

# Primjena vakuumske pirolize u obradi otpada

---

**Novak, Samanta**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:130:862305>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-12**



*Repository / Repozitorij:*

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



# Primjena vakuumske pirolize u obradi otpada

---

**Novak, Samanta**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:130:862305>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2020-10-27**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**SAMANTA NOVAK**

**PRIMJENA VAKUUMSKE PIROLIZE U OBRADI OTADA**

**DIPLOMSKI RAD**

**VARAŽDIN, 2018.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI RAD**

**PRIMJENA VAKUUMSKE PIROLIZE U OBRADI OTPADA**

**KANDIDAT:  
SAMANTA NOVAK**

**MENTOR:**

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

**KOMENTOR:**

**doc.dr. sc. IVANA GRČIĆ**

**VARAŽDIN, 2018.**



Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet



## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: SAMANTA NOVAK  
Matični broj: 154 - 2016./2017.  
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

### NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

PRIMJENA VAKUUMSKE PIROLIZE U OBRADI OTPADA

Rad treba sadržati: 1. Uvod  
2. Otpad  
3. Vakuumska piroliza  
4. Eksperimentalni dio  
5. Rezultati i rasprava  
6. Zaključak  
7. Literatura

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 28.05.2018.

Rok predaje: 10.09.2018.

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

Drugi mentor/komentator:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić



# IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

## **PRIMJENA VAKUUMSKE PIROLIZE U OBRADI OTPADA**

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv. prof. dr. sc. Aleksandre Anić Vučinić i doc. 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 Varaždinu, 7. 9. 2018.

SAMANTA NOVAK

(Ime i prezime)

*Samanta Novak*

(Vlastoručni potpis)

# SAŽETAK

**Ime i prezime:** Samanta Novak

**Naslov rada:** Primjena vakuumske pirolize u obradi otpada

Svaki postupak obrade otpada utječe na okoliš, stoga je najvažnije odabrati najbolju opciju zbrinjavanja otpada koja ima minimalan negativan utjecaj na okoliš. Cilj ovog rada je proučavanje vakuumske pirolize kao jednog od načina termičke obrade otpada s minimalnim ili zanemarivim utjecajem na okoliš. U ovom radu vakuuomskom pirolizom obrađena su tri uzorka, prvi uzorak je mulj nastao nakon obrade otpadnih otapala, drugi uzorak je stakloplastika s lopatice vjetroelektrane i treći uzorak je nemetalna frakcija (NMF) mljevene tiskane pločice. Sva tri uzorka zagrijavana su do maksimalne temperature (525 °C) u tri intervala ( 25 °C-200 °C, 200 °C-415 °C i 415 °C-525 °C). Spaljivanjem uzoraka vakuuomskom pirolizom utvrđen je gubitak mase za uzorak mulja od 35,07%, gubitak mase za uzorak stakloplastike od 23,91% dok za uzorak NMF mljevenih pločica nije bilo moguće utvrditi gubitak mase. U svrhu dobivanja boljih rezultata, potrebno je provesti dodatna istraživanja.

**Ključne riječi:** termička obrada otpada, piroliza, vakuumska piroliza, vakuumska peć

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OTPAD</b> .....	<b>2</b>
2.1	Gospodarenje otpadom.....	2
2.2	Oporaba otpada .....	4
2.3	Termička obrada otpada.....	5
2.3.1	Spaljivanje otpada.....	5
2.3.2	Piroliza.....	6
2.3.3	Rasplinjavanje.....	7
2.3.4	Suspaljivanje.....	7
2.3.5	Anaerobna digestija .....	8
<b>3</b>	<b>VAKUUMSKA PIROLIZA</b> .....	<b>9</b>
3.1	Karakteristike vakuuma .....	9
3.2	Karakteristike vakuumske peći .....	11
3.3	Tipovi vakuumskih peći.....	11
3.4	Način rada vakuumske peći .....	12
<b>4</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>17</b>
4.1	Opis istraživanja.....	17
4.2	Aparatura.....	17
4.2.1	Vakuumska peć.....	17
4.2.2	Stereomikroskop .....	19
4.3	Temperaturni program .....	20
4.4	Način provedbe eskperimenta .....	22
<b>5</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>24</b>
5.1	Prvi uzorak: obrada mulja pomoću vakuumske pirolize.....	24
5.2	Drugi uzorak: obrada stakloplastike pomoću vakuumske pirolize .....	25
5.3	Treći uzorak: obrada NMF tiskanih pločica pomoću vakuumske pirolize .....	27
<b>6</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>30</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>31</b>



# 1 UVOD

Otpad je svaka tvar ili predmet koji posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Otpadom se smatra i svaki predmet i tvar čije su sakupljanje, prijevoz i obrada nužni u svrhu zaštite javnog interesa. Pravilnim zbrinjavanjem otpada se sprječava ili smanjuje štetno djelovanje otpada na ljudsko zdravlje i okoliš na način smanjenja količina otpada u nastanku i/ili proizvodnji te se uređuje gospodarenje otpadom bez uporabe rizičnih postupaka po ljudsko zdravlje i okoliš, uz korištenje vrijednih svojstava otpada. Prema redu prvenstva gospodarenja otpadom, prioritet je sprečavanje nastanka otpada, potom slijedi priprema za ponovnu uporabu, zatim recikliranje pa drugi postupci uporabe, dok je postupak zbrinjavanja otpada, koji uključuje i odlaganje otpada, najmanje poželjan način gospodarenja otpada [1]. Jedan od načina obrade otpada je termička obrada otpada koja uključuje postupke spaljivanja, suspaljivanja i drugih postupaka obrade otpada poput pirolize i rasplinjavanja kojima se promjenom temperature otpada postiže promjena strukture i svojstva otpada. U ovom radu detaljnije je objašnjena vakuumska piroliza.

