nisu poželjna s ekološke točke gledišta. Jedan od ključnih problema su otpadni polimeri, odnosno plastika, koji se većinom koriste prilikom izrade raznih proizvoda, pakiranja ili pak zaštitnih vanjskih slojeva. Takvi su polimeri problem jer nisu biorazgradivi. Kada se sagledaju troškovi proizvodnje, omjer težine i snage, potrebne količine energije i vode, plastika je općenito isplativija od metala, stakla i drveta, te će se stoga upotreba plastike zasigurno nastaviti u proizvodnim

procesima. Iz navedenih razloga upravljanje otpadnim polimerima predstavlja ključni problem, te su hitno potrebna dugoročno prihvatljiva rješenja. Recikliranje, spaljivanje, ali i biološka razgradnja predstavljaju potencijalno prihvatljive procese“ [1].

Autori Albertsson i Huang nadalje navode kako je spaljivanje najčešći način gospodarenja otpadom. Njemačka je još devedesetih godina prakticirala mehaničko recikliranje, pri čemu se plastični otpad prerađuje u sekundarne proizvode bez značajne promjene kemijskog sastava materijala, odnosno, bez kemijskog prekidanja lanaca polimera. Japan je također još devedesetih prednjačio u mehaničkom recikliranju otpadnih polimera, od čega je većina pripadala industrijskom otpadu. Većina otpada je spaljivana, s obzirom da Japan još od tada radi na smanjivanju broja odlagališta otpada. Kemijsko recikliranje, pri čemu se plastični otpad obično pretvara u nove tvari i kemikalije, moguće je primijeniti na određenim polimerima. Neke je polimere moguće preraditi u proizvode niske tržišne vrijednosti kao što su gume ili ograde za vrt. Piroлиза predstavlja još jednu metodu kojom je od plastičnog otpada moguće dobiti manje molekule, međutim potrebno je razviti nove katalizatore. Katalitička piroliza poliolefina još uvijek nije dovoljno istražena [1].

Albertsson i Huang potom pružaju kratak komparativni prikaz navedenih metoda gospodarenja otpadom te njihove prednosti i nedostatke. Kod mehaničkog recikliranja, autori među pozitivne strane ubrajaju činjenicu da se može primijeniti i na veliko i na malo, da smanjuje ukupnu količinu otpada u odlagalištu, mogućnost primjene na industrijski otpad, da nije konačno rješavanje materijala već se dobiva produkt koji je moguće dalje koristiti, te da je politički favorizirano. S druge strane, među nedostatke ubrajaju činjenicu da je dobiveni produkt niže tržišne vrijednosti od inicijalnog proizvoda, da ga je teško primijeniti na mješovitu plastiku, visoke troškove prikupljanja i sortiranja, nemogućnost primjene na materijal za pakiranje hrane, te činjenicu da nije metoda kojom se otpada trajno rješava. Autori su potom sagledali metodu spaljivanja, te među pozitivne strane uvrstili generiranje energije koje nastaje spaljivanjem, sterilizaciju materijala, dostupnost tehnologije i činjenicu da je u pitanju konačno uklanjanje otpada. Među nedostatke su ubrojili visoke troškove pogona, visoke troškove prikupljanja i sortiranja, mogućnost većeg onečišćenja vode i zraka, političke prepreke te činjenicu da je spaljivanje isplativo samo na veliko. Kao pozitivne strane biorazgradnje i biokonverzije navedena je činjenica da se smatra ekološki prihvatljivom, da kompletira cikluse ugljika i dušika, te da

je primjenjiva na veliko i na malo, dok je među negativne strane svrstan nedostatak pogona, potreba za razvojem novih aditiva, uvriježene zablude javnosti te potreba za razvojem novih proizvoda [1].

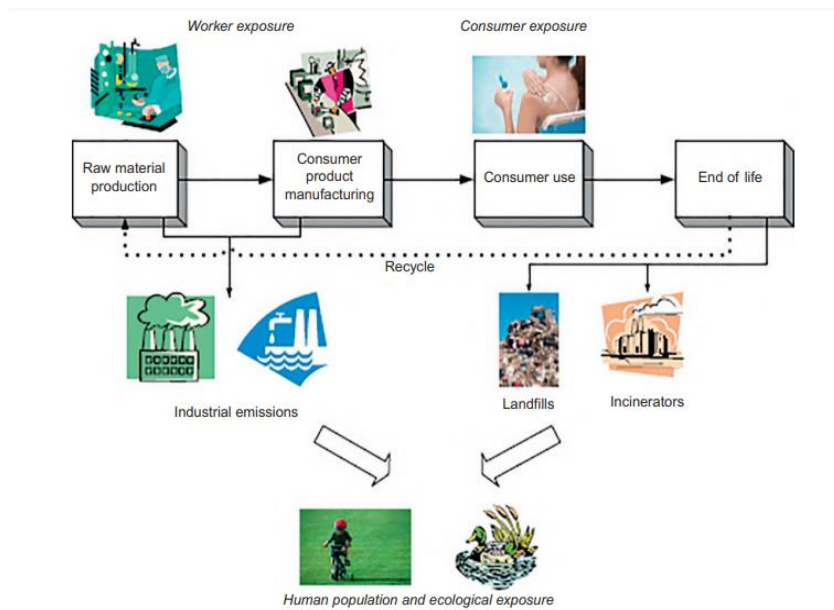
Tijekom 2020. godine, u Europskoj je uniji obrađeno oko 1971 milijuna tona otpada . Dvije glavne kategorije obrade otpada su recikliranje i uklanjanje, a u periodu od 2004. godine do 2020. godine količina otpada koji je recikliran, korišten za ispunjavanje prostora iskopa te melioraciju padina (radi opće sigurnosti ili u svrhu uređivanja okoliša) ili pak spaljivan uz generiranje energije porastao je s 870 milijuna tona na 1 165 milijuna tona, što čini porast od 33,9%. Količina otpada koji je uklonjen bez recikliranja smanjio se s 1 027 milijuna tona u 2004. godini na 806 milijuna tona u 2020. godini, tj. smanjen je za 21,5%. Slijedom navedenoga, u Europskoj je uniji više od ukupne polovice otpada (59,1%) ponovo iskorišteno, bilo putem reciklaže, popunjavanjem prostora iskopa, ili pak u svrhu generiranja energije. Preostalih 40,9% otpada je ili odloženo, spaljeno bez generiranja energije ili pak uklonjeno na neki drugi način. Iako su u gospodarenju otpadom primjetni pozitivni trendovi, 40,9% ukupnog otpada ipak predstavlja značajnu količinu otpada koje nije iskorišteno ili pretvoreno u nove resurse. Današnje društvo bi svakako trebalo uložiti što veće napore u daljnje smanjenje te brojke [6].

Autori Letcher i Vallero navode kako je u nedavnim desetljećima upravljanje otpadom postalo predmet zabrinutosti lokalnih vlasti. „Implementirani su razni pokušaji i politike kako bi se spriječilo masovno nakupljanje otpada koje nije moguće adekvatno zbrinuti. Poduzete mjere uključuju redukciju već na izvoru, reciklažu, kompostiranje te prevenciju i preusmjeravanje materijala iz dotoka otpada.“ Sukladno autorima, redukcija na izvoru označava promjenu dizajna, metoda proizvodnje, ili pak korištenje određenih proizvoda i materijala putem kojih se umanjuje količina i toksičnost dijelova koji završavaju u smeću. Recikliranje je općepoznata metoda kojom se sprječava da otpad uopće dođe do odlagališta ili pogona za spaljivanje. Materijali kao što su papir, plastika, metali i staklo se prikupljaju, sortiraju i prerađuju kako bi na koncu bili ponovo prodani u obliku novih proizvoda. Kompostiranje, odnosno mikrobn razgradnja organskih komponenti otpada (kao što su primjerice hrana i otpad s vrta ili travnjaka), čini važan dio procesa reciklaže: mikrobi, najčešće bakterije i gljivice, proizvode tvari koje je moguće koristiti kao gnojiva. Preostali otpad pripada u područje inženjeringa. Projektirana odlagališta, primjerice, nisu samo pogoni za pohranu otpada, već se smatraju

tehnologijama za preradu otpada – primjerice, populacija mikroba mora biti pažljivo kreirana kako bi se dobili dobri i korisni razlagачi. Ukoliko nisu dobro projektirani i ukoliko se njima dobro ne upravlja, odlagališta otpada mogu postati izvorom zaraze. Iz navedenih razloga, odlagališta najčešće sadrže razne sustave koji sprječavaju ulazak štetnih tvari u podzemne vode. Spaljivanje krutog otpada predstavlja još jednu metodu smanjenja količine otpada u odlagalištu. Pogoni za spaljivanje spaljuju kruti otpad na visokim temperaturama, čime umanjuju volumen otpada i generiraju električnu energiju [7].

