

Primjena pirolize u recikliranju otpadne plasike

Tomić, Andrea

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:816318>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Andrea Tomić

**PRIMJENA PIROLIZE U RECIKLIRANJU
OTPADNE PLASTIKE**

Završni rad

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Andrea Tomić

Predala je izrađen završni rad dana: 20. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
doc. dr. sc. Marin Kovačić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 23. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA

Andrea Tomić

**PRIMJENA PIROLIZE U RECIKLIRANJU
OTPADNE PLASTIKE**

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zamjena: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Zagreb, rujan 2022.

SAŽETAK RADA

Većina zemalja u svijetu teži postizanju kružnog gospodarenja otpadom, tj. pretvaranju otpada u koristan resurs pri čemu otpad postaje sirovina koja se može ponovno upotrijebiti. Na taj se način čuva okoliš, otvaraju se nova radna mjesta te se potiče održivi gospodarski rast. Međutim, najveći problem predstavlja otpad koji nije biorazgradiv – plastika, a njega je najviše. Budući da se plastika dobiva iz nafte, reciklažom iste može se značajno spriječiti onečišćenje okoliša te smanjiti potreba za crpljenjem novih količina nafte.

Postoje četiri vrste reciklaže (obrade) plastičnog otpada – mehanička reobrada pojedinačne nekontaminirane plastike, mehaničko recikliranje, kemijsko (termo-kemijsko) recikliranje te spaljivanje otpada u svrhu dobivanja toplinske energije. Najznačajnije od njih je kemijsko recikliranje, odnosno kemijska razgradnja organskih materijala djelovanjem topline (piroliza) kojom se iz polimera otpadne plastike dobivaju monomeri koji se kasnije mogu upotrijebiti za dobivanje novih polimera.

U ovom radu obrađeno je ukupno osam tehnologija kemijskog recikliranja miješane otpadne plastike: toplinsko kreiranje (konvencionalna piroliza), plazma piroliza, piroliza potpomognuta mikrovalovima, katalitičko kreiranje, hidrokreiranje, konvencionalno rasplinjavanje i piroliza s *in-line* reformiranjem. Od njih osam, samo su tri komercijalno isplative, odnosno primjenjuju se u industrijskim razmjerima: toplinsko kreiranje (konvencionalna piroliza), katalitičko kreiranje i konvencionalno rasplinjavanje.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	II
1 UVOD.....	1
2 VRSTE PLASTIKE I PLASTIČNOG OTPADA	2
2.1 Poli(etilen-tereftalat) (PET)	3
2.2 Polietilen visoke gustoće (HDPE)	3
2.3 Poli(vinil-klorid) (PVC).....	3
2.4 Polietilen niske gustoće (LDPE).....	3
2.5 Polipropilen (PP).....	4
2.6 Polistiren (PS).....	4
2.7 Ostala (miješana) plastika	4
3 RECIKLIRANJE PLASTIČNOG OTPADA.....	5
3.1 Toplinsko krekiranje (konvencionalna piroliza).....	6
3.1.1 Plazma piroliza	9
3.1.2 Piroliza potpomognuta mikrovalovima	11
3.2 Katalitičko krekiranje	12
3.3 Hidrokreiranje	14
3.4 Konvencionalno rasplinjavanje.....	15
3.5 Plazma rasplinjavanje	17
3.6 Piroliza s <i>in-line</i> reformiranjem	18
4 USPOREDBA TEHNOLOGIJA ZA KEMIJSKO RECIKLIRANJE	19
4.1 Prednosti i nedostaci razmatranih tehnologija	19
4.2 Usporedba ključnih procesnih parametara.....	22
5 ZAKLJUČAK.....	26
6 POPIS SIMBOLA	28
7 LITERATURA	29

POPIS SLIKA

Slika 2-1 Vrsta plastika, njihove oznake te primjeri proizvoda izrađeni od njih	2
Slika 3-1 Metode recikliranja čvrstog plastičnog otpada; tehnologije kemijskog recikliranja za tretiranje plastičnog otpada prikazane su sivom bojom	6

POPIS TABLICA

Tablica 3-1 Kapaciteti komercijalnih postrojenja	8
Tablica 3-2 Industrijska postrojenja koja koriste konvencionalnu pirolizu u preradi plastike	9
Tablica 3-3 Industrijska postrojenja za katalitičko kreiranje plastike	13
Tablica 3-4 Industrijska postrojenja za hidrokreiranje plastike.....	14
Tablica 3-5 Industrijska postrojenja koja koriste tehnologiju rasplinjavanja u procesu reciklaže otpadne plastike.....	16
Tablica 4-1 Prednosti i nedostataka razmatranih tehnologija.....	19
Tablica 4-2 Ključni parametri za analizu tehnologija koje se koriste za kemijsko recikliranje otpadne plastike	23

1 UVOD

Pojam plastika (poliplasti, plastične mase) obuhvaća različite umjetne ili poluumjetne materijale izrađene od organskih polimera koji se mogu lijevati i/ili oblikovati pri povišenom tlaku i temperaturi. Materijali izrađeni od plastike ubrajaju se u polimerne materijale koje karakterizira svojstvo deformiranja bez loma – plastičnost, te izuzetna žilavost. Uz nisku gustoću, razmjerno su jeftini te se mogu koristiti za razne proizvode i u razne svrhe. Sve to omogućilo je da plastični proizvodi uđu u široku upotrebu diljem svijeta (Rogošić, 2022).

Kao što je već opće poznato, problem kod korištenja plastike nastaje prilikom njezina odlaganja i zbrinjavanja. Naime, budući da nije biorazgradiva, tj. potreban je dugi niz godina za njezinu razgradnju, njezino neadekvatno odlaganje u okoliš ostavlja trajne i ozbiljne posljedice. Kako bi se to spriječilo, jedino rješenje koje se nameće je reciklaža. Time ne samo da se čuva okoliš na izravan (sprječava se onečišćenje zemlje, oceana, rijeka itd.) i neizravan način (smanjuje se potreba za novim količinama nafte), već se otvaraju i nova radna mjesta te potiče održivi gospodarski rast s ciljem prelaska na kružno gospodarenje otpadom u kojem se otpad jedne industrije pretvara u korisnu sirovinu koja se može upotrijebiti u nekoj drugoj ili čak istoj industriji.






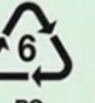








Generalno govoreći, postoje četiri osnovna načina reciklaže (obrade) plastičnog otpada – mehanička reobrada pojedinačne nekontaminirane plastike, mehaničko recikliranje, kemijsko recikliranje (kod kojeg dolazi do kemijske razgradnje organskih materijala djelovanjem topline na visokim temperaturama – piroliza) te spaljivanje otpada u svrhu dobivanja toplinske energije.

Kemijsko (termo-kemijsko) recikliranje obuhvaća procese u kojima se plastični polimeri kemijski razgrađuje (engl. *degrade*), tj. lome (engl. *break down*) na monomere, te se nakon toga ponovno spajaju u nove polimere koji se koriste za proizvodnju nove plastike.

U ovom radu obrađene su tehnologije termo-kemijskog recikliranja (ukupno osam) miješane otpadne plastike s pregledom određenih zakonitosti za pojedine vrste plastika. Dan je pregled prednosti i nedostataka pojedinih tehnologija te usporedba ključnih procesnih parametara bitnih za odabir najprikladnije tehnologije – temperatura, osjetljivosti na kvalitetu sirovine (kontaminiranost plastičnog otpada) te prinos i oporavak materijala koji se dobiva procesom (engl. *yield and material recovery*).

2 VRSTE PLASTIKE I PLASTIČNOG OTPADA

U svakodnevnom životu postoji šest osnovnih vrsta plastike. Svaka od njih označena je brojem 1 – 6. Plastika označena brojem 7 obuhvaća svu preostalu plastiku (Slika 2-1).

 PET	 HDPE	 PVC	 LDPE	 PP	 PS	 OTHER
poli(etilen-tereftalat)	polietilen visoke gustoće	polivinil klorid	polietilen niske gustoće	polipropilen	polistiren	ostalo
plastične boce za piće i slična ambalaža 	boce deterdženta, ulja, sokova, igračke i pojedine vrećice 	igračke, ambalaža kemikalija, folije za pakiranje, prozor, vrata, namještaj 	vrećice, folije za oblaganje papirnatih kutija 	vrećice čipsa, slamke, čepovi, tanjuri, čašice za jogurt 	plastično posuđe, razna kućišta, tvrda plastična ambalaža 	PE, ABS, PA, PBT, CD-ovi 
RECIKLIRA SE	DJELOMIČNO SE RECIKLIRA	NE RECIKLIRA SE	RECIKLIRA SE	DJELOMIČNO SE RECIKLIRA	NE RECIKLIRA SE	DJELOMIČNO SE RECIKLIRA

Slika 2-1 Vrsta plastika, njihove oznake te primjeri proizvoda izrađeni od njih (prilagođeno prema: Reciklaža.biz, 2021)

Kao što se može vidjeti na slici (Slika 2-1), osnovne vrste plastike su:

- 1 PET – poli(etilen-tereftalat) (engl. *polyethylene terephthalate*),
- 2 HDPE – polietilen visoke gustoće (engl. *high-density polyethylene*),
- 3 PVC – poli(vinil-klorid) (engl. *polyvinyl chloride*),
- 4 LDPE – polietilen niske gustoće (engl. *low-density polyethylene*),
- 5 PP – polipropilen (engl. *polypropylene*),
- 6 PS – polistiren (engl. *polystyrene*),
- 7 Ostali plastični materijali su: PE – polietilen (engl. *polyethylene*), ABS – akrilonitril butadien stiren (engl. *acrylonitrile butadiene styrene*), PA – poliamid (engl. *polyamide*), najloni (engl. *nylons*), PBT – polibutilen tereftalat (engl. *polybutylene terephthalate*) itd.