## 2 OTPAD

Otpad je prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13, 73/17) definiran kao svaku stvar ili predmet koju posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti. Otpadom se također smatra i svaki predmet i tvar čije su sakupljanje, prijevoz i obrada nužni u svrhu zaštite javnog interesa. Otpad se dijeli prema mjestu nastajanja (porijeklu) na komunalni otpad, proizvodni otpad i posebne kategorije otpada te prema svojstvima na opasni otpad, neopasni otpad i inertni otpad [1].

### 2.1 Gospodarenje otpadom

Gospodarenje otpadom predstavlja proces skupljanja, prijevoza, uporabe i zbrinjavanja otpada uključujući nadzor nad tim postupcima i naknadno održavanje lokacija zbrinjavanja, a obuhvaća radnje koje poduzimaju trgovac ili posrednik [1].

Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13, 73/17) definirao je red prvenstva gospodarenja otpadom na sljedeći način koji je prikazan na slici 1.



Slika 1: Hijerarhija gospodarenja otpadom [2]

Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje od 2017.-2022. temelji se na ciljevima Zakona o održivom gospodarenju otpadom sukladno kojem se gospodarenje otpadom mora provoditi na način da se ne dovede u opasnost ljudsko zdravlje i okoliš, a načela održivosti osobito moraju biti usmjerena na očuvanje prirodnih resursa, sprječavanje od onečišćenja mora, voda, tla i zraka te ugrožavanje biološke raznolikosti,

sprječavanje značajnijeg narušavanja izgleda mjesta, krajolika i/ili kulturnog dobra. Prvi korak u cjelokupnom sustavu je osigurati provođenje mjera za sprječavanje nastanka otpada definiranih Planom sprječavanja nastanka otpada. Najvažnije mjere u poglavlju sprječavanja nastanka otpada su uspostava Centara za ponovnu uporabu i osiguranje potrebne opreme za kućno kompostiranje. Nadalje, težište u sustavu gospodarenja komunalnim otpadom će biti na sustavu odvojenog sakupljanja komunalnog otpada i to kroz osiguranje potrebne infrastrukture za odvajanje komunalnog otpada: na mjestu nastanka otpada, putem reciklažnih dvorišta, na javnim površinama te kroz provedbu propisa za posebne kategorije otpada (otpadna ambalaža, otpadne gume, otpadna EE oprema itd.). Uspostavom prethodno opisanog sustava osigurat će se ispunjenje ciljeva Plana gospodarenja otpadom u 2022. godini, a isto tako i promijeniti današnji tokovi otpada. Primjenom mjera sprječavanja nastanka otpada ispunit će se cilj smanjenja ukupne količine komunalnog otpada u 2022. godini [3].

## 2.2 Oporaba otpada

Oporaba otpada je svaki postupak čiji je glavni rezultat uporaba otpada u korisne svrhe kada otpad zamjenjuje druge materijale koje bi inače trebalo uporabiti za tu svrhu ili otpad koji se priprema kako bi ispunio tu svrhu, u tvornici ili u širem gospodarskom smislu [1]. Postupci uporabe otpada prikazani su u tablici 1.

Tablica 1: Postupci uporabe otpada određeni Zakon o održivom gospodarenju otpadom ((NN 94/13, 73/17) [1]

OZNAKA POSTUPKA	NAZIV POSTUPKA
<b>R1</b>	Korištenje otpada uglavnom kao goriva ili drugog načina dobivanja energije
<b>R2</b>	Obnavljanje/regeneracija otpadnog otapala
<b>R3</b>	Recikliranje/obnavljanje otpadnih organskih tvari koje se ne koriste kao otapala
<b>R4</b>	Recikliranje/obnavljanje otpadnih metala i spojeva metala
<b>R5</b>	Recikliranje/obnavljanje drugih otpadnih anorganskih materijala
<b>R6</b>	Regeneracija otpadnih kiselina ili lužina
<b>R7</b>	Oporaba otpadnih sastojaka koji se koriste za smanjivanje onečišćenja
<b>R8</b>	Oporaba otpadnih sastojaka iz katalizatora
<b>R9</b>	Ponovna prerada otpadnih ulja ili drugi način uporabe ulja
<b>R10</b>	Tretiranje tla otpadom u svrhu poljoprivrednog ili ekološkog poboljšanja
<b>R11</b>	Uporaba otapala nastalog bilo kojim postupkom navedenim pod R1-R10
<b>R12</b>	Razmjena otpada radi primjene bilo kojeg od postupaka uporabe navedenim pod R1-R11
<b>R13</b>	Skladištenje otpada prije bilo kojeg od postupaka uporabe pod R1-R12