Chang i Pires ističu kao je osim biorazgradnje i recikliranja veliku važnost potrebno pridodati i konverziji otpada u energiju (*waste-to-energy*, odnosno WTE). „Riječ je o procesu koji može pružiti čišću energiju od drugih produkcijskih procesa (kao što su primjerice toplane pogonjene ugljenom). Otpad je stoga moguće promatrati kao domaći obnovljivi izvor energije. Konverzija otpada u energiju drugačija je od termalnog tretmana otpada u svrhu njegove eliminacije jer uključuje daljnju upotrebu i korist od energije koja se pritom oslobađa. Nažalost, proizvodnja energije spaljivanjem otpada značajno je manje učinkovita nego proizvodnja energije putem tradicionalnih pogona na fosilna goriva“. Pogoni za konverziju otpada u energiju mogu se podijeliti na pogone koji proizvode samo toplinu (s 63% proizvodne učinkovitosti), pogone koji ne proizvode toplinu (s 18% učinkovitosti), te sustave koji istodobno proizvode toplinu i struju (s 43% učinkovitosti) [2].

Slika 1 prikazuje životni ciklus proizvoda, uključujući i potencijalno rizične točke izlaganja čak i nakon što je korisni dio životnog ciklusa već završio. Osim što potencijal za rizično izlaganje postoji već u trenutku kada su radnici u proizvodnji izloženi tvarima koje mogu predstavljati opasnost za ljudsko zdravlje, kontaminacija je moguća i nakon što je proizvod (ili njegovi dijelovi) završio na odlagalištu ili u pogonu za spaljivanje.



Slika 1. Životni ciklus proizvoda [7].

U idealnom svijetu bilo bi moguće sav otpad pretvoriti u novi resurs i ponovno ga iskoristiti, međutim realnost je da su današnjem društvu još uvijek potrebna odlagališta otpada. Prema Europskom parlamentu, „odlaganjem otpada smatra se bilo koja operacija koja ne uključuje oporabu otpada, čak i kada navedena operacija ima sekundarne nusprodukte zahvaljujući obnavljanju tvari ili energije“ [2].

Sukladno principima hijerarhije otpada, odlaganje se smatra zadnjim i najmanje poželjnim rješenjem. U cirkularnoj ekonomiji gdje se otpad smatra resursom, odlaganje nije posljednja postaja, štoviše, odlagališta se smatraju spremištima za budućnost. U današnje vrijeme postoji gorivo dobiveno iz otpada, a odlagališta se mogu promatrati i kao izvori metana u bioreaktorskim odlagalištima. Odlagališta se čak mogu iskoristiti kao izvor sekundarnih materijala. Cilj politike „nula otpada“ jest izbjegavanje odlaganja otpada u odlagalištima sve dok se bilo koji njegov dio može ponovno iskoristiti. Postoji nekoliko mogućih operacija za rješavanje otpada, kao što su odlaganje na odlagalištima ili spaljivanje bez generiranja energije, pri čemu se spaljivanje smatra termičkom obradom otpada [7].

2.2. Termička obrada otpada

Termička obrada otpada obuhvaća skupinu procesa i tehnologija koje se koriste za uklanjanje otpada pomoću visokih temperatura. Primarni cilj termičke obrade jest smanjenje ukupne količine otpada, dok su ostali ciljevi generiranje energije ili u nekim slučajevima pretvaranje otpada u korisne proizvode. Glavni procesi termičke obrade otpada obuhvaćaju spaljivanje, pirolizu i rasplinjavanje. Neki autori metode termičke obrade otpada dijele na spaljivanje, pirolizu, rasplinjavanje, rasplinjavanje plazma lukom te spaljivanje u cementnim pećima. Termička obrada otpada smatra se najučinkovitijim načinom obrade krutog otpada još od vremena industrijske revolucije [2].

Sukladno autorima Chang i Pires, „koristi termičke obrade otpada su značajne i uključuju: smanjenje ukupnog volumena i mase komunalnog otpada (smanjenje u volumenu iznosi između 85-90% dok smanjenje mase iznosi oko 70%), mogućnost uporabe energije, trenutno smanjenje količine otpada neovisno o dugim biološkim procesima i razlagačima, mogućnost izgradnje pogona za spaljivanje u blizini izvora otpada čime se umanjuju troškovi transporta te pokrivanje operativnih troškova putem prodaje energije dobivene uporabom.“ Sve navedene koristi su ostvarive, čak i u slučajevima gdje otpad sadrži visok sadržaj vlage, kada generira malo topline i kada je dodatno fosilno gorivo potrebno kako bi se postigla i zadržala temperatura spaljivanja. Najčešće se spaljuje komunalni otpad, tretirani komunalni otpadi, neopasni industrijski otpad i pakiranja, opasni otpad, kanalizacijski mulj te klinički otpad. Chang i Pires među najčešće načine termičke obrade otpada ubrajaju spaljivanje bez uporabe energije, pirolizu i rasplinjavanje [2].

Termička obrada otpada predstavlja značajan dio procesa gospodarenja otpadom s obzirom da drastično umanjuje količinu otpada u odlagalištima, a uz to se može koristiti za generiranje energije i učinkovito uništenje opasnih tvari kao što su toksini i patogeni. S druge strane, kritičari ove metode često ističu neke od nedostataka kao što su visoki operativni troškovi, skupa oprema za kontrolu onečišćenja, rizici za zdravlje ljudi zbog moguće emisije štetnih tvari, te kompleksno održavanje pogona. Prilikom spaljivanja otpada može doći do oslobađanja štetnih plinova (dioksini, furani, teški metali), pa je stoga sigurnosni sustav s posebnim filterima, pročišćivačima i katalizatorima neophodan [2].

2.3. Spaljivanje otpada

Pojam spaljivanja podrazumijeva proces izgaranja s potpunom oksidacijom, odnosno, spaljivanje otpada na visokim temperaturama od 850 do 1450°C uz prisutnost kisika. Osnovna svrha je smanjenje količine otpada, što ovaj proces vrlo učinkovito postiže – spaljivanje umanjuje volumen otpada do čak 90%, dok se masa otpada smanjuje do 75%. Spaljivanjem je također moguće generirati električnu i toplinsku energiju, što predstavlja dodatan bonus na putu ka društvu bez otpada. Spaljivanjem nastaju pepeo, plinovi, te ponekad troska. Pepeo se u nekim slučajevima može iskoristiti u građevini, no često je potrebna dodatna obrada da bi se uklonile štetne i opasne tvari. Iz pepela se obradom mogu izdvojiti željezo i čelik, aluminij, bakar i cink, te inertni materijali koji se mogu iskoristiti u građevinskim pothvatima. Tvari koje bi mogle onečistiti zrak obično se obrađuju i potom otpisuju kao industrijski otpad [2].

„Suvremeni pogoni za spaljivanje otpada su dizajnirani kako bi omogućili što učinkovitiji proces spaljivanja. Prilikom dizajniranja i upravljanja pogonom za spaljivanje, potrebno je uzeti u obzir ograničavajuće faktore kao što su temperatura, turbulencije smjese koja se spaljuje, te vrijeme na temperaturi spaljivanja. Navedeni faktori poznati su kao 3T kriteriji spaljivanja (*time, temperature, turbulence*)“. Tehnologije za spaljivanje otpada uključuju rešetkaste spalionice, fluidizirane slojeve i rotacijske peći. Rešetkaste spalionice vrlo se često koriste za spaljivanje komunalnog otpada te se međusobno razlikuju po vrstama rešetki, tj. postoje ljuljajuće, klipne, pokretne, valjkaste ili hladene rešetke. Spomenute rešetke služe kako bi transportirale otpad po dnu peći, time omogućavajući bolje miješanje s kisikom radi boljeg izgaranja. Bolje miješanje otpada s kisikom također se postiže pomoću primarnog puhala zraka koje kroz rešetku u uzlaznom smjeru upuhuje dodatan zrak [2].