2.1 Poli(etilen-tereftalat) (PET)

Poli(etilen-tereftalat) (PET) postao je osnovni izbor za proizvodnju plastične ambalaže u razne prehrambene svrhe, boce za vodu, sokove, bezalkoholna pića itd. Zbog svojih svojstava izuzetno je prikladan za izradu laganih spremnika velikih kapaciteta otpornih na tlak. Ostale uobičajene primjene PET-a su u izradi električnih izolacija, listova za tiskanje, magnetskih traka, rendgenskih snimaka, fotografskih filmova itd. (Anuar Sharuddin, 2016).

2.2 Polietilen visoke gustoće (HDPE)

Glavna karakteristika HDPE-a je dugi linearni polimerni lanac s visokim stupnjem kristalnosti i niskim stupnjem razgranavanja, što u konačnici dovodi do visoke čvrstoće materijala. Zbog svojstva visoke čvrstoće, HDPE se široko koristi u proizvodnji boca za mlijeko, boca za deterdžente, spremnika za ulje, igračka te još mnogo toga. Različite primjene HDPE-a doprinose da zauzima oko 17,6 % plastičnog otpada u krutom komunalnom otpadu (engl. *Municipal Solid Waste – MSW*) (Anuar Sharuddin et al., 2016).

2.3 Poli(vinil-klorid) (PVC)

Za razliku od ostalih termoplasta (plastomera) – kao što su polietilen (PE), polistiren (PS) i polipropilen (PP) koji se mogu omekšavati zagrijavanjem, a dobivaju se isključivo iz nafte, PVC se može dobiti iz mješavine 57 % klora (iz industrijskih soli) i 43 % ugljika (iz ugljikovodične sirovine, npr. etilen). Klor čini PVC izuzetno otpornim na vatru, stoga je pogodan za izradu električnih izolacija. Kompatibilnost PVC-a da se miješa s raznim dodacima (tvarima), čini ga svestranom plastikom. Primjeri primjene PVC-a u svakodnevnom životu su: izolacija žica i kabela, okviri prozora, čizme, folija za hranu, medicinski uređaji, vrećice za krv, interijeri automobila, razna ambalaža, kreditne kartice, umjetna koža itd. (Anuar Sharuddin et al., 2016).

2.4 Polietilen niske gustoće (LDPE)

Za razliku od HDPE-a, lanci LDPE-a po svojoj su strukturi razgranatiji, što u konačnici rezultira slabijom međumolekularnom silom, a samim time i nižom vlačnom čvrstoćom i tvrdoćom. Međutim, LDPE ima bolju rastezljivost (engl. *ductility*) od HDPE-a, budući da bočno grananje polimernih lanaca uzrokuje da je struktura manje kristalna, te shodno tome i lakša za oblikovanje. Izuzetno je otporan na vodu, stoga se često koristi za proizvodnju

plastičnih vrećica, folija za pakiranje, vrećica za smeće te još mnogo toga. Svi ovi predmeti koriste se u svakodnevnom životu, zbog čega se LDPE otpad nakuplja iz dana u dan u enormnim količinama. Prema dostupnim podacima, LDPE slovi kao drugi najveći plastični otpad u krutom komunalnom otpadu, odmah iza polipropilena (PP) (Anuar Sharuddin et al., 2016).

2.5 Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP) je zasićeni polimer s linearnim lancem ugljikovodika koji ima jako dobru kemijsku i toplinsku otpornost. Za razliku od HDPE-a, PP se ne topi na temperaturi nižoj od 160 °C te ima manju gustoću, no zbog toga ima veću tvrdoću i krutost što ga čini izuzetno poželjnim u industriji plastike. Udio otpada koji PP zauzima u krutom komunalnom otpadu u kategoriji plastičnog otpada je 24,3 %. To ga čini plastikom „broj 1“ među otpadnom plastikom koju se može naći u krutom komunalnom otpadu. Svakodnevni primjeri primjene PP-a su: čepovi, slamke, posude za cvijeće, uredske mape, odbojnici automobila, kante, tepisi, namještaj, kutije za pohranu, čašice za jogurt te još mnogo toga (Anuar Sharuddin et al., 2016).

2.6 Polistiren (PS)

Polistiren (PS) je plastika izrađena od monomera stirena dobivenih iz tekućih petrokemijskih proizvoda. Struktura PP sastoji se od dugog lanca ugljikovodika s fenilnom skupinom koja je vezana na svaki drugi atom ugljika. PS je po prirodi bezbojan, no može se lako obojiti bojilima. Otpornost na toplinu, trajnost, čvrstoća i lakoća čine ga poželjnim za upotrebu u različitim sektorima kao što su građevinarstvo, medicina, pakiranje hrane, proizvodnja elektronskih uređaja i uređaja bijele tehnike, igračaka itd. Širok raspon primjene donosi i veliku količinu PS otpada u krutom komunalnom otpadu koja se akumulira svake godine. Premda proizvodi izrađeni od PS-a spada u kategoriju plastike, ljudi ih obično ne odlažu u kantu za recikliranje zbog čega često završe u smeću (Anuar Sharuddin et al., 2016).

2.7 Ostala (miješana) plastika

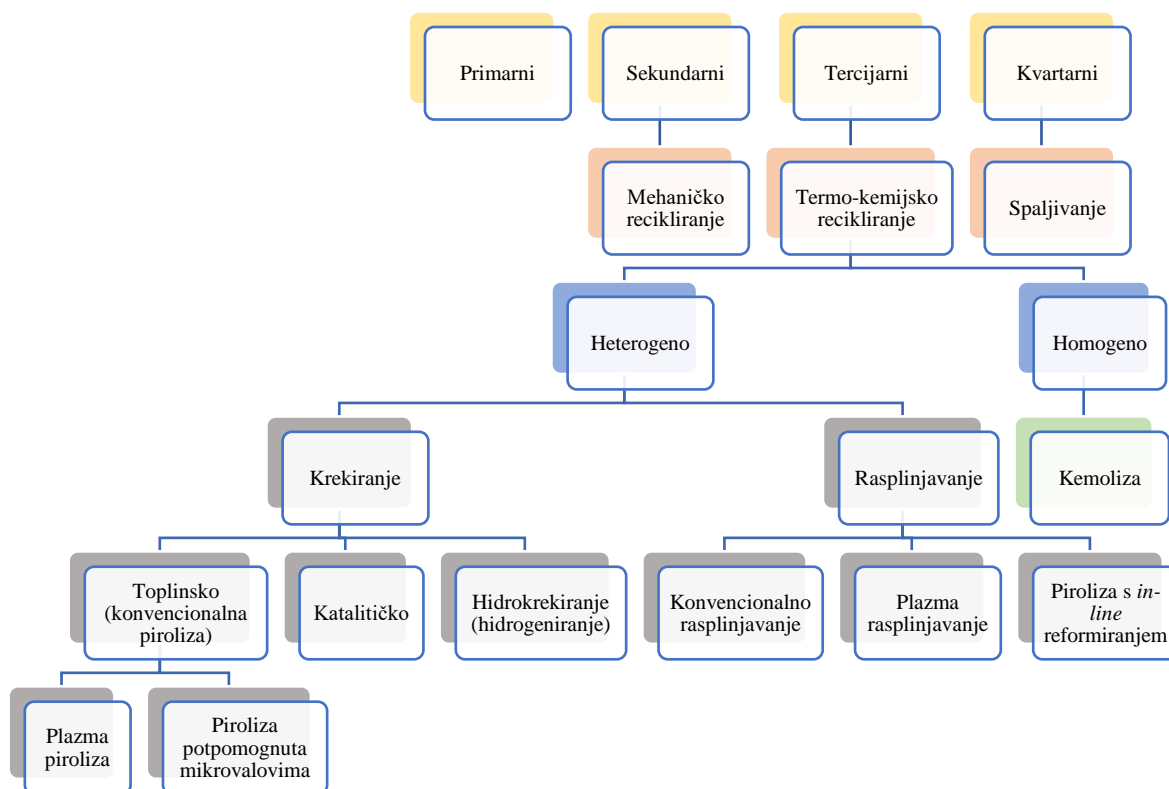
U ostalu plastiku ubrajaju se PE, ABS, PA, PBT itd. Većinom su to žilave plastike koje se koriste za proizvodnju kućišta za računala, monitore, pisače, CD-ove te mnoge druge stvari.

3 RECIKLIRANJE PLASTIČNOG OTPADA

Prema Singh et al. (2017), generalno govoreći, čvrsti plastični otpad (engl. *solid plastic waste*) reciklira se na četiri različita načina (Slika 3-1) (Solis i Silveira, 2020):

1. primarno recikliranje – poznato još kao recikliranje u zatvorenom krugu (engl. *closed loop recycling*) podrazumijeva mehaničku reobradu (ponovnu obradu) pojedinačne nekontaminirane plastike, što u konačnici rezultira proizvodom jednake kvalitete;
2. sekundarno recikliranje – mehaničko recikliranje koje dovodi do narušavanja kvalitete (engl. *downgrade*) recikliranog materijala;
3. tercijarno recikliranje – kemijsko (termo-kemijsko) recikliranje ili recikliranje sirovine (engl. *feedstock recycling*) pri kojem se polimeri razgrađuju na monomere; ovim načinom recikliranja dobiva se materijal visoke kvalitete;
4. kvartarno recikliranje – spaljivanje otpada zbog dobivanja toplinske energije.