U tablici 1 navedeni su postupci uporabe otpada. Postupak R1 obuhvaća spalionice namijenjene preradi krutog komunalnog otpada. Postupak R5 obuhvaća čišćenje tla koje rezultira uporabom tla i recikliranjem anorganskih građevnih materijala. Postupak R12 uporabe otpada provodi se ako nijedna druga oznaka R nije odgovarajuća, ovaj postupak može obuhvatiti prethodne postupke, uključujući prethodnu preradu kao što su rasklapanje, sortiranje, drobljenje, sabijanje, peletiranje, sušenje, usitnjavanje, kondicioniranje, ponovno pakiranje, odvajanje, uklapanje ili miješanje prije podvrgavanja bilo kojem od postupaka navedenim pod R1-R11. Postupak R13 podrazumijeva skladištenje otpada prije bilo kojeg od postupaka uporabe navedenim pod R1-R12 osim privremenog skladištenja otpada na mjestu nastanka prije sakupljanja [1].

## 2.3 Termička obrada otpada

Termička obrada otpada su postupci kojima se promjenom temperature otpada postiže promjena strukture i svojstva otpada. Postupci termičke obrade dijele se na:

- spaljivanje,
- suspaljivanje
- anaerobna digestija
- piroliza,
- rasplinjavanje [4].

Termička obrada otpada je djelotvoran, ali relativno skup način obrade komunalnog otpada. Postotak termičke obrade u ukupnoj obradi otpada raste u razvijenim zemljama i nerijetko se njome zbrine odnosno obradi do 50 % ukupne količine komunalnog otpada. Izgrađeno je oko 3000 uređaja za spaljivanje otpada, od čega više od polovice u Japanu, zbog velike količine otpada i nedostaka prostora za odlaganje. U Europi ima više od 600 uređaja [5]. Termičkom obradom otpada osim komunalnog otpada obrađuje se plastika, opasni otpad, industrijski otpad, medicinski otpad i poljoprivredni otpad [6].

### 2.3.1 Spaljivanje otpada

Spaljivanje otpada je postupak oporabe, u kojem se spaljuje otpad s ili bez oporabe topline proizvedene izgaranjem. Organska komponenta otpada se prevodi u pepeo (kruta komponenta), dimne plinove (plinovitu komponentu) te energiju. Pepeo se uglavnom sastoji od anorganskih sastojaka otpada te može biti u obliku grudica (kao krutina) ili lebdećih čestica koje mogu biti sadržane u dimnim plinovima. Prednosti spaljivanja su smanjenje volumena otpada, smanjenje reaktivnosti otpada i manji utjecaj na okoliš od odlaganja otpada na odlagalište. Veliki nedostatak spaljivanja otpada su veliki troškovi izvedbe procesa spalivanja i smanjenje utjecaja emisija štetnih plinova na okoliš. Gorive komponente u otpadu su ugljik (C), vodik (H), kisik (O) i dušik (N). Navedeni kemijski elementi nalaze se u gorivim komponentama otpada u različitim spojevima. Postoji više vrsta otpada i analiza se određuje njegov kemijski sastav. Spaljivanje otpada je potpuno ako sve njegove komponente oksidiraju. Otpad koji se spaljuje najčešće je komunalni otpad. Druge vrste otpada pogodne za spaljivanje su otpad životinjskog

podrijetla, medicinski otpad, industrijski otpad itd. [6]. Toplina iz spalionice otpada najčešće se koristi u proizvodnji električne energije. Države koje su oskudnih resursa poput Danske i Švedske prednjače u korištenju energije dobivene od spaljivanja otpada [6].

### 2.3.2 Piroliza

Piroliza podrazumijeva termičko-kemijski proces razgradnje organskog sadržaja pri povišenim temperaturama bez prisustva kisika. Uključuje simultanu promjenu kemijskog sastava i fizičkog stanja te je sam proces ireverzibilan. Sličan proces se odvija u prirodi u požarima gdje drvena građa i vegetacija dolazi u kontakt s lavom od vulkanskih erupcija. Piroliza se primjenjuje u industriji za dobivanje koksa, metanola, itd. kod kojeg dolazi do razlaganja organskih molekula pri povišenoj temperaturi i u odsutnosti kisika [6].

Prema rasponu temperatura pri kojima se odvija piroliza, mogu se razlikovati tri varijante:

- nisko-temperaturna do 500 °C,
- srednje-temperaturna od 500 °C do 800 °C,
- visoko-temperaturna od 800 °C [6].