Spalionice s fluidiziranim slojem jednostavnog su dizajna - sastoje se od posude obložene materijalom otpornim na visoke temperature, a koji sadrži inertne čestice (tzv. granule kao što je primjerice pijesak.). Komora za spaljivanje u obliku je vertikalnog cilindra, te se prethodno zagrijani zrak upuhuje u nju kroz otvore u osnovnoj ploči kako bi zajedno s pijeskom formirao fluidizirani sloj. Otpad u komoru ulazi pomoću pumpe (ili pomoću vijčanog transportnog sustava), te se spaljuje na području fluidiziranog sloja na temperaturama između 850 i 950°C. Dodatni zrak potreban za normalno spaljivanje obično

je ograničen na gotovo 40% iznad stehiometrijskih potreba zbog bliskog kontakta koji se ostvaruje između plinova koji nastaju sagorijevanjem i otpada koji se spaljuje. Postoje određena ograničenja pri upotrebi ovakvih spalionica – otpad koji se spaljuje u spalionicama s fluidiziranim slojem potrebno je prethodno očistiti od tvari kao što su aluminij ili staklo jer materijali sniskim talištem mogu uzrokovati probleme, a često je potrebno provesti i druge oblike mehaničke obrade (npr. usitnjavanje) kako bi se postigla relativna homogenost otpada. U navedenim spalionicama najčešće se spaljuju komercijalni otpad, obrađen građevinski otpad, sortiran i obrađen otpad iz kućanstava i kanalizacijski mulj. Spalionice s fluidiziranim slojem moguće je podijeliti na stacionarne, rotirajuće ili cirkularne [8].

Autor Oka ističe da spalionice s fluidiziranim slojem imaju višestruka korisna svojstva koja su potaknula njihov daljnji razvoj. „Fluidizirani sloj pruža ekstremno prikladnu okolinu za brojne reakcije i rukovanjem rastresitim materijalom. Reakcije se obično svode na površinske heterogene reakcije između plinova i krutih čestica. U nastavku su navedeni uvjeti koji se smatraju najpovoljnijima za navedene reakcije: velika ukupna površina čestica i kaotično gibanje povezano sučestalim sudaranjem, što omogućava intenzivno miješanje plina i čestica i rezultira visokim transferom topline. Tehnologija stacionarnog fluidiziranog sloja pronašla je primjenu u brojnim kemijskim procesima: krekiranje, karbonizacija i rasplinjavanje ugljena, proizvodnja anilina i polietilena, koksiranje, obrada nuklearnog goriva, izgaranje krutih, tekućih i plinovitih goriva; nadalje, navedena tehnologija prisutna je i kod fizikalnih procesa kao što su sušenje, hlađenje, zamrzavanje, transport i toplinska obrada“ [8].

„Spalionice s fluidiziranim slojem predstavljaju važnu i rapidno rastuću tehnologiju koja je primjenu pronašla diljem svijeta. Tehnologija stacionarnog fluidiziranog sloja primjenjuje se prilikom sušenja te proizvodnje pare, topline i električne energije za manje potrebe. Koristi se u Europi, Sjevernoj Americi i Kini te ostalim mjestima koja spaljuju enormne količine otpada kao što su ugljen, biomasa te industrijski otpad i drugi otpad“ [8].

Rotacijske peći predstavljaju idući oblik spalionice otpada, a njihova se korisnost ističe kada je u pitanju termička obrada opasnog otpada. Ovaj oblik spalionica danas je popularan jer se može istodobno koristiti na krutom i tekućem otpadu te muljevima, čime se eliminira potreba za sortiranjem i separatorima te se ostvaruju znatne uštede. Rotacijske

peći također omogućavaju spaljivanje značajnih količina otpada, što predstavlja dodatan plus u suvremenom društvu. Ove peći imaju potencijal za spaljivanje i do gotovo 7000 kilograma otpada na sat, a često se koriste za obradu kemijskog otpada (npr. otapala i boje), medicinskog otpada, municije, industrijskog otpada, para i hlapljivih organskih spojeva, opasnog otpada, otpada iz petrokemijske industrije, opasnih tvari (kao što su toksične tekućine i otpad onečišćen naftom), farmaceutskog otpada te krutog otpada i muljeva. Spalionica s rotacijskom peći sastoji se od vodoravnog rotirajućeg cilindra kroz koji prolazi otpad [8].

Za zagrijavanje otpada koristi se ili vanjsko grijanje (rotacijska peć s neizravnim plamenom) ili sami plinovi nastali spaljivanjem otpada (rotacijska peć s izravnim plamenom). Otpad se obrađuje na unaprijed određenoj temperaturi i pri unaprijed određenoj brzini rotacije. Većinu spalionica s rotacijskom peći karakterizira izravan plamen, što znači da su otpad i plinovi izgaranja u izravnom kontaktu. Peći s neizravnim plamenom skuplje su, no omogućuju bolju kontrolu onečišćenja zraka jer imaju manju brzinu protoka ispušnih plinova. Rotacijska peć s izravnim plamenom spaljuje otpad uz prisutnost kisika, a samo spaljivanje odvija se na temperaturama od 760 do 980°C. Otpad u peći boravi tek jednu do dvije sekunde, a spalionica može raditi kontinuirano i bez prekida. Spalionica s rotirajućom peći rastavlja otpadni materijal na jednostavne spojeve putem potpunog izgaranja, odnosno, takva spalionica vrši konverziju otpada u pepeo te time značajno umanjuje volumen otpada koji je potrebno zbrinuti [8].

2.4. Piroliza

Iduća metoda termičke obrada otpada koju autori navode jest piroliza, odnosno, toplinska razgradnja organskih tvari u odsutnosti kisika. Prilikom procesa pirolize, otpad se zagrijava u odsutnosti kisika (ili uz prisutnost male količine kisika) na temperaturama između 300 i 900°C, te u takvim uvjetima dolazi do raspadanja navedenih organskih tvari na manje molekule. Procesom pirolize nastaju kruta čađa, tekuće ulje te sintetički plin koji se sastoji od ugljičnog monoksida, vodika i metana. Nusprodukti pirolize mogu se kasnije iskoristiti kao gorivo ili sirovine za daljnje kemijske procese. Piroliza se često koristi prilikom tretmana plastike, guma ili biomase. Piroliza se ubraja među kemijske procese, odnosno, karakterizira je nepovratna promjena kemijskog sastava. Pirolizom se velike

molekule razbijaju na manje, te se organske tvari razgrađuju na plinovite sastavne tvari, pirolitičko ulje i krute ostatke kao što su pirolitički koks (ugljik) i pepeo [2].

Autori Letcher i Vallero pirolizu spominju u kontekstu tretmana otpadnih guma, pa tako tvrde da je „piroliza termička razgradnja u dvije faze, pri kojoj se guma zagrijava u odsutnosti kisika te se time razlaže na sastavne dijelove kao što su ugljik, nafta, čelik i slično. Osnovne faze se dijele na primarno krekiranje i post-kekiranje. Depolimerizacija i primarno krekiranje odvijaju se postepeno, zagrijavanjem materijala na relativno niskim temperaturama, dok aromatske komponente nastaju na višim temperaturama (iako je moguće ostvariti oboje odjednom u jednostupanjskoj peći). Piroliza daje minimalno tri nova komercijalna proizvoda kao što su čelik, ulja i produkti ugljika. Dobiveni ugljični produkti dokazali su se kao isplativa zamjena za neke tinte i tonere, boju, pa čak i gume.“ U osnovi, piroliza je termička destrukcija organskih tvari bez prisutnosti kisika. Produkti pirolize su sintetski plin i ulja. Znanstvenici nastoje pretvoriti ulja dobivena pirolizom u druge korisne kemikalije, s obzirom da je njihova direktna primjena vrlo ograničena. Piroliza pomaže umanjiti ekološko opterećenje koje predstavlja potreba za zbrinjavanjem otpadnih guma [7].