Primarni način recikliranja nije prikladan za kruti komunalni otpad (engl. *municipal solid waste*) zato što se kontaminirana miješana plastika ne može adekvatno preraditi. Kada je riječ o sekundarnom recikliranju, ono zahtijeva sortiranost otpada, što stvara velike troškove i gubitke materijala, stoga je ekonomski neisplativo. Međutim, tercijarno recikliranje nudi izuzetan povrat/oporavak (engl. *recovery*) kvalitete materijala, omogućava proizvodnju sirovog materijala, podupire ponovnu upotrebu plastike, te je u skladu s trenutačnom ambicijom da se „zatvori petlja o plastici“, pri čemu plastični otpad kao takav predstavlja velik potencijal kao izvor za proizvodnju kemikalija i goriva. Na posljetku, kvartarno recikliranje, tj. spaljivanje nije najzahvalnija metoda, premda se koristi u mnogim zemljama kao privremeno rješenje, budući da se tako dobiven materijal više ne može upotrijebiti, a i sama metoda nije u potpunosti usklađena s razvojnim načelima kružnog gospodarstva.



Slika 3-1 Metode recikliranja čvrstog plastičnog otpada; tehnologije kemijskog recikliranja za tretiranje plastičnog otpada prikazane su sivom bojom (prilagođeno prema: Solis i Silveira, 2020)

3.1 Toplinsko kreiranje (konvencionalna piroliza)

Toplinsko kreiranje (engl. *thermal cracking*), poznato još kao i konvencionalna piroliza (engl. *conventional pyrolysis*), je tehnologija obrade otpadne plastike koju je teško depolimerizirati, poput višeslojne plastične ambalaže koja se zbog toga obično spaljivala, što je ujedno glavna prednost ove metode. Sam proces konvencionalne pirolize odvija se na umjerenim do visokim temperaturama u odsustvu kisika.

Nedostaci ove metode recikliranja su složenost reakcija te velika količina energije potrebna za odvijanje samog procesa. Proces također može biti značajno složeniji i zahtjevniji ako je otpadna plastika pomiješana s kontaminantima. Naime, piroliza ima nisku toleranciju na poli(vinil-klorid) (PVC) prisutan u sirovini, zbog čega se u ulju mogu pojaviti spojevi klora koji dodatno otežavaju sam proces pirolize (Solis i Silveira, 2020).

Za konvencionalnu pirolizu može se reći kako je poprilično jednostavna tehnologija u kojoj se parametri procesa mogu mijenjati kako bi se optimizirala distribucija i prinos proizvoda (engl. *product yield*) sukladno trenutnim preferencijama i potrebama. Parametri koji utječu na konačan proizvod su (Solis i Silveira, 2020):

- temperatura,
- tlak,
- vrijeme zadržavanja,
- uvođenje katalizatora i
- brzina zagrijavanja.

Općenito govoreći, procesna temperatura jedan je od najvažnijih radnih parametara tijekom pirolize budući da kontrolira reakciju lomljenja lanaca polimera. Molekule se međusobno privlače pomoću Van der Waalsove sile što sprječava kolaps molekula. Kada se temperatura u sustavu poveća, vibracija molekula unutar sustava također se poveća, stoga molekule teže isparavanju čim dalje od površine objekta. Prema tome, što je radna temperatura procesa viša ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), to molekule u većoj mjeri isparavaju te je prinos plina, ali i čađe veći. Što je temperatura procesa niža ($300 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), to molekule u manjoj mjeri isparavaju te je stoga prinos plina manji, ali zato ulja veći (Anuar Sharuddin et al., 2016).

Proizvodi termičkog krekiranja otpadne plastike su plin, ugljen (čađa) i tekuće ulje. U mnogim slučajevima, pirolitičko ulje (engl. *pyrolytic oil*) je najpoželjniji proizvod iz procesa zbog svoje relativno visoke kalorične vrijednosti te široke mogućnosti primjene, kao npr. u mješavinama nafte. Međutim, pirolitičko ulje često zahtijeva dodatnu obradu (poboljšanje) prije daljnje uporabe. Temperature procesa termičkog krekiranja kreću se između 300 i $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Anuar Sharuddin et al., 2016; Solis i Silveira, 2020).

Što se tiče tlaka, tlak ima značajniji utjecaj jedino na vrijeme zadržavanja (engl. *residence time*) i to pri nižoj temperaturi. Porastom temperature, učinak tlaka na vrijeme zadržavanja (prosječno vrijeme koje čestice plastike provedu u reaktoru; može imati velik utjecaj na distribuciju izlaznih proizvoda) drastično se smanjuje. Međutim, dulje vrijeme zadržavanja omogućava da se dobiju toplinski stabilniji proizvodi kao što su ugljikovodici male molekulske mase i plin koji ne kondenzira. To naravno ovisi od plastike do plastike te vrijedi do određene temperature za svaku plastiku, no ako se premaši ta određena temperatura, vrijeme zadržavanja nema značajniju ulogu na distribuciju izlaznih proizvoda. Prema tome, može se zaključiti kako su tlak i vrijeme zadržavanja faktori koji uvelike ovise o temperaturi te mogu imati značajan utjecaj na distribuciju jedino pri nižim temperaturama. Viši tlak

povećava prinos plinovite faze i utječe na distribuciju molekulske mase i za tekuće i za plinovite proizvode jedino pri visokim temperaturama. Međutim, piroliza plastike većinom se obavlja pri atmosferskom tlaku budući da bi, s ekonomskog gledišta, dodatne jedinice kao što su kompresor i transmiteri tlaka, sasvim sigurno povećavali operativne troškove. Prema tome, tlak ne igra značajniju ulogu u procesima pirolize (Anuar Sharuddin et al., 2016).

U svijetu postoji niz postrojenja (Tablica 3-1) koji prerađuju plastiku koristeći isključivo konvencionalnu pirolizu kao tehnologiju. Dva takva primjera su postrojenja u Seville i Almeriji (Španjolska) u vlasništvu tvrtke Plastic Energy. Plastic Energy koristi toplinsku anaerobnu pretvorbu (engl. *thermal anaerobic conversion*) koja uključuje taljenje i rasplinjavanje plastike nakon čega dolazi do kondenzacije i rafiniranja. Premda takva postrojenja mogu prerađivati sve vrste plastičnog otpada, učinkovitost i profitabilnost procesa ovise ponajviše o sirovini koja se prerađuje, tj. o mješavini i kvaliteti te sirovine. Produkti iz procesa su alternativna goriva i/ili ulje koje se koristi za proizvodnju nove plastike (Solis i Silveira, 2020).

Tablica 3-1 Kapaciteti komercijalnih postrojenja (Solis i Silveira, 2020)

Naziv procesa / postrojenja	Lokacija postrojenja	Kapacitet postrojenja
Mogami-Kiko	Japan	3 t/d
Royco Beijing	Kina	6 kt/d
Sapporo/Toshiba	Japan	14,8 kt/y
Gossler Evitec	Njemačka	1 kt/y
Changing World Technologies	SAD	31 470 toe/y

Tablica 3-2 (Solis i Silveira, 2020) prikazuje još neka industrijska postrojenja u svijetu koja koriste konvencionalnu pirolizu kao tehnologiju procesa za reciklažu otpadne plastike. Međutim, u ovoj tablici su prikazane i temperature procesa (za postrojenja za koja su podaci dostupni), sastav sirovine koja ulazi u proces te prinosi (engl. *yield*), tj. izlazni proizvodi procesa i njihova distribucija. Kao što se može primijetiti, temperature procesa nerijetko prelaze 450 °C, dok su izlazni proizvodi najčešće energija, ulje i plin.

Tablica 3-2 Industrijska postrojenja koja koriste konvencionalnu pirolizu u preradi plastike (Solis i Silveira, 2020)

Naziv procesa / postrojenja	Temperatura procesa (°C)	Sastav sirovine	Prinosi / proizvodi procesa
PYROPLEQ	450 – 500	plastični otpad, kruti komunalni otpad	energija
Akzo Nobel	700 – 900	PVC obogaćen plastičnim otpadom	HCl, CO, H ₂ , CH ₄
PKA-Kiener	450 – 500	plastični otpad, kruti komunalni otpad	plin, energija
Siemens - KWU	450 – 500	PE, PP, PS	65 % plin, 35 % čvrsti ostatak
DBA process	450 – 500	plastični otpad	energija
Kobe Steel	450 – 500	plastični otpad	ulje i plin
Ebara	nepoznato	plastični otpad	energija
Mogami-Kiko	nepoznato	PP (67 %), PE (33 %)	79 % ulje, 12 % plin, 9 % čvrsti ostatak
Hitacho-Zosen	nepoznato	PE (55 %), PP (28 %), PS (17 %)	84 % ulje, 10 % plin, 6 % čvrsti ostatak
Royco Beijing	nepoznato	PE, PP, PS, otpadna ulja	87 % ulje, 10 % plin, 3 % čvrsti ostatak
Chiyoda process	nepoznato	plastični otpad	50 % ulje, 16 % plin, 34 % čvrsti ostatak
Plastic Energy	nepoznato	plastični otpad	ulje, alternativna goriva

Posljednjih godina veliku pozornost u području reciklaže plastike privukle su dvije tehnologije konvencionalne pirolize:

1. plazma piroliza i
2. piroliza potpomognuta mikrovalovima.

3.1.1 Plazma piroliza

Riječ plazma (engl. *plasma*) dolazi od grčke riječi *πλάσμα* (oblikovanje, tvorba), a označava ioniziranu plinovitu tvar koja je električni neutralna zbog toga što uz neutralne atome i molekule sadrži jednak broj pozitivnih iona i slobodnih elektrona. Obično se smatra posebnim (četvrtim) agregatnim stanjem budući da ima različita svojstva u odnosu na krutine, tekućine i plinove, tj. po svojim svojstvima slična je plinu zbog toga što nema određen oblik i obujam, a različita je od plina zbog toga što tvori oblik jedinstvenog tijela u

prisustvu vanjskih sila (npr. uslijed jakog magnetskog polja oblikuje električne izboje). Čestice koje tvore plazmu izrazito su velike kinetičke energije (Hrvatska enciklopedija, 2021.)