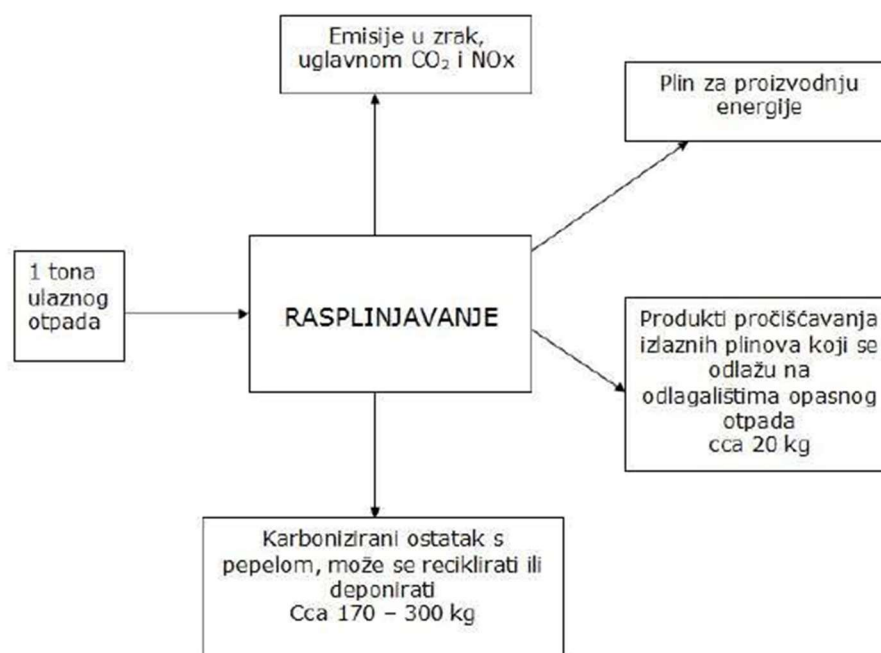
Pri temperaturama od 550 °C odvija se nisko temperaturna piroliza kod koje se stvaraju ulje i katran. Na temperaturama od 550 do 800 °C odvija se srednje temperaturna piroliza gdje se razvijaju plinovi niske temperaturne moći i male količine ulja i katrana. Kod temperature od 800 do 1100 °C odvija se visoko temperaturna piroliza gdje se razvijaju plinovi visoke temperaturne moći. A kod temperature koja je veća od 1400 °C, za razgradnju otpada visoke toplinske moći omogućuje se prevođenje čvrstog ostatka u rastopljeno stanje i na taj način omogućuje se jednostavno odvođenje šljake. Pri temperaturi od 500 °C počinje termička razgradnja organskog materijala s reduciranim kisikom [6]

Za provođenje pirolize potrebna je visoka temperatura i ona se dovodi na slijedeće načine:

- indirektnim zagrijavanjem metalnim ili vatrostalnim zidovima,
- direktnim odvojenim zagrijavanjem,
- direktno električnom energijom [7].

### 2.3.3 Rasplinjavanje

Proces rasplinjavanja (slika 2) za proizvodnju energije iz otpada razvijen je tijekom posljednja tri desetljeća. Navedeni proces uključuje djelomičnu oksidaciju i njegov glavni proizvod je gorivo. Rasplinjavanje može smanjiti masu otpada za 70%. Glavne prednosti rasplinjavanja su smanjanje mase i volumena otpada i veliki raspon temperatura. Bioplin proizveden iz procesa rasplinjavanja je bogat energijom i dovoljno čist za proizvodnju energije u plinskoj turbini i slično [7].



Slika 2: Shema rasplinjavanja [8]

### 2.3.4 Suspaljivanje

Suspaljivanje otpada je postupak uporabe otpada, odnosno zbrinjavanje otpada čija je prvenstvena svrha proizvodnja energije ili materijalnih produkata i u kojem se otpad koristi kao redovno ili dopunsko gorivo ili u kojem se otpad termički obrađuje radi zbrinjavanja. To uključuje oksidacijsko spaljivanje otpada, kao i druge termičke procese, poput pirolize, rasplinjavanja ili plazma procesa, sve dok se rezultirajući produkti tih obrada nakon toga spaljuju [1].

### **2.3.5 Anaerobna digestija**

Anaerobnom obradom otpada razgrađuje se organska tvar pomoću anaerobnih mikroorganizama bez prisustva kisika. To je endoterman proces te je za njegovo uspješno odvijanje potrebno dovesti toplinu. Osnovni produkti takvih procesa su bioplin i djelomično stabiliziran organski ostatak. Anaerobna razgradnja smjese različitih supstrata naziva se kodigestija. Svrha kodigestije je uravnotežiti koncentraciju hranjivih tvari i smanjiti udio inhibirajućih i toksičnih tvari te povećati količinu proizvedenog metana. Anaerobnim postupcima najčešće se obrađuju biorazgradivi otpadni materijali s visokim sadržajem vode. Takvi materijali nisu pogodni za kompostiranje zbog otežanog prolaza kisika kroz kompostnu masu te ih je potrebno prethodno obraditi. Anaerobna digestija čvrstog otpada i/ili otpadnih voda odavno se koristi s ciljem stabilizacije biorazgradivog otpada prije konačnog odlaganja [9].