„Teoretski gledano, piroliza je proces koji karakterizira odsutnost zraka i indirektno zagrijavanje, a rezultira nastankom zapaljivih plinova i čvrstog koksa“. Spomenuti su autori u nastavku dali kratak prikaz koraka uključenih u proces pirolize. „U širem smislu, piroliza je generički izraz za različite tehnologije koje se u osnovi sastoje od sljedećih tehnoloških koraka:

- 1.) proces tinjanja – iz hlapljivih čestica iz otpada nastaje plin na temperaturama između 400 i 600°;
- 2.) piroliza – toplinska razgradnja organskih molekula na temperaturama između 500 i 800°C rezultira nastankom plina i krute frakcije;
- 3.) rasplinjavanje – konverzija ugljika koji je preostao u koksu nastalom uslijed pirolize u procesni plin (ugljkov monoksid ili vodik); događa se na temperaturama između 800 i 1000°C uz pomoć tvari za rasplinjavanje (primjerice zrak ili para);
- 4.) spaljivanje – ovisno o integraciji tehnologije, plin i koks nastao uslijed pirolize spaljuju se u komori za spaljivanje“ [2].

„Zagrijavanje organskog spoja iznad određene temperature uzrokuje raspadanje navedenog spoja jer kemijske veze imaju ograničenu termičku stabilnost. Ova vrsta raspadanja obično dovodi do stvaranja manjih molekula, međutim nastali fragmenti mogu putem međusobnih interakcija opet stvoriti veće spojeve. Kada je temperatura zagrijavanja iznad 300 do 350°C, kemijski proces uzrokovan samo termičkom energijom naziva se piroliza“ [9].

Piroliza se odvija pri različitim procesima kao što su spaljivanje otpada, nepotpuno izgaranje otpadnih materijala i nekontrolirani šumski požari. „Kada razmatramo pirolizu u sklopu upravljanja otpadom, ova se metoda smatra tercijarnom tehnikom recikliranja s obzirom da koristi termičke i katalitičke procese za pretvorbu plastičnog otpada u goriva, monomere te ostale vrijedne materijale. Piroliza je osobito vrijedna s obzirom da se može koristiti za tretman miješanog, neočišćenog plastičnog otpada. Pirolizu se često naziva pucanjem polimera, a glavna joj je prednost činjenica da rješava problem plastičnog otpada koji je inače teško reciklirati, te ga pretvara u korisne tržišne proizvode. Piroliza nije spaljivanje, te stoga ne dolazi do toksičnih i opasnih emisija plinova. Pirolitičko recikliranje miješane plastike stoga predstavlja velik potencijal kada je u pitanju heterogena plastika koju nije moguće učinkovito sortirati“ [10].

U laboratorijskom okruženju provodi se i eksperimentalna piroliza. Svrha eksperimentalne pirolize može biti simulacija i proučavanje pirolitičkih procesa do kojih dolazi prilikom termičke obrade ili pak se vrši u analitičke ili sintetske svrhe. Piroliza se koristi u važnim industrijskim procesima kao što su sinteza acetilena, rafiniranje goriva, piroliza ugljena i piroliza biomase. Analitička piroliza primjenjuje se radi karakterizacije različitih materijala na način da se po završetku samog pirolitičkog procesa analiziraju dobiveni pirolitički produkti. Analitička je piroliza vrlo korisna pri analizi polimera – određene sintetičke i prirodne polimere lakše je identificirati putem pirolize nego direktno. Analitička piroliza nepolimernih organskih molekula ne primjenjuje se toliko često jer danas za mjerenje osnovne tvari koja je podvrgnuta pirolizi postoje učinkovitije analitičke metode [11].

Uobičajeno je da se za analitičke potrebe provodi trenutačna piroliza (takozvana *flash* piroliza), koja uključuje rapidno zagrijavanje malenog uzorka. Nakon što se dosegne željena temperatura, održava se gotovo konstantno (tzv. izotermalna piroliza) tijekom

procesa. Tipična veličina uzroka iznosi između 0.1 i 2 mg. Postoje brojne analitičke tehnike povezane s pirolizom, a jedna od njih je plinska kromatografija. Povezivanje navedenih metoda rezultiralo je nastankom pirolitičke plinske kromatografije, a postoje i pirolitička plinska kromatografija/masena spektrometrija i pirolitička plinska kromatografija/infracrvena spektroskopija. Svrha navedenih znanstvenih metoda jest olakšano istraživanje tvari inicijalno podvrgnutih pirolizi i dobivenih produkata [11].

„Analitička piroliza jest znanstvena metoda koja dodavanjem adekvatne termičke energije uzrokuje pucanje veza u spojevima i potom proučava dobivene fragmente putem plinske kromatografije, masene spektrometrije ili infracrvene spektroskopije. Piroliza se uobičajeno koristi za analizu organskih molekula. Iako je u početku bila povezana sa proučavanjem ugljikovodika u parnoj fazi, kasnije je postala rutinska tehnika za analizu izvora goriva te prirodnih i sintetičkih polimera. Trenutne primjene uključuju analizu dokaza u forenzičkim laboratorijima, evaluaciju novih kompozitnih formulacija, utvrđivanje autentičnosti i očuvanje umjetničkih djela, identifikaciju mikroorganizama, te proučavanje kompleksnih bioloških i ekoloških sustava“ [11].

„Osim brze pirolize, moguće je izdvojiti i druge vrste pirolize s obzirom na način zagrijavanja uzoraka. Frakcionirana piroliza označava proces pri kojemu se isti uzorak podvrgava pirolizi na različitim temperaturama u različitim vremenskim intervalima kako bi se mogle proučiti frakcije uzorka. Postupna piroliza naziv je za proces pri kojem se temperatura uzorka podiže postupno te se produkti analiziraju između svakog koraka. Još jedan poseban oblik pirolize jest temperaturno programirana piroliza, odnosno, zagrijavanje uzorka kontroliranom brzinom unutar određenog temperaturnog raspona. Piroliza unutar većih laboratorijskih razmjera također je česta, a obično prethodi analizi dobivenih produkata“. Prethodno opisani postupci obično se koriste kako bi se evaluirala termička svojstva određenih materijala ili kako bi se simulirao nastanak produkata pirolize pod predodređenim uvjetima zagrijavanja. Produkti pirolize analiziraju se nakon termičkog raspadanja, što takva istraživanja čini analitičkim studijama pirolize. Eksperimentalna piroliza nepolimernih organskih molekula obično je usmjerena na sastav produkata takve pirolize i njihov učinak na okoliš, odnosno, njihovu potencijalnu toksičnost [12].

Kada se piroliza provodi u eksperimentalne ili analitičke svrhe, uvjeti se kontroliraju kako bi se umanjila varijabilnost rezultata, odnosno, precizno se odabire temperatura te se

u nekim slučajevima piroliza čak provodi u plinskoj fazi. Prilikom analitičke pirolize, proces se obično provodi u inertoj okolini, dok se prilikom pirolize sa svrhom sinteze proces vrlo često odvija u vakuumu. Ukoliko je cilj simulirati proces kao što je gorenje, piroliza se provodi u plinovima kao što su zrak ili mješavine kisika i dušika (ili drugog inertnog plina). U slučajevima kada do pirolize dolazi slučajno navedene parametre nije moguće kontrolirati. Čak i ukoliko se piroliza provodi u plinskoj fazi ili vakuumu, proces se ponekad ne zaustavlja na raspadanju jedne vrste molekula, s obzirom da inicijalni produkti mogu nastaviti reagirati pod utjecajem topline. Moguće je i odvijanje više pirolitičkih reakcija odjednom – više kemijskih reakcija tipično je za pirolizu u kondenziranoj fazi. Na konačne produkte može utjecati čak i brzina hlađenja, a utjecaj mogu izvršiti i dodani reagensi ili katalizatori [9].