Kada je riječ o plazma pirolizi (engl. *plasma pyrolysis*), ona objedinjuje konvencionalnu pirolizu s termo-kemijskim svojstvima plazme kako bi se plastični otpad pretvorio u sintetski plin. Procesne temperature tijekom plazma pirolize vrlo su visoke, kreću se između 1730 i 9730 °C, pri čemu se otpadna plastika razgrađuje na monomere. Sam proces iznimno je brz, te traje između 0,01 i 0,5 sekundi ovisno o temperaturi procesa i vrsti otpada. Sintetski plin (engl. *syngas*) koji tom prilikom nastaje sastoji se uglavnom od CO, H₂ te manje količine ugljikovodika (Solis i Silveira, 2020).

Plazma piroliza ima nekoliko prednosti u odnosu na konvencionalnu pirolizu, a najznačajnija među njima je mogućnost sveobuhvatne (opsežne) razgradnje (degradacije) polimera. Plin proizveden na takav način ima nizak sadržaj katrana te visoku ogrjevnu vrijednost, što ga čini pogodnim za proizvodnju električne energije u turbinama ili za proizvodnju vodika. Plazma piroliza prikladna je i za obradu mješovite otpadne plastične mase te se pokazala kao obećavajuća tehnologija za proizvodnju plinovitih goriva i kemijskih proizvoda. Također, rješava problem stvaranja toksičnih spojeva u sintetskom plinu zbog toga što je temperatura procesa dovoljno visoka da se takvi spojevi razgrade te da se ograniči stvaranje slobodnog klora. Inače, problem slobodnog klora jako je čest i u drugim tehnologijama kemijskog recikliranja. Naposljetku, valja napomenuti kako tehnologija plazma pirolize ima izrazito nisku razinu štetnih emisija (Solis i Silveira, 2020).

Općenito, tehnologija plazma pirolize u širokoj je upotrebi ponajviše za obradu metala te sintezu materijala. Zbog ekonomskih i pravnih aspekata, glavna primjena joj je i dalje uništavanje opasnog otpada, a ne recikliranje plastike, stoga je plazma piroliza otpadne plastike istražena isključivo u laboratorijskim uvjetima i razmjerima (Solis i Silveira, 2020). Još uvijek postoji određeni tehnički izazovi koje je potrebno riješiti prije nego li ova vrsta tehnologije ispuni zahtjeve gospodarenja otpadom (engl. *waste management requirements*) te postane ekonomski isplativa, tj. komercijalno dostupna. Izazovi se razlikuju ovisno o specifičnosti pojedinih plazma tehnologija. Tang et al. (2013) navode kako postoji ogroman interes za pronalaženje prikladne plazma tehnologije za obradu plastičnog otpada te zaključuju kako bi tehnologija reaktora s izljevom fluida (engl. *spout-fluid bed reactor technology*) mogla biti zanimljivo rješenje (Solis i Silveira, 2020).

3.1.2 Piroliza potpomognuta mikrovalovima

Tehnologija pirolize potpomognute mikrovalovima (engl. *microwave-assisted pyrolysis*) u procesu recikliranja otpadne plastike podrazumijeva miješanje plastike s dielektričnim materijalom koji ima svojstvo visoke apsorpcije mikrovalova (engl. *microwave-absorbent dielectric material*). Toplina apsorbirana iz mikrovalova prenosi se na plastiku kondukcijom. Izvori mikrovalnog zračenja dopuštaju vrlo visoke temperature i brzine zagrijavanja te su izrazito učinkoviti u pretvorbi električne energije u toplinu i u prijenosu te topline na masu koja se zagrijava. Proces pirolize potpomognute mikrovalovima ima nekoliko prednosti u odnosu na proces konvencionalni pirolize (Solis i Silveira, 2020):

- ravnomjerna raspodjela topline,
- veće brzine zagrijavanja,
- veća kontrola nad procesom i
- veća brzina obrade plastike.

Magnituda, odnosno jakost zagrijavanja ovisi ponajviše o dielektričnoj čvrstoći materijala. Općenito, plastika ima slabu dielektričnu čvrstoću, stoga kada se miješa s dielektričnim apsorbentom učinkovitost zagrijavanja varira ovisno o vrsti materijala s kojim se miješa. Velike fluktuacije (neravnomjernosti) u sastavu plastičnog otpada mogu predstavljati popriličan izazov. Budući da učinkovitost zagrijavanja varira ovisno o vrsti apsorbenta, primjena ove metode recikliranja u industrijskim razmjerima može biti otežana. Također, još jedan od izazova je i nedostatak informacija za kvantificiranje svojstava dielektričnih materijala koji određuju učinkovitost zagrijavanja u samom procesu.

Godine 2001., Ludlow-Palafox i Chase testirali su potencijal pirolize potpomognute mikrovalovima za recikliranje ambalaže, uključujući tanke aluminijske i polimerne laminate (pločice) često prisutne u komunalnom otpadu. Rezultati su pokazali kako je tehnologija pirolize potpomognute mikrovalovima veoma prikladna za obradu takvih materijala te da bi mogla poslužiti za obradu komunalnog otpada.

Do sada je ova tehnologija proučavana isključivo u laboratoriju. Između 2003. i 2005. godine, tvrtka Stena Metall, zajedno s nekoliko drugih partnera, pokrenula je projekt istraživanja potencijala pirolize potpomognute mikrovalovima kao alternativnu metodu recikliranja kompozita koji koriste staklena vlakna kao ojačanja (engl. *glass fibre reinforced composites*). Za te potrebe, razvijena je laboratorijska oprema i „pilot“ postrojenje. Rezultati su pokazali da tehnologija zahtijeva dodatna usavršavanja i puno veće proizvodne kapacitete

kako bi bila komercijalno isplativa. Tehnologija nije analizirana na industrijskoj razini djelomično i zbog nepostojanja dovoljne količine podataka za kvantificiranje dielektričnih svojstava tretiranog otpada, što je pak neophodno za pravovaljanu procjenu učinkovitosti zagrijavanja mikrovalovima (Solis i Silveira, 2020).

3.2 Katalitičko kreiranje

Dodavanjem katalizatora u proces pirolize mogu se postići znatne uštede u reciklaži otpadne plastike. Naime, katalizator smanjuje energiju aktivacije procesa te zbog toga ubrzava kemijsku reakciju, pri čemu ostaje nepromijenjen do kraja procesa. Zbog toga što ubrzava kemijsku reakciju, smanjuje se potrebna temperatura procesa te posljedično tomu i količina energije potrebne za zagrijavanje. Dodavanjem katalizatora, procesna temperatura može se sniziti na 300 – 350 °C. Za usporedbu, temperature tijekom konvencionalne pirolize nerijetko prelaze 450 °C. Također, katalizatori se koriste i za poboljšavanje kvalitete izlaznih proizvoda te za dobivanje nafte sa svojstvima sličnima fosilnim gorivima (Anuar Sharuddin et al., 2016; Solis i Silveira, 2020).

Do sada, većina ispitivanja katalitičkog kreiranja plastike obavljena je na čistim polimerima budući da kontaminanti (spojeva klora i dušika) prisutni u miješanoj otpadnoj plastici mogu značajno utjecati na sam proces pirolize. Naime, spojevi klora i dušika teže deaktiviraju katalizatora. Budući da imaju tendenciju blokiranja njegovih pora, često je potrebna prethodna obrada otpadne plastike kako bi se to spriječilo.

Za razliku od konvencionalnog procesa kreiranja, ako se odabere odgovarajući katalizator, katalitički proces kreiranje osim niže radne temperature polučit će i većim prinosom dobivenog ulja za većinu vrsta plastike (86 – 92 %). Također, katalizatori se u velikoj mjeri koriste i za optimizaciju distribucije i selektivnost proizvoda u kontekstu proizvodnje automobilskih goriva i kemikalija u petrokemijskoj industriji. Shodno tomu, katalitička razgradnja polimera slijedi iste „reakcijske korake“ kao i katalitičko kreiranje ugljikovodika u rafinerijama nafte, pri čemu su korišteni katalizatori nerijetko slični, ako ne i isti onima korištenima pri katalitičkom kreiranju ugljikovodika (Solis i Silveira, 2020).

Postoje dvije vrste katalizatora: homogeni (uključuju samo jednu fazu) i heterogeni (uključuju više od jedne faze). Najčešći tip koji se koristi su heterogeni katalizatori budući da se tekuća faza proizvoda lako može odvojiti od krutog katalizatora. Upravo zbog toga,

heterogeni katalizatori su ekonomski poželjniji jer se mogu ponovno upotrijebiti. Heterogeni katalizatori mogu se klasificirati kao:

- nanokristalni zeoliti (engl. *nanocrystalline zeolites*),
- konvencionalne kisele krutine (engl. *conventional acid solid*),
- mezostrukturirani katalizatori (engl. *mesostructured catalyst*),
- metali potpomognuti ugljikom (engl. *metal supported on carbon*) i
- bazični oksidi (engl. *basic oxides*).