### 3 VAKUUMSKA PIROLIZA

Vakuumska piroliza je tehnika u organskoj sintezi, a podrazumijeva grijanje molekula/stvari intenzivno i kratko. Dva ključna parametra su temperatura i trajanje procesa. Vakuumska piroliza provodi se pod vakuumom kako bi se izbjegle druge kemijske reakcije i sigurnija je po okoliš. Materijal koji se obrađuje vakuumskom pirolizom obično je inertan. Materijal se zagrijava u vakuumskoj peći do određene temperature te kada se dosegne određenu temperaturu slijedi proces hlađenja [10]. Vakuumska piroliza je relativno nova tehnologija u obradi otpada, koristi se za pretvaranje biomase i drugih vrsta otpada (plastika i mulj) u korisne proizvode. Tijekom vakuumske pirolize sirovina se termički obrađuje pod tlakom. Kompleksni polimeri koji su u organskoj tvari, raspadaju se u fragmente u reaktoru. Vakuumska piroliza provodi se na temperaturi između 300 i 800 °C. Niski tlak koji se koristi u vakuumskoj pirolizi je glavni faktor koji kontrolira kvalitetu izlaznog proizvoda. Glavna prednost vakuumske pirolize je brzina kemijske reakcije u vakuumskoj peći. Vakuumska piroliza koristi se kod pretvorbe mulja u kompost i smanjivanje negativnih utjecaja dioksina i furana kod termičke obrade plastike [11].

#### 3.1 Karakteristike vakuuma

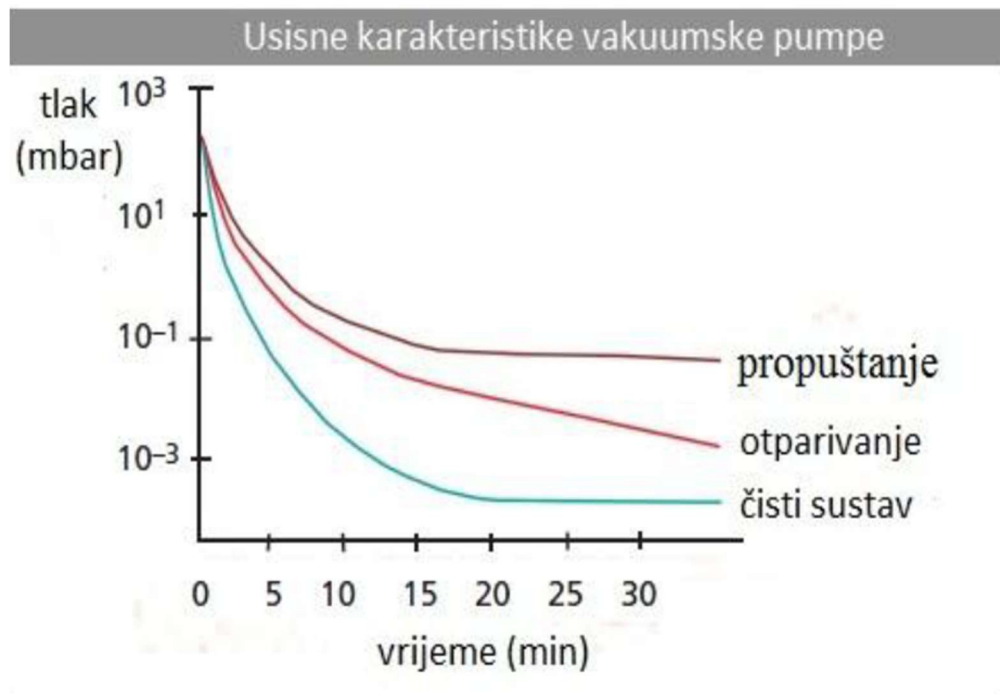
Kao što se iz samog naslova može zaključiti, ova vrsta termičke obrade se provodi u visoko-specijaliziranim pećima u kojima se pomoću crpki postiže vakuum. Svaka vakuumska peć može imati nekoliko vakuumskih crpki. Tlak vakuuma je najčešće od  $10^{-3}$  do  $10^{-5}$  bara, a moguće je postići vakuum i do  $10^{-6}$  bara. Vakuum služi kao zaštitna atmosfera u procesu termičke obrade. Uklanjanjem zraka iz komore za termičku obradu omogućuje se obrada predmeta bez oksidacije površine i razgradnja postojećih oksida. Materijali ostaju metalno svijetli i nakon termičke obradbe. Vakuum je podjeljen u tri grupe; grubi vakuum, srednji vakuum i fini vakuum. Različite kvalitete vakuuma postižu se različitim uređajima ustrojenim prema različitim fizikalnim principima [12].

Uređaji za postizanje vakuuma su:

- mehanička rotacijska pumpa,
- difuzijska pumpa,

- turbomolekularna pumpa,
- ionska pumpa,
- kriogenska pumpa,
- sublimacijska pumpa [12].

Na slici 3 prikazane su tri usisne karakteristike vakuumskih pumpi. Krivulja obojena smeđe prikazuje pad tlaka s vremenom kod vakuumskih peći pri pojavi propuštanja. Crvena krivulja pokazuje pad tlaka pri pojavi selektivnog otparivanja. Plava krivulja pokazuje sustav u kojem se ne bi javilo niti propuštanje niti selektivno otparivanje [12].



Slika 3: Usisne karakteristike vakuumske pumpe [12]

## 3.2 Karakteristike vakuumske peći

Postoje mnoge prednosti, ali i nedostaci vakuumskih peći u odnosu na ostale tipove peći (plamene peći, električne peći...).