Nadalje, pirolizu je moguće podijeliti na sporu, brzu, trenutačnu, katalitičku i vakuumsku pirolizu, te hidropirolizu i pirolizu uz pomoć mikrovalne radijacije. Svaka od navedenih vrsta pirolize korisna je za određene industrije i u određene svrhe, a izbor najprikladnijeg tipa pirolize ovisi o tvarima koje se obrađuju, nusproduktima koji nastaju, energiji koju je potrebno utrošiti, te potencijalnom učinku na okoliš. Spora piroliza podrazumijeva sporo zagrijavanje materijala i održavanje postignute umjerene temperature tijekom duljih vremenskih perioda. Tvar se često zagrijava do tek 10°C po minuti, te se temperatura održava na 300 do 500°C tijekom čitavog procesa. Primarni produkt ovog postupka jest kruta tvar bogata ugljikom, takozvani bio-ugljen, a također nastaju i manje količine bio ulja i sintetičkog plina. Dobiveni bio-ugljen često se koristi za obogaćivanje tla, sekvestraciju ugljika, a ponekad i kao gorivo [10].

Brzu pirolizu karakterizira brzo zagrijavanje te vrlo kratko zadržavanje tvari koja se obrađuje na postignutim temperaturama. Materijal se uobičajeno zagrijava brzinom koja prelazi 100°C po minuti, a temperature koje se postižu iznose između 400 i 600°C. Primarni materijal na takvim temperaturama ostaje tek nekoliko sekundi. Primarni produkt ovog tipa pirolize jest bio-ulje, no također nastaju i manje količine bio-ugljena i sintetičkog plina. Brza piroliza obično se koristi kako bi se od biomase dobilo tekuće gorivo. Trenutačna piroliza predstavlja ekstremniji oblik brze pirolize, a karakterizira je iznimno brzo zagrijavanje primarne tvari te vrlo kratko trajanje reakcije. Brzina zagrijavanja ponekad nadmašuje 1000°C po sekundi, dok se trajanje same reakcije mjeri u milisekundama. Primarni produkt opisanog procesa jest bio-ulje, a nastaju i manje količine

sintetičkog plina te minimalne količine bio-ugljena. Trenutačna piroliza najčešće se primjenjuje u iste svrhe kao i brza piroliza, međutim osnovni fokus jest maksimizacija proizvedenih količina tekućeg goriva [10].

Vakuumska se piroliza izvodi pod umanjenim pritiskom u uvjetima vakuuma, čime se snižava točka vrenja hlapljivih tvari u primarnom materijalu te se stoga proces može odvijati na nižim temperaturama. Primarni produkti ove reakcije su bio-ulje i sintetički plin, uz manje količine čađe. Vakuumska se piroliza često koristi kako bi se očuvao kemijski integritet osjetljivih spojeva, što je čini korisnom pri proizvodnji bio-ulja i kemikalija visoke kvalitete [10].

Katalitička piroliza podrazumijeva prisutnost katalizatora u pirolitičkom reaktoru, čime se mijenja kemijska reakcija do koje dolazi tijekom procesa. Navedeni proces koristi se za poboljšanje kvalitete i dobivanje određenih produkata (kao što su bio-ulje i sintetički plin). S obzirom na katalizator koji se koristi, produkt reakcije može biti bio-ulje s manjim udjelom nečistoća ili pak sintetički plin s višom koncentracijom poželjnih plinova (primjerice vodik). Katalitička se piroliza koristi kako bi se proizvela kvalitetnija goriva i kemikalije ili pak kako bi se poboljšala učinkovitost samog procesa pirolize [10].

Pojam „hidropirolize“ označava proces pirolize koji se odvija u prisutnosti vodika ili u okruženju bogatom vodikom. Dodavanje vodika može biti korisno pri proizvodnji zasićenih ugljikovodika, a glavni produkti su tekuća goriva visoke kvalitete (slična gorivima dobivenima preradom sirove nafte) te minimalna čađa. Hidropiroliza se koristi pri dobivanju sintetičkih goriva i kemikalija, a često je se smatra poželjnom alternativom tradicionalnom procesu prerade nafte. Neizbježno je spomenuti i pirolizu uz pomoć mikrovalne radijacije, pri kojoj se mikrovalna radijacija koristi za ujednačenje i kontroliranje zagrijavanje materijala. Najčešći produkti ove reakcije su bio-ulje, sintetički plin i bio-ugljen, međutim dobivene tvari variraju ovisno o početnoj tvari i parametrima procesa. Navedeni se proces koristi za obradu otpadne plastike, biomase i guma, uz naglasak na energetska učinkovitost [10].

„Pirolizu je moguće provesti pri različitim temperaturama, pritiscima, uz različita trajanja reakcije, te u prisutnosti ili odsutnosti plinova, tekućina ili katalizatora. Piroliza plastike uobičajeno se provodi na oko 600°C pri atmosferskom pritisku. Pritisak niži od

atmosferskog koristi se ukoliko su željeni produkti termički nestabilni, kao što je slučaj kod pirolize gume ili stirena, a postiže se korištenjem vakuuma ili otapala. Termičko raspadanje polimera daje plinove, destilate i čađu u različitim količinama. Navedeni se produkti mogu koristiti kao goriva, monomeri ili u petrokemiji“ [10].

Piroliza se najčešće vrši u tri tipa uređaja: pećima, uređajima s grijućim filamentom te uređajima koji uzorak zagrijevaju do Curie točke. „Kako bi se piroliza izvršila što brže te kako bi uzorak mogao biti brzo prebačen u uređaj za plinsku kromatografiju, pirolitičke peći generalno se izotermno zadržavaju na željenoj temperaturi za pirolizu te se uzorci uvode u zagrijani prostor. Plin nosač se upuhuje kroz peć kako bi se materijal što brže uklonio s ciljem izbjegavanja sekundarne pirolize. Zahvaljujući relativno jednostavnom dizajnu i principu rada, pirolitičke peći nisu skupe te se lako koriste. Pošto rade izotermno, nije moguće kontrolirati brzinu zagrijavanja ili vrijeme trajanja same reakcije, već se uzorak umeće u uređaj tek kada peć dosegne unaprijed zadanu temperaturu“ [13].

Ukoliko se pak piroliza vrši u uređajima s grijućim filamentom, uzorak se postavlja u hladan grijač koji se potom rapidno zagrijava na željenu temperaturu pirolize. Komercijalno se koriste dvije metode zagrijavanja: prva, pri kojoj kontrolirana struja putuje kroz filament za zagrijavanje, te druga, pri kojoj se struja pušta u filament izrađen od feromagnetskog materijala. Oba tipa postižu vrlo brzo zagrijavanje uzorka. Uređaj za pirolizu koji uzorak zagrijava do Curie točke putem visokofrekventne induksijske zavojnice u filament za pirolizu uvodi oscilirajuću struju. Zavojnica mora biti dovoljno snažna da omogući brzo zagrijavanje žice do njezine specifične Curie temperature točke (temperatura pri kojoj žica gubi feromagnetska svojstva, postaje paramagnetska te se njezino zagrijavanje posljedično prekida pri specifičnoj Curie temperaturnoj točki izabrane slitine). U takvim sustavima, temperatura pirolize se bira sukladno sastavu žice koja se koristi. Uređaj za pirolizu koji koristi Curie točku može zagrijati filament na temperaturu pirolize unutar nekoliko milisekunda. Ukoliko se svaki put koristi isti sastav slitine, uvjete pirolize lako je moguće karakterizirati i reproducirati [13].

Autori Scheirs i Kaminsky ističu kako „postoje različite tehnologije za indirektno zagrijavanje, a karakterizira ih metoda transfera topline na materijal te metoda miješanja materijala unutar reaktora. Sporu pirolizu moguće je provesti u rotacijskim pećima, ili pak u statičnim pećima opremljenima pokretnim oštricama ili vijcima koji služe za miješanje

materijala i poboljšanje transfera topline. Brza ili trenutačna piroliza obično se provode u pećima s fluidiziranim slojem ili u vrtložnim ablativnim pećima. Plin, tekućine i krutine dobivene ovim postupcima trebat će dodatnu obradu u svrhu daljnje valorizacije“ [10].