Struktura zeolita oblikovana je trodimenzionalnim okvirom gdje atomi kisika povezuju tetraedarske strane. Izgrađeni su od različitih omjera $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ovisno o vrsti. Omjeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ određuje reaktivnost zeolita te samim time distribuciju krajnjeg proizvoda pirolize. Primjeri nanokristalnih zeolita su: HZSM-5, HUSY, H β i HMOR. To su ujedno i najčešće korišteni katalizatori u istraživanjima pirolize plastičnog otpada. Osim toga, katalizatori koji nisu zeoliti, kao što su silicij-aluminij, MCM-41 i silikati, također su dobili veliku pozornost u trenutnim istraživanjima (Anuar Sharuddin et al., 2016).

Nekoliko je značajnijih komercijalnih procesa katalitičkog krekiranja na industrijskoj razini u svijetu. Tablica 3-3 prikazuje neke od tih procesa/postrojenja te katalizatore koje koriste.

Tablica 3-3 Industrijska postrojenja za katalitičko krekiranje plastike (Solis i Silveira, 2020)

Naziv procesa / postrojenja	Temperatura procesa (°C)	Katalizator	Sastav sirovine	Prinosi / produkti procesa
Zadgaonkar	350	nepoznato	PE, PP, PS, PVC, PET	75 % ulje, 20 % plin, 5 % koks
Smuda	350	Ni-silikat, Fe-silikat	PE, PP, PS, PVC, PET	95 % ulje
T-technology	390 – 420	nepoznato	PE, PP, PS	78 % ulje
Fuji	390	HZSM-5	PE, PP, PS	75 % ulje
Amoco	490 – 580	nepoznato	PE, PP, PS	ulje, plin
Mazda	200 – 450	Al_2O_3 , ZrCl_4	ASR, PE, PP, PS, PU, ABS	60 % ulje
Nikko	200 – 250	metalni	plastični otpad	80 % ulje
Reentech	350 – 400	Al-silikat	PE, PP, PS, PVC,	75 % ulje, 15 % plin, 10 % čvrsti ostatak
NanoFuel	270 – 370	HY	PP, PE, biomasa	94 % ulje
Thermofuel/ Cynar	350 – 425	metalni	PE, PP, PS	ulje, plin, koks
Fuji proces	400	HZSM-5	PE, PP, PS, PET, PC	85 % ulje

Jedan od najvećih svjetskih projekata katalitičkog krekiranja bilo je japansko postrojenje tvrtke Sapporo Plastics Recycling, u suvlasništvu s tvrtkom Toshiba, koje je ukapljivalo otpadnu plastiku. Postrojenje je pretvorilo 15.000 tona miješane otpadne plastike u lako ulje korišteno kao sirovina za nove plastične proizvode, kao loživo ulje ekvivalentno dizelskom gorivu te kao teško ulje za proizvodnju električne energije. Međutim, Sapporo Plastic Recycling povukao se iz poslovanja 2010. godine zbog financijskih problema (Solis i Silveira, 2020).

3.3 Hidrokreiranje

Hidrokreiranje je proces krekiranja koji uključuje dodavanje vodika u proces kako bi se dobili proizvodi veće kvalitete. Proces se odvija pri povišenom tlaku vodika (oko 70 bar) i temperaturama 375 – 500 °C. Prije glavnog procesa krekiranja, otpadna plastika podvrgava se niskotemperaturnoj pirolizi tijekom čega dolazi do ukapljivanja plastike i „oslobađanja“ tvari koje se ne mogu destilirati. Nakon toga, u dobivenu tekuću fazu dodaje se katalizator.

Katalizator ima važnu ulogu u procesu hidrokreiranja budući da smanjuje reakcijsku temperaturu te povećava prinos i kvalitetu ulja. No, Munir et al. (2017) utvrdili su da prisutnost i vrsta katalizatora nema značajan utjecaj na proces na visokim temperaturama.

Tehnologija hidrokreiranja odavno je prisutna i u drugim industrijama, primjerice u naftnoj industriji. Premda je već odavno testirana da za ulaznu sirovinu koristi otpadnu plastiku, još uvijek nije ušla u širokoj primjenu, tj. dostupna je samo na „pilot“ razini (Solis i Silveira, 2020). Tablica 3-4 prikazuje neke od procesa hidrokreiranja koji su razvijeni do sada.

Tablica 3-4 Industrijska postrojenja za hidrokreiranje plastike (Solis i Silveira, 2020)

Naziv procesa	Temperatura (°C)	Sastav sirovine	Prinosi / produkti procesa
Hiedrierwerke	400	plastični otpad	ulje, plin
Freiberg	400 – 435	plastični otpad	ulje, plin, čvrsti ostatak
Böhlen	450 – 470	plastični otpad	80 % ulje
ITC	435	plastični otpad	ulje, plin

Kao najveći nedostatak, odnosno prepreka u implementaciji ove tehnologije nameće se cijena vodika. Vodik proizveden električnim putem nerijetko premašuje cijenu od 2500 EUR po toni što znatno povećava cijenu početne investicije kao i operativne troškove (Ragaert et

al., 2017). Također, tu je i problem efekta trovanja nakon hidrokrekiranja PVC-a. Prema tome, sve te izazove treba nadvladati prije nego li tehnologija hidrokrekiranja postane komercijalno održiv (Solis i Silveira, 2020).

3.4 Konvencionalno rasplinjavanje

Općenito govoreći, rasplinjavanje (engl. *gasification*) je jedan od oblika nepotpunog sagorijevanja krutih goriva (drvenog ugljena, biomase, gradskog otpada itd.) prilikom čega dolazi do nastanka sintetskog plina. Naime, uslijed zagrijavanja krutog goriva na visoku temperaturu, ispuštaju se zapaljivi plinovi koji zbog nedostatka kisika ne sagorijevaju. No usprkos tomu, ipak je potrebno dovesti tek toliko kisika da se stvori dovoljno topline kako bi proces rasplinjavanja započeo, zbog čega se kao rasplinjavajući medij obično koriste zrak, kisik ili para (Solis i Silveira, 2020; Wikipedija, 2022).

Kada je riječ o rasplinjavanju otpadne plastike, to je proces kod kojeg dolazi do nastanka mješavine ugljikovodika i sintetskog plina, pri čemu je količina nastalog plina mnogo veća od količine nastalih ugljikovodika. Tehnologija rasplinjavanja plastičnog otpada može se koristiti za proizvodnju energije, za proizvodnju nositelja energije (engl. *energy carriers*) kao što je npr. vodik, te za proizvodnju kemikalija iz sintetskog plina. Rasplinjavanje krutog otpada obično se događa na temperaturama 700 – 1200 °C, ovisno o sredstvu za rasplinjavanje, a glavni su zrak, para i plazma. Sredstvo za rasplinjavanje određuje sastav sintetskog plina koji će biti proizveden, kao i mogućnost njegove daljnje primjene. Sintetski plin nastao rasplinjavanjem otpadne plastike ima znatno veći sadržaj katrana nego li sintetski plin nastao iz biomase ili rasplinjavanjem ugljena, stoga je ukupna učinkovitost procesa prilično smanjena. Prema tome, glavni izazov ove tehnologije je kako poboljšati kvalitetu sintetskog plina tako da bude prikladan za različite primjene (Solis i Silveira, 2020).

Tijekom procesa rasplinjavanja nastaju dva nepoželjna nusprodukta: katran i ugljen/čađa. Stvarne količine nastalih nusprodukata ovise o karakteristikama plastičnog otpada koji se rasplinjuje. Tako npr. polimeri koji se najčešće pojavljuju u plastičnom otpadu (PS, PVC i PET) imaju visok sadržaj hlapljivih tvari te se gotovo u potpunosti mogu pretvoriti u hlapljive tvari u uvjetima brze pirolize, pri čemu je količina nastale čađe vrlo niska. Veće količine čađe javljaju se samo kada plastični otpad sadrži druge materijale kao što su biomasa i vlakna. S druge pak strane, visok sadržaj hlapljivih tvari u plastici dovodi do povećanog stvaranja katrana (Anuar Sharuddin et al., 2016; Solis i Silveira, 2020).

Rasplinjavanje zrakom (engl. *air gasification*) rezultira stvaranjem sintetskog plina razrijeđenog atmosferskim dušikom (do 60 %) koji zbog toga ima prenisku ogrjevnu (kalorijsku) vrijednost za uporabu u plinskoj turbini. Međutim, turbine novije generacije mogu učinkovito sagorjeti i takav plin ako se isti adekvatno „očisti“ i djelomično ohladi.

Rasplinjavanje zrakom obogaćenim kisikom (engl. *oxygen-enriched air gasification*), s udjelom kisika 21 – 50 %, rezultira dobivanjem sintetskog plina veće ogrjevne vrijednosti, dok se rasplinjavanjem čistim kisikom (engl. *pure oxygen gasification*) dobiva sintetski plin gotovo bez sadržaja atmosferskog dušika, što znači da mu je ogrjeva vrijednost još veća. Međutim, ova vrsta procesa rasplinjavanja zahtijeva izdvajanje kisika iz zraka (u separatoru), što je relativno skup proces te je održiv samo za velike jedinice/količine.

Rasplinjavanje parom (engl. *steam gasification*) rezultira dobivanjem sintetskom plina bez dušika, s visokom ogrjevnom vrijednošću i visokom koncentracijom vodika. Tako dobiven plin može poslužiti za proizvodnju novih plastičnih proizvoda (Solis i Silveira, 2020).

Tablica 3-5 prikazuje neka od komercijalnih, industrijskih postrojenja u svijetu koja koriste tehnologiju rasplinjavanja u procesu reciklaže otpadne plastike.