Prednosti vakuumskih peći:

- Predmet termički obrađen u vakuumskoj peći nije podložan procesu oksidacije zbog toga što je u komori za zagrijavanje vakuum i nema čestica koji bi stvarale štetne spojeve. U procesu zagrijavanja, na temperaturi obrade, dolazi do razgradnje postojećih oksida;
- Značajno manje deformacije i promjene mjera (iskrivljenja) u odnosu na ostale načine termičke obrade. To je posljedica odgovarajućeg šaržiranja i gašenja u struji stlačenog plina ili smjesi plinova;
- Mogućnost izvođenja više postupaka u jednom ciklusu;
- Najhumaniji radni uvjeti;
- Obrada bez otpadnih tvari i onečišćenja okoline [12].

Najveći nedostatak vakuumske peći je njezina cijena. Vakuumska peć unutar komore za zagrijavanje mora ostvariti vakuum, stoga ona ima dodatne komponente kao što su vakuumske pumpe, uređaji za mjerenje razine „vakuuma“, uređaji za detekciju propuštanja, različiti ventili, ventilatori i posebni sustavi za hlađenje. Komora za zagrijavanje mora biti hermetički zatvorena i ne smije biti propuštanja pa je izrada vakuumske peći vrlo zahtjevan proces. Posljedica je bolja kvaliteta termičke obrade, ali i znatno povećanje cijene u odnosu na druge peći za termičku obradu [12].

## 3.3 Tipovi vakuumskih peći

Postoji širok spektar tipova vakuumskih peći koje su konstruirane prema zahtjevima korisnika odnosno prema obliku i volumenu stvari koje se obrađuju. Mogu se koristiti u različite svrhe koje uključuju kaljenje, tarenje, sinteriranje, nitriranje, cementiranje te sve ostale inačice postupaka kojima se površina obogaćuje određenim kemijskim

elementima, otplinjavanje, postupak kemijskog prevlačenja iz parne faze te niz ostalih, ranije navedenih postupaka.

Prema konstrukciji izvedbe vakuumske peći dijele se na:

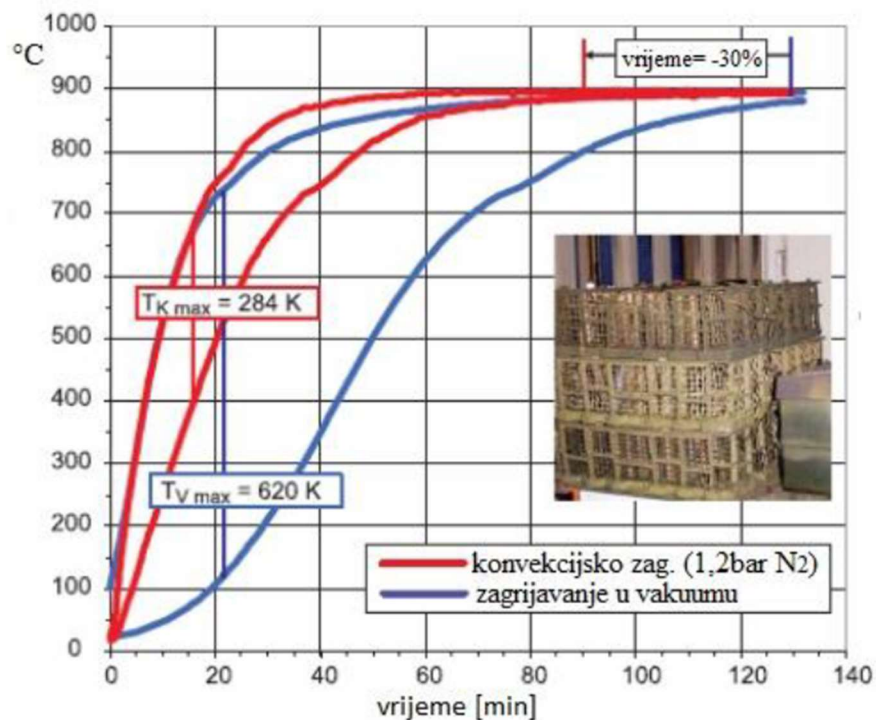
- horizontalne jednokomorne peći,
- horizontalne višekomorne peći (peći s hladnom komorom)
- vertikalne jamske peći,
- vertikalne peći sa spuštajućim dnom [12].

### **3.4 Način rada vakuumske peći**

Način rada vakuumskih peći je kontroliranje tlaka unutar komore u kojoj se provodi termička obrada. Na taj način omogućuju da potrebne strukturne transformacije dostignu svoje odgovarajuće parametre. Svaka vakuumska peć prije ili kasnije uslijed dugogodišnjeg rada ili neispravne konstrukcije razvije pojavu propuštanja. „Stupanj propusnosti peći“ je omjer porasta tlaka i vremena. To je veličina koja opisuje propusnost i ona mora biti manja od  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar/s. Svaki tip vakuumskih peći mora osigurati uvjete unutar komore kod kojih neće biti tako velike propusnosti koje uzrokuje povećanje tlaka, a s time smanjiti i opasnost od oksidacije površine. Propuštanje se može pojaviti na različitim mjestima. Najčešće se događa na vratima vakuumske peći ili na ventilima. Osim propuštanja u procesu termičke obrade može doći i do selektivnog otparivanja. To je proces koji uključuje sublimaciju ili isparavanje pojedinih elemenata (Mn, Cr, Si...) pri visokim temperaturama i niskim tlakovima. Selektivno otparivanja se pojavljuje već pri temperaturama većim od 950° C. Ono može uzrokovati povećanje tlaka što je kod vakuumskih peći nepoželjno. Parcijalni tlakovi pojedinih elemenata rastu. Čišćenje površine ili individualna obrada svakog pojedinog dijela sklopa smanjuje selektivno otparivanje [12].