Slijedom navedenoga, moguće je zaključiti kako piroliza predstavlja važan proces za obradu otpada, a njezina se vrijednost osobito ističe pri recikliranju heterogenog, nesortiranog i neočišćenog plastičnog otpada.

2.5. Rasplinjavanje

Rasplinjavanje podrazumijeva samo djelomičnu oksidaciju, a događa se na višim temperaturama u odnosu na pirolizu. Do rasplinjavanja tipično dolazi na temperaturama od 1200 do 1600°C, ali uz strogo kontroliranu količinu kisika ili pare. Navedeni proces koristi se u svrhu pretvaranja organskog otpada u sintetski plin, koji se kasnije koristi prilikom proizvodnje kemikalija, struje ili goriva kao što je primjerice vodik. Uz sintetski plin, prilikom rasplinjavanja ponekad nastaje troska [10].

Rasplinjavanje plazma lukom koristi plazma baklju za rasplinjavanje otpada, a događa se na temperaturama do 10 000°C. Riječ je o vrlo naprednom procesu koji otpad razbija na molekularnoj razini te ga pretvara u sintetski plin i netoksični ostatak nalik na staklo. Prednost spomenutih nusprodukata jest to što se obje tvari mogu kasnije koristiti u građevini i za generiranje energije. Spaljivanje određenih vrsta otpada (kao što je primjerice opasan otpad) moguće je u cementnim pećima. Otpad se spaljuje na temperaturama koje dosežu oko 1400°C, a istovremeno se proizvodi cement, što umanjuje potrebu za fosilnim gorivima. Prilikom ovog procesa nastaju klinker i plinovi [10].

„Rasplinjavanje se od pirolize razlikuje zbog činjenice da se u reaktor dodaje kisik (zrak, para ili čisti kisik) koji pri visokim temperaturama djelomično reagira s ugljikom iz otpada. Djelomični proces izgaranja proizvodi toplinu potrebnu za proces unutar peći i u reakcijama rasplinjavanja, te se sukladno tome otpad zagrijava direktno“ . Ukoliko se radi o rasplinjavanju s čistim kisikom, dobiveni plin najčešće sadrži ugljikov monoksid i katran. Ukoliko se radi o rasplinjavanju zrakom prisutna je velika količina dušika, te stoga nastaje niskokalorični plin. Ukoliko se rasplinjavanje vrši u prisutnosti pare, nastaje sintetički plin bogat ugljikovim monoksidom i vodikom. Kombinirano rasplinjavanje parom i kisikom

ponekad se koristi kako bi se postigla bolja kontrola temperature procesa (rasplinjavanje parom je endotermna reakcija). Među produkte rasplinjavanja ubraja se i pepeo [10].

„Rasplinjavanje, poznato i pod nazivom „indirektno izgaranje“ predstavlja konverziju krutog otpada u gorivo ili pak sintezu plina u prisutnosti niske koncentracije kisika. U osnovi, dio goriva se spaljuje kako bi se generirala toplina potrebna da za rasplinjavanje ostatka (auto-termičko rasplinjavanje), kao što je slučaj srasplinjavanjem zrakom, ili pak se uvodi eksterni izvor termičke energije, kao što je slučaj pri rasplinjavanju plazma lukom“ [10].

Među posebne značajke procesa rasplinjavanja ubrajaju se manja količina generiranih plinova u usporedbi sa dimnim plinovima dobivenim izgaranjem (čak i do deset puta ukoliko se koristi čisti kisik), nastanak ugljikovog monoksida umjesto ugljikovog dioksida, visoki operativni pritisci pri nekim procesima, kumulativni kruti ostatak (troska koja nastaje pri rasplinjavanju na visokim temperaturama), maleni i kompaktni agregati koji nastaju u slučaju rasplinjavanja pod visokim pritiscima, nastanak energetski korisnog sintetičkog plina, te generiranje manje količine otpadnih voda nastalih čišćenjem spomenutog sintetičkog plina [10].

Postoje različite vrste pogona za rasplinjavanje. Sukladno tome, razlikuju se osovinski rasplinjači, rasplinjači s fluidiziranim slojem, rasplinjači svišestrukim ognjištem, te rasplinjači s rotacijskom peći. Osovinski rasplinjači prilikom odvijanja procesa rasplinjavanja koriste zrak ili kisik, te mogu biti uzlazni ili silazni. Rasplinjači s fluidiziranim slojem uobičajeno koriste zrak, kisik ili pak paru, te pri tome para može biti cirkulirajuća. Rasplinjači s višestrukim ognjištem i rotacijske peći uobičajeno koriste zrak za proces rasplinjavanja. Kvaliteta produkata rasplinjavanja direktno je ovisna o inicijalnim tvarima koje ulaze u proces, te se može razlikovati s obzirom na tehnologiju koja se koristi. U nekim slučajevima proces rezultira nastankom katrana, što može predstavljati ozbiljan problem [10].

3. EKSPERIMENTALNA VAKUUMSKA PIROLIZA OTPADNIH MATERIJALA

Sukladno podacima dobivenim iz dostupne literature i prikazanim u prethodnim poglavljima, piroliza otpadnih materijala predstavlja vrlo dobru metodu recikliranja otpadne plastike, te se pokazala izuzetno korisnom pri heterogenim, nesortiranim i neočišćenim plastičnim materijalima. Slijedom navedenoga, pirolizom otpadne plastike eliminira se potreba za prethodnim sortiranjem i čišćenjem prikupljenog otpada, čime se generiraju značajne uštede te se povećava učinkovitost cjelokupnog procesa upravljanja otpadnim materijalima. Nadalje, sukladno podacima iz dostupne literature, pirolizom se dobivaju korisne tvari čija daljnja komercijalizacija na tržištu ostvaruje dodatne benefite za društvo i ekonomiju.

Piroliza otpadnih materijala stoga predstavlja važan korak prema društvu bez otpada. Iz navedenih je razloga pristupljeno eksperimentalnoj vakuumskoj pirolizi otpadnih materijala, i to otpadne plastike s ciljem dobivanja ugljikovih nano cjevčica, odnosno, CNT-a. Ugljikove nano cjevčice karakterizira odlična električna i toplinska vodljivost te čvrstoća, što ih čini poželjnim produktom pirolize, odnosno njihov potencijal za izradu izolatora čini ih potencijalno vrijednim tržišnim i komercijalnim proizvodom [14].

Pristupljeno je pokušaju sinteze ugljikovih nano cjevčica, i to korištenjem metode taloženja plinovite faze, poznatom i pod nazivom CVD metoda. CVD metoda jest metoda vakuumskog taloženja kojom se dobivaju visoko kvalitetni kruti materijali, pri čemu se plinovite vrste ugljika konvertiraju u krute nano čestice ugljika, a potom se pomoću katalizatora sintetizira i sam CNT. Kako bi se pokušale sintetizirati ugljikove nano čestice, proveden je eksperiment u kojem je korišteno nekoliko vrsta otpadne plastike, i to polipropilen, polistiren te polietilen tereftalat.

3.1. Materijali

Prikupljeni su uzorci usitnjeni na čestice maksimalne veličine do 1,5 centimetara kako bi se osigurali relativno isti uvjeti radi lakše komparacije rezultata za različite vrste plastičnih materijala. U tijeku eksperimenta korišten je nosivi plin dušik, odnosno, piroliza je provedena pri struji dušika, a kao katalizator korišten je Ferrocene (98%, Sigma-Aldrich), odnosno, organometalni spoj s širokom primjenom u petrokemijskoj i elektromehaničkoj industriji (aditivi za goriva, elektromehanički senzori i slično).