Tablica 3-5 Industrijska postrojenja koja koriste tehnologiju rasplinjavanja u procesu reciklaže otpadne plastike (Solis i Silveira, 2020)

Naziv postrojenja	Temperatura (°C)	Sastav sirovine	Prinosi / produkti procesa
Ebara, TwinRec	500 – 600	plastični otpad	energija
Texaco	1200 – 1500	plastični otpad	plin
Lurgi (SVZ)	1600 – 1800	plastični otpad, otpadno ulje, ligniti, otpadna električna i elektronička oprema	energija, plin, CH ₃ OH
Enerkem	nepoznato	kućni otpad	ulje, alternativna goriva

U tablici (Tablica 3-5) je navedeno i postrojenje tvrtke Enerkem koje se nalazi u Edmontonu (Kanada). Spomenuto postrojenje godišnje pretvara 100.000 t osušenog i naknadno sortiranog otpada u 38 milijuna litara biogoriva (metanol, etanol i etilen), što predstavlja ogroman potencijal za doprinos kružnom gospodarstvu (engl. *circular economy*). Navedeno postrojenje koristi tehnologiju rasplinjavanja parom u reaktoru s vrtložnim slojem (engl. *fluidized bed reactor*). Proces pretvorbe traje manje od deset sekundi, nakon čega se sintetski

plin „čisti“ i kondicionira. Enerkemovom tehnologijom sva se plastika razgrađuje na vodik i ugljični monoksid od kojih se kasnije proizvode biogoriva. Proces zahtijeva izrazito visoku razinu sortiranosti otpada te velike količine energije. Inače, tvrtka je dio konzorcija koji planira izgradnju postrojenja za preradu otpada u biogorivo. Postrojenje bi se trebalo nalaziti u Rotterdamu (Nizozemska) te bi imalo kapacitet za pretvorbu 360.000 t otpada u 220.000 t (270.000 m³) metanola (Enerkem, 2019.; Solis i Silveira, 2020)

3.5 Plazma rasplinjavanje

Plazma rasplinjavanje je proces u kojem plazma plamenici (engl. *plasma torches*) stvaraju električni luk prolaskom električne struje kroz plin. Procesna temperatura vrlo je visoka (do 15.000 °C), te se može kontrolirati neovisno o svojstvima i kvaliteti sirovine. Plazma rasplinjači imaju izrazito visoku toleranciju na sirovinu niske kvalitete (Solis i Silveira, 2020).

Plazma rasplinjavanje poboljšava konvencionalni proces rasplinjavanja što u konačnici rezultira većom čistoćom proizvedenog plina i smanjenom razinom katrana. Plazma, medij koji provodi električnu struju (engl. *electrically conducting medium*), nastaje uz pomoć plazma plamenika zagrijavanjem plina (obično zraka) do ekstremno visokih temperatura, čak do oko 3900 °C. Kao rezultat toga, plin se ionizira i stvara plazmu. Neobrađeni otpad dolazi u kontakt s električki generiranom plazmom (engl. *electrically generated plasma*) u reaktoru. Proces se odvija pri atmosferskom tlaku, a temperatura se kreće između 1500 i 5000 °C, s tim da može doseći i 15.000 °C. Vrijeme zadržavanja obično je vrlo kratko, reda veličine nekoliko minuta. Organska tvar u sirovini pretvara se u sintetski plin, dok se anorganska pretvara u inertnu trosku (engl. *inert slag*).

Plazma rasplinjači imaju potrebu za velikom količinom električne energije za rad. Za rad postrojenja s plazma rasplinjavanjem kapaciteta 1200 – 2500 MJ/t otpada, potreba za električnom energijom bila bi 5 – 10 % energije sadržane u otpadu i 15 – 20 % bruto izlazne snage. Prema tome, povećani zahtjevi za električnom energijom i potreba za poboljšanom kvalitetom plina podrazumijevaju veće operativne troškove te veća ulaganja.

Neka od prvih komercijalnih primjera primjene plazma rasplinjavanja su japanska postrojenja koja pretvaraju otpad u energiju (engl. *waste-to-energy – WTE*). Jedno od tih postrojenja je ono u vlasništvu tvrtki Westinghouse Plasma Corporation i Hitachi Metals te se nalazi u Eco Valleyu, dok je drugo u vlasništvu tvrtke Hitachi Metals i nalazi se između

gradova Mihama i Mikata. Ostala postrojenja koja koriste tehnologiju plazma rasplinjavanja u reciklaži otpadne plastike nalaze se u Kini i Indiji (Solis i Silveira, 2020).

Tehnologija plazma rasplinjavanja nije zaživjela u Europi. Naime, postojali su planovi za izgradnju dva takva postrojenja u Tees Valleyu (UK) za preradu 2000 t goriva dobivenog iz otpada (engl. *refuse-derived fuel – RDF*) dnevno. Godine 2016., Air Products, nositelj projekta, morao je obustaviti daljnje planove o izgradnji postrojenja zbog tehničkih poteškoća u radu postrojenja. Naime, trošak investicije učinio je projekt ekonomski neisplativim (Solis i Silveira, 2020).

3.6 Piroliza s *in-line* reformiranjem

Povećani interes za proces pirolize s *in-line* reformiranjem (engl. *pyrolysis with in-line reforming*) leži u tome što se time dobiva velika količina vodika (preko 30 %) u kojem nema prisutnosti katrana. Temperatura samog procesa varira između 500 i 900 °C, a ponajviše ovisi o sirovini te konfiguraciji reaktora. Proces se odvija u dva povezana (*in-line*) reaktora – prvi namijenjen za pirolizu, drugi za reformiranje. Nečistoće iz plastičnog otpada ostaju u reaktoru za pirolizu, stoga nemaju kontakt s katalizatorom u reaktoru za reformiranje. Time se izravno sprječava deaktiviranje katalizatora, što je ogromna prednost ove tehnologije u odnosu na ostale. Također, velika prednost je i niža procesna temperatura nego li je to slučaj kod rasplinjavanja, čime se smanjuju operativni troškovi. Povećana količina dobivenog vodika znatno je veća nego li u procesu rasplinjavanja vodenom parom, a katran iz pridobivenog vodika može se u potpunosti odstraniti (Solis i Silveira, 2020).

Unatoč velikom potencijalu, ova tehnologija još uvijek je ograničena na laboratorijske razmjere. Eksperiment koji su proveli znanstvenici () pokazao je kako je količina plina dobivena iz nekatalitičkog procesa manja, dok je dodavanjem katalizatora količina proizvedenog vodika znatno povećana. No, prije nego li se ova tehnologija implementira na industrijskoj razini, potrebno je riješiti nekoliko izazova, prije svega istražiti razloge deaktivacije katalizatora (Wu i Williams, 2010; Solis i Silveira, 2020).

4 USPOREDBA TEHNOLOGIJA ZA KEMIJSKO RECIKLIRANJE

4.1 Prednosti i nedostaci razmatranih tehnologija

Tablica 4-1 daje detaljan prikaz prednosti i nedostataka tehnologija krekiranja i rasplinjavanja koje se koriste u industriji recikliranja otpadne plastike te primjer postrojenja.

Tablica 4-1 Prednosti i nedostataka razmatranih tehnologija (Solis i Silveira, 2020)

Tehnologija	Prednosti	Nedostaci	Primjer postrojenja
Toplinsko krekiranje (konvencionalna piroliza)	Jednostavna tehnologija prikladna za otpadnu plastiku koju je teško depolimerizirati; fleksibilnost procesa	Složenost reakcija; visoki energetske zahtjevi; niska tolerancija na PVC; osjetljivo na kontaminiranost sirovine; dobivene proizvode potrebno poboljšati	Mogami-Kiko (Japan); kapacitet: 3 t/d; rad u komercijalnim razmjerima
Plazma piroliza	Dovoljno visoka temperatura za razgradnju toksičnih spojeva u plinu – pogodno za miješani plastični otpad; dobiveni plin ima niski sadržaj katrana i visoku ogrjevnost vrijednost; ograničeno stvaranje slobodnog klorida iz HCl-a	Velika potreba za električnom energijom	Rad u laboratorijskim razmjerima
Piroliza potpomognuta mikrovalovima	Ravnomjerna raspodjela topline; prikladna za tretiranje komunalnog otpada; u usporedbi s konvencionalnom pirolizom: veće brzine zagrijavanja, veća kontrola nad procesom i veća brzina procesa	Osjetljivost na fluktuacije u sastavu otpada; izazov učinkovite upotrebe dielektričnih apsorbentata u industrijskim razmjerima; zahtijeva velike količine sirovine	Rad u laboratorijskim razmjerima
Katalitičko krekiranje	Izlazni proizvod sličan svojstvima fosilnim gorivima; katalizator pomaže optimizirati distribuciju proizvoda i selektivnost; mogućnost 100 % konverzije plastičnog otpada;	Osjetljivost na kontaminaciju sirovine; spojevi klorida i dušika u otpadu deaktiviraju katalizatore; organski materijal u	Sapporo/Toshiba (Japan); kapacitet: 14.800 t/god miješane plastike; rad u komercijalnim razmjerima

	u usporedbi s konvencionalnom pirolizom: niža radna temperatura, veći prinos ulja, kraće vrijeme reakcije, smanjena potrošnja energije, manji troškovi;	otpadu blokira pore katalizatora; otpad potrebno prethodno obraditi	
Hidrokreiranje	Proizvod visoke kvalitete	Visoki investicijski i operativni troškovi; efekt trovanja pri obradi PVC-a	„Pilot“ razina
Konvencionalno rasplinjavanje	Mogućnost potpune razgradnja polimera na vodik i metan; višestruka primjena proizvedenog plina; prikladno za miješani plastični otpad; rasplinjavanje čistim kisikom stvara sintetički plin gotovo bez atmosferskog dušika; rasplinjavanje vodenom parom rezultira sintetskim plinom bez dušika koji se može koristiti za proizvodnju novih plastičnih proizvoda; moguća proizvodnja vodika iz rasplinjavanja parom	Proizvedeni plin zahtijeva poboljšanje kvalitete prije daljnje upotrebe; potrebne velike količine sirovine; pojava katrana i čađe u plinu; rasplinjavanje čistim kisikom zahtijeva odvajanje kisika iz zraka – skupo	Enerkem, (Edmonton, Kanada); kapacitet: 100.000 t/god RDF-a; rad u komercijalnim razmjerima
Plazma rasplinjavanje	visoka tolerancija prema sirovini niske kvalitete; kontrola temperature neovisno o fluktuacijama u svojstvima i kvaliteti sirovine; u usporedbi s konvencionalnim rasplinjavanjem: veća čistoća dobivenog plina i smanjena razina katrana	Visoki investicijski i operativni troškovi; velika potreba za električnom energijom	Nema komercijalne upotrebe u WTE industriji; koristi se za razgradnju opasnog otpada u komercijalnim razmjerima
Piroliza s <i>in-line</i> reformiranjem	Proizvodnja vodika; proizvedeni plin ne sadrži katran; nečistoće iz plastičnog otpada nemaju kontakt s katalizatorom za reformiranje; u usporedbi s konvencionalnom rasplinjavanjem: niža temperatura procesa, manji troškovi i veća količina proizvedenog vodika nego kod rasplinjavanja parom	Problem deaktivacije katalizatora	„Pilot“ razina