Radne temperature koje se postižu u vakuumskim pećima prilikom zagrijavanja su od 1100°C do 1500°C. To je najčešće temperatura austenitizacije ili homogenizacije koje iznose oko 1200 (1350) °C. Može se postići jednolika temperatura unutar komore za zagrijavanje s vrlo malim odstupanjima od nazivnih vrijednosti. Zagrijavanje se vrši radijacijom (zračenjem). Isisavanjem zraka i ostalih plinova sprječava se zagrijavanje

konvekcijom. Neke vakuumske peći imaju poseban ventilator za ubacivanje inertnih plinova. Najčešće je to dušik koji kruži oko šarže i omogućava konvekcijsko zagrijavanje. Na slici 4 napravljena je usporedba krivulja zagrijavanje šarže u vakuumu (“vacuum heating”) u odnosu na konvekcijsko zagrijavanje (“convective heating“) dodavanjem dušika u vakuumsku komoru. Prednost zagrijavanja uz prisutstvo inertnog plina je izbjegavanje selektivnog otparivanja [12].



Slika 4: Usporedba krivulja zagrijavanje šarže u vakuumu (“vacuum heating”) u odnosu na konvekcijsko zagrijavanje (“convective heating“) dodavanjem dušika u vakuumsku komoru [12]

Pravilan izbor materijala i pravilna izrada komore za zagrijavanje su ključni u ostvarivanju jednolične temperature po čitavom volumenu komore. Fizikalna svojstva konstrukcije za zagrijavanje i njezinih elemenata koji vrše zagrijavanje i obavijaju šaržu utječu na mnoga svojstva zagrijavanje unutar vakuumskih peći. Konstrukcija za zagrijavanje koja obavlja šaržu može biti izrađena od metalnih šipki, cijevi ili ploča, vlaknastog dielektrika ili od njihove kombinacije [12].

Temperatura se unutar komore za zagrijavanje mjeri pomoću temperaturnih senzora, termoparova. Oni daju preciznu informaciju o temperaturi unutar komore što omogućuje točno mjerenje vremena zagrijavanja i držanja na temperaturi termičke obrade. Podaci o temperaturi se učitavaju u računalo, što obradu čini visoko automatiziranom i programabilnom [12].

Kako bi se spriječilo onečišćenje uzoraka molekulama koje isparavaju u komoru za zagrijavanje, pomoću ventilatora ubacuje se inertni plin (najčešće dušik) pri tlaku od 1 bar koji štiti materijale. Onečišćenja uzrokuju promjene u fizikalnim svojstvima i loše utječu na kvalitetu uzorka.

Hlađenje u vakuumskim pećima se provodi pomoću struje stlačenog plina, ali postoje i izvedbe s posebnim komorama za hlađenje u ulju. Hlađenje se ostvaruje strujanjem plina oko uzorka. Brzina hlađenja je veća od hlađenja na mirnom zraku, ali sporija od hlađenja u ulju. Pojedini tipovi vakuumskih peći imaju posebnu komoru u kojoj se odvija hlađenje otpada što dodatno ubrzava proces hlađenja [12].

Najčešće korišteni plinovi za ohlađivanje su argon, dušik, helij i u nekim slučajevima vodik. Fizikalne karakteristike nabrojanih plinova dane su u tablici 2.

Tablica 2: Fizikalna svojstva plinova vodika, helija, dušika i argona [12]

SVOJSTVA	VODIK	HELIJ	DUŠIK	ARGON
Gustoća(kg/m <sup>3</sup> )	0,303	-0,601	4,207	6,008
Spec.toplina(J/kgK)	1,4450	5200	1050	520
Top.vodlj.(x10 <sup>4</sup> W/(Mk))	2256	1901	326	222
Dinamička viskoznost( X10 <sup>6</sup> Ns/m <sup>2</sup> )	10,8	24,4	21,6	28,2

Utjecajni čimbenici na intenzivnost hlađenja u plinu su:

- vrsta plina,
- brzina strujanja,
- tlak plina,
- vrsta strujanja,
- kut nastrojavanja [12].

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

#### I. Hlađenje obodno-radijalnim strujanjem plina visokog pritiska

Ovaj tip suvremenih sustava za hlađenje u plinu je pogodan za velike i masivne materijale. Kod šarži sa sitnim predmetima u središtu šarže nastaju zavjetrine i smanjeno ohlađivanje.