3.2. Metodologija

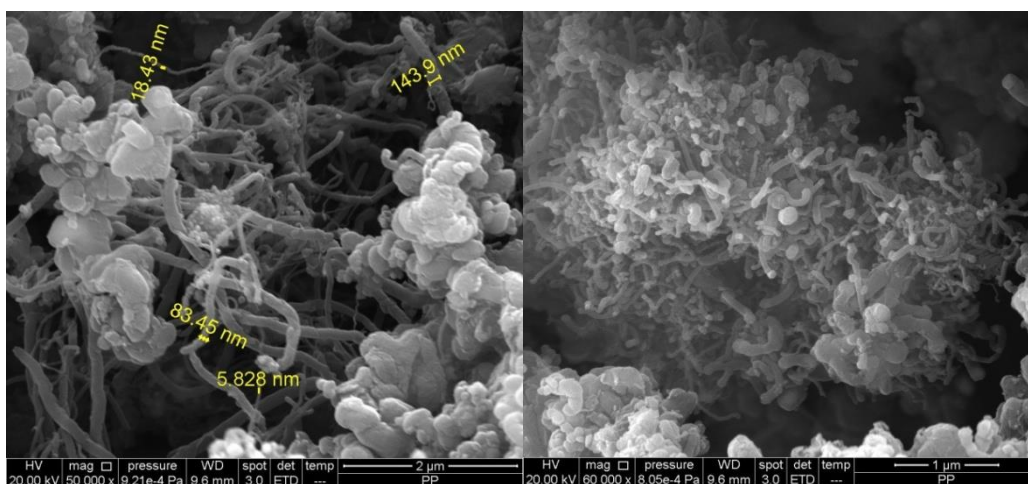
Prilikom eksperimentalne vakuumske pirolize otpadnih plastičnih materijala, korištena je peć Estherm LPT 50-450 s tri zone grijanja. U svakoj je zoni moguće zasebno podesiti temperaturu, vrijeme i brzinu grijanja. Vanjski dio peći je od nehrđajućeg lima, a radni prostor tvori aluminij-oksidna izolacijska ploča s grijačima koji su postavljeni u utoke. Spirale su napravljene od Kanthal žice koju karakterizira A1 kvaliteta.

Peć se prvih dvadesetak minuta zagrijavala u prvoj zoni na temperaturu do 750°C, dok se u narednih pedesetak minuta zagrijavala druga zona i to do temperature od 500°C. Dakle, za potrebe ovog eksperimenta postignuta temperatura pirolitičke peći iznosila je od 500 do 750°C. Tijekom procesa upotrijebljeno je 0,5 grama Ferrocene katalizatora, dok je težina samog uzorka plastike iznosila 1 gram. Katalizator Ferrocene se prilikom procesa zagrijavanja nalazio u prvoj zoni pirolitičke peći, dok je uzorak otpadne plastike bio smješten u drugoj zoni. Ostvarena temperatura od 500°C održavana je narednih pola sata, odnosno, otpadni plastični materijal podvrgnut je pirolizi na 500°C u trajanju od trideset minuta. Po okončanju procesa pirolitička je peć ugašena kako bi se mogla postepeno ohladiti.

Idući dio eksperimenta bio je usmjeren na detekciju samog prisustva nano čestica ugljika. U svrhu utvrđivanja je li došlo do sinteze CNT-a korištena je SEM metoda (*scanningelectronmicroscopy*) mikroskopije. Prilikom snimanja uzorka, uzorak se nalazio u vakuumu kako bi se osiguralo da fokus snimanja ostane na uzorku, te kako bi se eliminirala interakcija s česticama iz zraka.

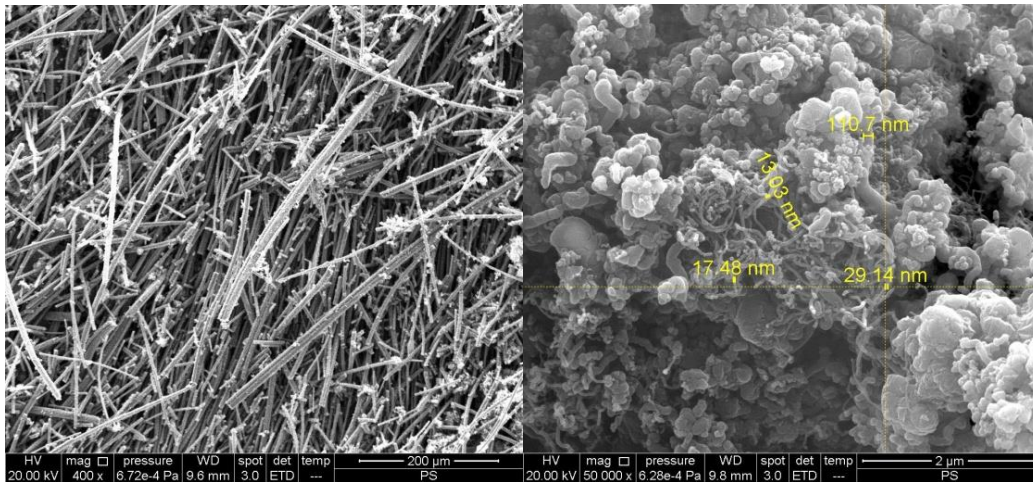
4. REZULTATI I RASPRAVA

Tijekom provođenja eksperimentalne vakuumske pirolize otpadnih plastičnih materijala, najprije je tijekom vremenskog perioda od trideset minuta pirolizom tretiran polipropilen i to pri temperaturi od 500°C. Ovaj je proces rezultirao produktom koji je vizualno moguće opisati kao crni talog na stijenkama cijevi, a karakterizirala su ga blago magnetska svojstva. Piroliza polipropilena nije rezultirala dobivenim nusproduktima kao što su masti ili bio-ulje. Uvjeti provedene eksperimentalne pirolize bili su u skladu s uvjetima koje su u svojem eksperimentu koristili autor Wulan i suradnici [14], te su shodno tome rekreirani njihovi rezultati, odnosno, sintetizirane su ugljikove nano čestice raznih veličina. Kao što je vidljivo na slici 2, dobivene su čestice promjera od 5.828 nanometara do 143.9 nanometara, a karakterizirao ih je filamentni ili nitasti oblik.



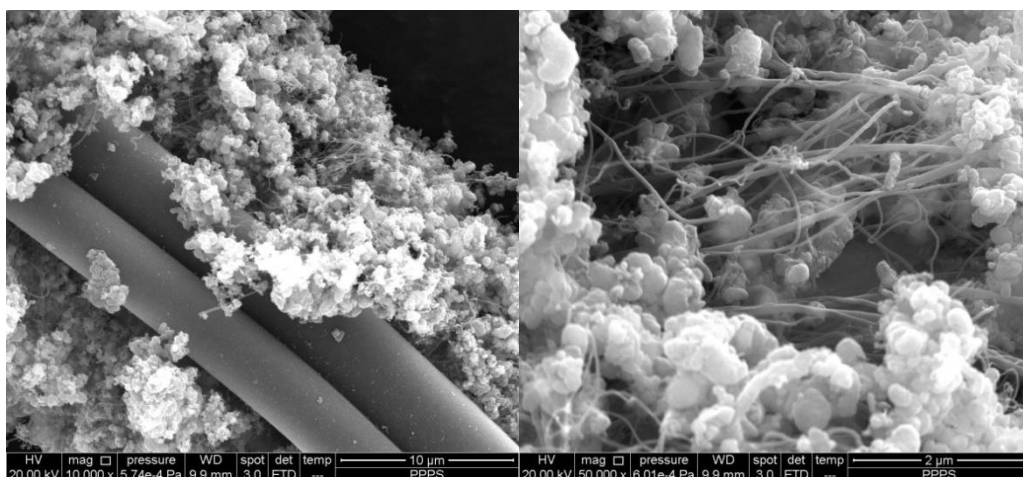
Slika 2. CNT cjevčice dobivene pirolizom polipropilena

Rad autora Wulan i suradnika predstavlja još jednu referentnu točku, te je komparacijom rezultata moguće utvrditi postojanje određene podudarnosti. Wulan i suradnici su korištenjem otpadne plastike (točnije polistirena), a uz korištenje istog katalizatora (Ferrocene) postigli stvaranje CNT cjevčica pri temperaturi od 780 stupnjeva Celzijevih [14]. Kao što je vidljivo na slici 3, dobiveni rezultati podudaraju se s rezultatima ovog eksperimenta; točnije, oba su eksperimenta rezultirala nastankom ugljikovih nano čestica pri gotovo identičnim uvjetima. Provedena eksperimentalna piroliza polistirena u ovom radu rezultirala je crnim talogom na stijenkama cijevi, dok je na samim krajevima cijevi detektirana prisutnost tragova ulja.