Ako se uspoređi svih šest tehnologija reciklaže plastike navedenih u ovom radu, može se primijetiti kako proces toplinskog krekiranja (konvencionalne pirolize) ima najniži temperaturni raspon rada. Zbog te snižene temperature rada, osjetljivost procesa je izuzetno velika, posebno ako u sustav ulazi kontaminirana sirovina (otpad koji sadrži PVC). Naime, u ulju se formiraju spojevi klora koji narušavaju njegovu kvalitetu te mogućnost daljnje upotrebe. Sve to može se izbjeći povećanjem temperature (plazma piroliza), no zbog visokih temperatura koje plazma piroliza zahtjeva, potreba za električnom energijom je ogromna, stoga su operativni troškovi procesa nesnosni (Solis i Silveira, 2020).

Nadalje, sam proces konvencionalne pirolize rezultira umjerenom razgradnjom molekula te relativno niskom kvalitetom konačnog proizvoda, koji u pravilu zahtjeva dodatno poboljšanje prije daljnje upotrebe. Kako navode Solis i Silveira (2020), zbog kemijskih svojstava različitih komponenti u pirolitičkom ulju samo mali dio ulja može se iskoristiti za proizvodnju nove plastike. Prema tome, potencijal za dobivanje plastike izvorne kvalitete putem konvencionalne pirolize poprilično je nizak.

Proces pirolize potpomognute mikrovalovima također se odvija se na višim temperaturama nego li proces konvencionalne pirolize, zbog čega se polimeri bolje razgrađuju. Međutim, proces pirolize potpomognute mikrovalovima osjetljiv je na značajnije fluktuacije (nejednakosti) u sastavu plastičnog otpada. Miješanje dielektričnog apsorbenta s različitim plastičnim materijalima rezultira različitom učinkovitošću zagrijavanja otpada, a samim time i na odstupanja u omjeru ulazne i izlazne temperature procesa, što pak izravno utječe na brzinu procesa za različite materijale te sam proces čini složenijim.

Tehnologija katalitičkog krekiranja ima mogućnost prilagođavanja procesa i kontroliranja temperature što u konačnici dovodi do proizvoda željene kvalitete. Procesna temperatura usporediva je s temperaturom procesa konvencionalne pirolize. Tehnologija je izuzetno osjetljiva na kontaminaciju sirovine, budući da spojevi klora i dušika u otpadu mogu deaktivirati katalizator, a anorganski materijali blokirati pore katalizatora. Upotreba katalizatora omogućuje umjerenu razgradnju polimera uz sniženje zahtijevane temperature. Kao i kod toplinskog krekiranja, konačnom proizvodu treba dodatno poboljšati kvalitetu prije daljnje upotrebe.

Hidrokreiranje se izvodi na niskim temperaturama. Korištenje vodika u procesu krekiranja omogućuje jako dobru razgradnju polimera. Ova tehnologija ne može se koristiti za recikliranje PVC plastike zbog rezultirajućeg „efekta trovanja“ (Solis i Silveira, 2020).

Konvencionalno rasplinjavanje odvija se na višim temperaturama te nudi bolju razgradnju polimera od toplinskog i katalitičkog krekiranja, stoga je ovaj proces prikladan za proizvodnju kemikalija te raznih vrsta plastika iz plastičnog otpada. Primjer jednog takvog postrojenja je ono smješteno u Edmontonu (Kanada), u vlasništvu tvrtke Enerkem, koje plastični otpad pretvara u metanol/etanol. Nadalje, konvencionalnim rasplinjavanjem svu organsku tvar iz plastike moguće je pretvoriti u vodik i ugljični monoksid. Takav izlazni proizvod obično ima izuzetno visoku čistoću, te shodno tome mogućost široke primjene. Međutim, ponekada tijekom rasplinjavanja dolazi do stvaranja nepoželjnih nusprodukata kao što su katran i čađa, ovisno o sadržaju/sastavu sirovine koja ulazi u proces. Većina plastičnih polimera ima visok udio hlapljivih komponenata te se njihovim rasplinjavanjem stvaraju upravo ti nusprodukti. Prema tome, kvalitetu plina je ponekada ipak potrebno poboljšati prije nego li se pusti za daljnju upotrebu.

Što se tiče procesa koji koriste plazma tehnologiju, kod njih se postiže najviša temperatura među svim razmatranim tehnologijama, stoga služe za dobivanje vodika i ugljikovog monoksida te za najpotpunije „razbijanje“ molekula. Očekuje se kako će ova tehnologija u budućnosti omogućiti najvišu razinu povrata kvalitete prerađene otpadne plastike. Razlog tomu je što proizvode dobivene procesima koji koriste ovu tehnologiju nije potrebno dodatno poboljšavati prije daljnje upotrebe. Međutim, velika mane je što ti procesi zahtijevaju enormne količine energije.

Piroliza s *in-line* reformiranjem odvija se na temperaturama nižima od onih koje se postižu tijekom konvencionalnog rasplinjavanja. Unatoč tomu, piroliza s *in-line* reformiranjem omogućuje jako dobru razgradnju polimera. Budući da se proces odvija u dva odvojena reaktora, sve nečistoće iz plastičnog otpada ostaju u prvom (piroliza), zbog čega se u drugom nesmetano odvija proces reformiranja bez bojazni da će nečistoće iz sirovine prouzročiti deaktivaciju katalizatora neophodnog za reformiranje. Iz toga slijedi zaključak da su procesi koji koriste ovu tehnologiju manje osjetljivi na karakteristike sirovine nego li procesi koji koriste tehnologiju hidrokrekiranja ili katalitičkog krekiranja (Solis i Silveira, 2020).

4.2 Usporedba ključnih procesnih parametara

Tri osnovna parametra ključna su u analizi svake od navedenih tehnologija – procesna temperatura, osjetljivost na kvalitetu sirovine (kontaminiranost plastičnog otpada) te prinos i oporavak materijala koji se dobiva procesom. Tablica 4-2 daje detaljan prikaz navedenih parametara.

Tablica 4-2 Ključni parametri za analizu tehnologija koje se koriste za kemijsko recikliranje otpadne plastike (Solis i Silveira, 2020)

Tehnologija	Razina razvijenosti tehnologije (trenutačno)	Procesna temperatura (°C)	Osjetljivost (na kvalitetu sirovine)	Razgradnja polimera (utječe na prinos i oporavak materijala)
Konvencionalna piroliza	Komercijalno	300 – 700	Visoka	Umjerena
Plazma piroliza	Laboratorij	1800 – 10000	Niska	Izvanredna
Piroliza potpomognuta mikrovalovima	Laboratorij	do 1000	Srednja	Dobra
Katalitičko krekiranje	Komercijalno	450 – 550	Visoka	Umjerena
Hidrokreiranje	Pilot	375 – 500	Visoka	Dobra
Konvencionalno rasplinjavanje	Komercijalno	700 – 1200	Srednja	Dobra
Plazma rasplinjavanje	Komercijalno (samo za opasni otpad)	1200 – 15000	Niska	Izvanredna
Piroliza s <i>in-line</i> reformiranjem	Pilot	500 – 900	Srednja	Dobra

Eklatantno je da konvencionalna piroliza, katalitičko krekiranje i hidrokreiranje rade na najnižim procesnim temperaturama, te zbog toga pokazuju najveću osjetljivost na karakteristike sirovine. Konvencionalna piroliza i katalitičko krekiranje nude umjerenu razgradnju polimera. Razgradnja polimera kod hidrokreiranja je dobra zahvaljujući uporabi vodika u procesu.

Piroliza potpomognuta mikrovalovima, konvencionalno rasplinjavanje i piroliza s *in-line* reformiranjem rade na višim temperaturama te su srednje osjetljivi na kontaminiranost sirovine, zbog čega je moguće postići bolju razgradnju polimera. Plazma tehnologije – plazma piroliza i plazma rasplinjavanje, rade na najvišim procesnim temperaturama i najmanje su osjetljive na kontaminiranost sirovine, stoga nude najbolju razgradnju polimera (Solis i Silveira, 2020).