Slika 3. CNT cjevčice dobivene pirolizom polistirena

U sklopu provedenog eksperimenta provedena je piroliza polipropilena i polistirena u kombinaciji, te se dobiveni rezultati nisu znatno razlikovali od rezultata postignutih pojedinačnom obradom navedenih tvari – ovaj je dio eksperimenta također rezultirao nastankom crnog taloga te tragova masti na krajevima cijevi. Talog je bilo moguće ukloniti s cijevi bez poteškoća. Rezultati pirolize kombinacije polipropilena i polistirena vidljivi su na slici 4.



Slika 4. CNT cjevčice dobivene pirolizom kombinacije polipropilena i polistirena

Nakon provedene pirolize polistirena i polipropilena te njihove kombinacije, pristupljeno je pirolizi polietilen tereftalata, poznatijeg kao PET plastika. Rezultati pirolize svih prethodno spomenutih tvari prikazani su u tablici 1. Kao što je vidljivo iz tablice 1, piroliza PET plastike nije rezultirala njezinom potpunom obradom, te su po završetku procesa bili

vidljivi njezini ostaci. Također je izostao crni talog koji je nastao pri prethodne tri obrade. Posljedično je konzultirana dostupna literatura, te je utvrđeno da je proces potrebno ponoviti pri višoj temperaturi, s obzirom da su autori referentne literature koristili temperature od čak 800 stupnjeva Celzijevih te produljili trajanje samog procesa pirolize.

Tablica 1. Rezultati pirolize otpadne plastike

Vrsta otpadne plastike	Polipropilen	Polistiren	Mješavina polipropilena polistirena	Polietilen tereftalat (PET)
Opservacija i interpretacija rezultata	<p>-crni talog na stijenkama cijevi</p> <p>-izostanak masti ili bio-ulja</p> <p>-u skladu s referentnim rezultatima iz dostupne literature</p>	<p>-crni talog na stijenkama cijevi</p> <p>-tragovi ulja na krajevima cijevi</p> <p>-u skladu s referentnim rezultatima iz dostupne literature</p>	<p>-crni talog na stijenkama cijevi</p> <p>-tragovi masti na krajevima cijevi</p> <p>-u skladu s referentnim rezultatima iz dostupne literature</p>	<p>-nepotpuno odvijanje reakcije</p> <p>-izostanak crnog taloga; izostanak CNT-a</p> <p>-nije u skladu s referentnim rezultatima; preniska temperatura pirolize</p>

5. ZAKLJUČAK

Piroliza otpadnih materijala predstavlja vrlo koristan način recikliranja otpadne plastike te se pokazala izuzetno korisnom pri heterogenim, nesortiranim i neočišćenim plastičnim materijalima. Slijedom navedenoga, pirolizom otpadne plastike eliminira se potreba za prethodnim sortiranjem i čišćenjem prikupljenog otpada, čime se generiraju značajne uštede te se povećava učinkovitost cjelokupnog procesa upravljanja otpadnim materijalima. Piroliza otpadne plastike svakako predstavlja značajan korak prema ostvarenju društva bez otpada. Nadalje, pirolizom se dobivaju korisne tvari čija daljnja komercijalizacija na tržištu ostvaruje dodatne benefite za društvo i ekonomiju.

Jedan od potencijalnih nusprodukata pirolize su ugljikove nano cjevčice (CNT), a njihova se korisnost ogleda u njihovoj odličnoj električnoj i toplinskoj vodljivosti te čvrstoći, što ih čini poželjnim produktom pirolize. Zahvaljujući svojoj vodljivosti, CNT predstavlja poželjan materijal za izradu izolatora, što ga čini potencijalno vrijednim tržišnim i komercijalnim proizvodom. Iz navedenih je razloga u sklopu ovog rada proveden eksperiment kako bi se utvrdilo je li pirolizom otpadne plastike moguće sintetizirati CNT. U sklopu eksperimenta pirolizom su tretirane tri vrste otpadne plastike te njihova kombinacija. Pirolizompropilena dobiven je crni talog na stjenkama cijevi, te je mikroskopijom detektirana prisutnost ugljikovih nano cjevčica. Nadalje, piroliza polistirena također je rezultirala nastankom crnog taloga i detekcijom prisustva nano cjevčica, a opisani rezultati ponovili su se i nakon pirolize kombinacije polistirena i propilena. Sintetizirani crni talog karakterizirala su blago magnetična svojstva. Dobiveni rezultati u skladu su s podacima iz postojećih istraživanja i referentne literature. Naposljetku je provedena piroliza polietilen tereftalata, prilikom koje je utvrđen izostanak crnog taloga koji se pojavio pri pirolizi prethodna tri uzorka. Izostanak crnog taloga upućuje na izostanak sinteze ugljikovih nano cjevčica. Navedeni rezultat nije u skladu s podacima iz relevantne literature, s obzirom da su drugi autori pirolizom PET plastike uspjeli sintetizirati CNT, međutim to bi se moglo pripisati i činjenici da je prilikom eksperimenta opisanog u ovom radu korištena niža temperatura pirolize i kraće vrijeme reakcije. U budućnosti je potrebno rekreirati navedeni eksperiment ali uz višu temperaturu i uz dulje vrijeme pirolize uzorka PET plastike. Slijedom navedenoga, moguće je zaključiti kako piroliza otpadne plastike predstavlja vrlo učinkovit način reciklaže otpadnih materijala te poželjan način sinteze CNT-a.

6. LITERATURA

1. Albertsson, A., Huang, S. (1995) *Degradable Polymers, Recycling, and Plastics Waste Management*, Marcel Dekker Inc., New York
2. Chang, N., Pires, A. (2015) *Sustainable Solid Waste Management*, Wiley, Hoboken
3. Business Waste. Fashion Waste Facts and Statistics. <https://www.businesswaste.co.uk/your-waste/textile-recycling/fashion-waste-facts-and-statistics/>. pristupljeno 06. lipnja 2024. godine
4. World Health Organization. Electronic Waste. [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/electronic-waste-\(e-waste\)](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/electronic-waste-(e-waste)). pristupljeno 06. lipnja 2024. godine
5. UN Environment Programme. Global Waste Management Outlook 2024. <https://www.unep.org/resources/global-waste-management-outlook-2024>. pristupljeno 06. lipnja 2024. godine
6. Eurostat. Waste Statistics. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics#Waste_treatment. pristupljeno 06. lipnja 2024. godine
7. Letcher, T., Vallero, D. (2019) *A Handbook for Waste Management*, Academic Press, London
8. Oka, S. (2004) *Fluidized Bed Combustion in Practice*, Marcel Dekker, New York
9. Moldoveanu, S. (2010) *Pyrolysis of Organic Molecules with Application to Health and Environment*, Elsevier, Amsterdam
10. Scheirs, J., Kaminsky, W. (2006) *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, Wiley, Hoboken
11. Sam, K., Wampler, T. (2021) *Analytical Pyrolysis Handbook*, CRC Press, Boca Raton
12. Dobkin, D., Zuraw, M. (2003) *The Principles of Chemical Vapor Deposition*, Springer, New York
13. Wampler, T. (2007) *Applied Pyrolysis Handbook*, CRC Press, Boca Raton
14. Wulan, P., Sidauruk, J., Ningtyas, J. (2018) The Effect of Pyrolysis Temperature and Time of Polypropylene on Quality of Carbon Nanotube with Flame Synthesis Method," E3S Web Conf., vol. 67

POPIS SLIKA

Slika 1. Životni ciklus proizvoda [1]	8
Slika 2. CNT cjevčice dobivene pirolizom polipropilena	23
Slika 3. CNT cjevčice dobivene pirolizom polistirena	24
Slika 4. CNT cjevčice dobivene pirolizom kombinacije polipropilena i polistirena	24

POPIS TABLICA

Tablica 1. Rezultati pirolize otpadne plastike	25
--	----