Kada je riječ o pojedinim vrstama plastike i njihovoj razgradnji, Anuar Sharuddin et al. (2016) navode kako se toplinska razgradnja događa u različitim temperaturnim rasponima:

razgradnja PET-a odvija se na temperaturama 350 – 520 °C, HDPE-a na 380 – 540 °C, PVC-a na 220 – 520 °C, LDPE-a na 360 – 550 °C, a PP-a 400 – 500 °C. Navode i to kako se od svih vrsta plastike PS razgrađuje na najnižim temperaturama tijekom procesa pirolize (< 350 °C), te da je potrebno temperaturu povisiti na 350 – 500 °C ako se želi povećati udio plinovite faze u izlaznom proizvodu. Na temperaturama nižima od 300 °C u pravilu nema reakcije (Anuar Sharuddin et al., 2016).

Nadalje, navode i to da temperatura i brzina zagrijavanja imaju najveći utjecaj na brzinu reakcije. Brzina reakcije može značajno utjecati na sastav izlaznog produkta, tj. omjere ulja, plina i čađe. Prema tome, radnu temperaturu procesa potrebno je prilagoditi željenim preferencijama izlaznog proizvoda. Ako je preferirani proizvod plin ili čađa, predložena temperatura je > 500 °C, no ako je preferirani produkt ulje, preporuča se temperatura u rasponu 300 – 500 °C. Ovaj uvjet primjenjiv je za sve vrste plastike (Anuar Sharuddin et al., 2016).

Na temelju rezultata određenih eksperimenata, Anuar Sharuddin et al. (2016) zaključili su kako je PET najprikladnija plastika za proces pirolizu, ako je željeni produkt plin koji se kasnije može iskoristiti u energetske svrhe. Za PVC su zaključili kako nije prikladan za pirolizu budući da ima tendenciju oslobađanja opasne tvari – klora, kada se zagrijava na visoke temperature, dok za PS otpad navode kako je jedini način na koji se može u potpunosti iskoristiti da se kroz proces pirolize pretvoriti u ulje koje će kasnije poslužiti kao sirovina za razne naftne proizvode (Anuar Sharuddin et al., 2016).

Što se tiče komercijalnosti, tehnologije hidrokrekiranja, piroliza potpomognuta mikrovalovima te pirolize s *in-line* reformiranjem još uvijek nisu testirane na industrijskoj razini u svrhu gospodarenja otpadom (reciklaže plastike), stoga su potrebna daljnja istraživanja prije nego li postanu prikladne za široku uporabu. Za sada, komercijalno su dostupne jedino tehnologije konvencionalne pirolize, katalitičkog krekiranja te konvencionalnog rasplinjavanja. Trenutačni projekti s tehnologijom plazma rasplinjavanja koriste ovu tehnologiju isključivo u svrhu naknadne obrade opasnog otpada, te za obradu krutih ostataka iz procesa rasplinjavanja. Kako navode Solis i Silveira u svom radu (2020), tehnologija ima potencijal da uskoro postane komercijalno dostupna za cjelokupnu obradu plastičnog otpada (Solis i Silveira, 2020).

Nadalje, projekti s hidrokrekiranjem još uvijek su na „pilot“ razini, budući da je najveća prepreka u implementaciji ove tehnologije na industrijskoj razini – cijena vodika.

Tehnologije plazma pirolize, pirolize potpomognute mikrovalovima i pirolize s *in-line* reformiranjem još uvijek su dostupne isključivo na laboratorijskoj razini te su potreba dodatna istraživanja prije nego li postanu komercijalno isplative (Solis i Silveira, 2020).

5 ZAKLJUČAK

U današnje vrijeme, većina zemalja u svijetu teži postizanju kružnog gospodarenja otpadom. Naime, gospodarenje otpadom obuhvaća pretvorbu nekorisnog otpada nastalog u svakodnevnom životu u koristan resurs. Međutim, ako se otpad jedne industrije pretvori u sirovinu koja se može upotrijebiti u nekoj drugoj ili čak u istoj industriji, postiže se kružno gospodarstvo. Na taj se način čuva okoliš, otvaraju se nova radna mjesta te se potiče održivi gospodarski rast pojedine zemlje.

Najveći problem za gospodarenje otpadom predstavlja otpad koji nije biorazgradiv – prije svega plastika. Budući da se plastika dobiva iz nafte te nije biorazgradiva, tj. potreban je dugi niz godina za njezinu razgradnju, reciklažom iste može se značajno spriječiti onečišćenje okoliša (zemlje, oceana, rijeka itd.) te smanjiti potreba za crpljenjem novih količina nafte.

Postoje četiri osnovne vrste reciklaže (obrade) plastičnog otpada – mehanička reobrada pojedinačne nekontaminirane plastike, mehaničko recikliranje, kemijsko (termo-kemijsko) recikliranje te spaljivanje otpada u svrhu dobivanja toplinske energije. Najznačajnije od njih svakako je kemijsko recikliranje, odnosno kemijska razgradnja organskih materijala djelovanjem topline (piroliza) kojom se iz polimera otpadne plastike dobivaju monomeri koji se kasnije ponovno upotrebljavaju za dobivanje novih polimera. Što je temperatura procesa kemijskog recikliranja viša, to je očekivana „čistoća“ konačnih izlaznih proizvoda veća te je potencijal prinosa i oporavka materijala (monomera) veći. Međutim, viša temperatura procesa iziskuje veće troškove glede energetskih zahtjeva, stoga u odabiru tehnologije važnu komponentu predstavlja njezina komercijalna isplativost. Također, na odabir tehnologije utječu i čimbenici kao što su količina sirovine koju se treba obraditi, sadržaj/sastav sirovine, lokalna politika te ulazne naknade koje se naplaćuju za recikliranje čvrstog komunalnog otpada.

U ovom radu obrađeno je osam tehnologija kemijskog (termo-kemijskog) recikliranja miješane otpadne plastike. Od njih osam, za sada su samo tri komercijalno isplative, tj. primjenjuju se u industrijskim razmjerima – toplinsko krekiranje (konvencionalna piroliza), katalitičko krekiranje te konvencionalno rasplinjavanje. Preostale tehnologije imaju velik potencijal, no potrebno je još vremena i truda kako bi zaživjele i naišle na široku primjenu.

Važno je napomenuti kako su kemijske tehnologije recikliranja (piroliza) za sada najbolje rješenje za kvalitetan oporavak plastike, kojemu svi teže, budući da su najmanje osjetljive

na kontaminiranost sirovine (miješana otpadna plastika) sastavljene mahom od nekompatibilnih vrsta plastike, zbog čega ne zahtijevaju posebna sortiranja koja su u pravilu skupa i iziskuju puno truda. Usprkos tomu, potrebno je implementirati dodatne mjere, kao što su dizajn plastičnih proizvoda, ekonomičnost glede uporabe plastike, odvajanje plastičnog otpada na adekvatan način itd., kako bi količina plastičnog otpada bila što manja, a sirovina za reciklažu što homogenija.

Naposljetku, za pretpostaviti je kako će u budućnosti sve tehnologije reciklaže otpadne plastike biti usklađene s ciljevima održivog gospodarenja otpadom i prelaska na kružno gospodarstvo, pri čemu najveći potencijal svakako imaju termo-kemijske tehnologije, odnosno piroliza.

6 POPIS SIMBOLA

ABS akrilonitril butadien stiren (engl. *acrylonitrile butadiene styrene*)

HDPE polietilen visoke gustoće (engl. *high-density polyethylene*)

LDPE polietilen niske gustoće (engl. *low-density polyethylene*)

MSW kruti komunalni otpad (engl. *Municipal Solid Waste*)

PA poliamid (engl. *polyamide*)

PBT polibutilen tereftalat (engl. *polybutylene terephthalate*)

PE polietilen (engl. *polyethylene*),

PET poli(etilen-tereftalat) (engl. *polyethylene terephthalate*)

PP polipropilen (engl. *polypropylene*),

PS polistiren (engl. *polystyrene*)

PVC poli(vinil-klorid) (engl. *polyvinyl chloride*)

RDF gorivo dobiveno iz otpada (engl. *refuse-derived fuel*)

t/d tona po danu

t/god tona godišnje

WTE pretvorba otpada u energiju (engl. *waste-to-energy*)

7 LITERATURA

Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*. Volume 115, 308 – 326.

Munir, D., Abdullah, Piepenbreier, F., Usman, M. R., 2017. Hydrocracking of a plastic mixture over various micro-mesoporous composite zeolites. *Powder Technology*

Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K., 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. Volume 69, 24 – 58.

Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., Fraternali, F., 2017. Recycling of plastic solid waste: a state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering*. Volume 115, 409 – 422.

Solis, M., Silveira, S., 2020. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. *Waste Management*. Volume 105, 128 – 138.

Tang, L., Huang, H., Hao, H., Zhao, K., 2013. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal. *Journal of Electrostatics*. Volume 71, 839 – 847.

Wu, C., Williams, P. T., 2010. Pyrolysis-gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni-Mg-Al catalyst. *Fuel*. Volume 89, 3022 – 3032.

Internet izvori:

Enerkem: W2C Rotterdam project welcomes Shell as partner, 2019. URL: <https://enerkem.com/news-release/w2c-rotterdam-project-welcomes-shell-as-partner/> [24. 8. 2022.]

Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje – Plazma. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=48662> [18. 8. 2022.]

Reciklaža.biz: Rješenje za plastični otpad postoji, ali ga se ignorira, 2021. URL: <https://reciklaza.biz/rec-struke/postoji-resenje-za-plasticni-otpad-ali-se-ignorise/> [18. 8. 2022.]

Rogošić, M., Hrvatska tehnička enciklopedija. Leksikografski zavod Miroslav Krleža URL: <https://tehnika.lzmk.hr/plastika/> [16. 8. 2022.]

Wikipedija: Rasplinjavanje. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Rasplinjavanje> [25. 8. 2022.]

Izjava:

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno na temelju znanja i vještina stečenih na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, služeći se navedenom literaturom.

Andrea Tomić