#### II. Hlađenje ciklički promjenjivim strujanjem plina odozgo-odozdo ili horizontalno (lijevo-desno)

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

#### III. Hlađenje horizontalno oscilirajućim strujanjem plina

Ovaj način hlađenja je sličan prethodnome (promjene strujanja u vertikalnom smjeru), ali je razlika u tome što kod hlađenja horizontalno oscilirajućim strujanjem plina događa se dodatna oscilacija u horizontalnom smjera.

#### IV. Hlađenje cikličkim promjenjivim obodno-radijalnim strujanjem plina

#### V. Hlađenje u hladnoj komori

Postoje različiti faktori koji otežavaju povećanje intenziteta hlađenja kod vakuumskih peći. Jedan od otežavajućih faktora je visok toplinski kapacitet zagrijane komore koja se mora ohladiti zajedno sa šaržom. Drugi otežavajući faktor je da dio plina koji struji oko same šarže smanjuje efikasnost hlađenja. Još jedan otežavajući faktor je da se dijelovi malog presjeka ohlade brže nego zidovi peći pa zračenje zidova na njih smanjuje efekt

hlađenja. Posljednji otežavajući faktor je vezan za energiju motor-ventilatora (turbine od više desetaka kW) koja se velikim dijelom pretvara u toplinu koju treba odvesti.

Postoje mnoge prednosti hlađenja uzorka u posebnoj hladnoj komori u odnosu na vakuumske peći bez komora za hlađenje. Postoje različiti faktori koji otežavaju povećanje intenziteta hlađenja kod vakuumskih peći. Jedan od otežavajućih faktora je visok toplinski kapacitet zagrijane komore koja se mora ohladiti zajedno sa šaržom. Drugi otežavajući faktor je da dio plina koji struji oko same šarže smanjuje efikasnost hlađenja. Još jedan otežavajući faktor je da se dijelovi malog presjeka ohlade brže nego zidovi peći pa zračenje zidova na njih smanjuje efekt hlađenja. Posljednji otežavajući faktor je vezan za energiju motor-ventilatora (turbine od više desetaka kW) koja se velikim dijelom pretvara u toplinu koju treba odvesti [12].

Prednosti hlađenja u hladnoj komori:

- Ohlađuje se samo šarža, a komora peći ostaje na istoj temperaturi. Time se smanjuje zagrijavanje rashladnog plina;
- Zidovi hladne komore su prislonjeni tijesno uz šaržu, tako da nema slobodnog prostora oko šarže i sav rashladni plin struji kroz šaržu;
- Zidovi komore su hladni pa se dijelovi šarže hlade ne samo konvekcijom plina koji kroz šaržu struji, već dodatno i zračenjem zagrijanih dijelova na hladne zidove komore [12].



## **4 Eksperimentalni dio**

### **4.1 Opis istraživanja**

Vakuumska piroliza je proces koji se sve više počinje primjenjivati u obradi otpada. Cilj ovog rada je ispitati učinkovitost vakuumske pirolize u obradi različitih vrsta otpada, koje su njezine prednosti i nedostaci prilikom termičke obrade otpada, koliki je gubitak mase uzoraka nakon termičke obrade i koje je građe uzorak nakon provedbe vakuumske pirolize. Korištena su tri različita uzorka u radu. Prvi uzorak je uzorak prethodno osušenog mulja dobivenog nakon obrade otpadnih otapala iz tvrtke ovlaštene za gospodarenje opasnim otpadom. Drugi uzorak je uzorak otpadne stakloplastike, konkretno dio lopatice vjetroelektrane i treći uzorak je nemetalna frakcija (NMF) tiskane pločice iz koje su prethodno izdvojeni metali. Za svaki uzorak predviđene su dvije mase koje se spaljuju u komori.

### **4.2 Aparatura**

#### **4.2.1 Vakuumska peć**

Kako je navedeno u prethodnim poglavljima, vakuumska piroliza provodi se u vakuumskim pećima. Vakuumske peći (slika 5) se sastoje od komore u kojoj se piroliza provodi, vakuumske pumpe (slika 6) koja isisava zrak iz peći, ventila koji služi za zatvaranje komore nakon isisavanja zraka (slika 7) boce za dušik i ventila gdje se upuhuje dušik i očitava tlak (slika 8). Uklanjanjem zraka iz komore za termičku obradu omogućuje se obrada predmeta bez oksidacije površine i razgradnju postojećih oksida. Stabilizacijom tlaka i stvarnjem vakuuma postignuti su svi uvjeti za provođenje vakuumske pirolize. Temperatura u komori se mjeri pomoću senzora, podaci o temperaturi se mogu učitavati na računalu koji je na vanjskom dijelu peći. U eksperimentalnom dijelu ovog rada korištena je vakuumska peć modela ST-1400CGV-II, koja se nalazi u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta (slika 5).



Slika 5: Vakuumska peć modela ST-1400CGV-II koja je korištena u pokusu



Slika 6: Vakuumska pumpa koja isisava zrak



Slika 7: Ventil pomoću kojeg se ispuhuje zrak i stvara se vakuum



Slika 8: Ventil pomoću kojeg se upuhuje dušik

#### 4.2.2 Stereomikroskop

Stereomikroskop je optički mikroskop s dvije optičke staze koji služi za manja uvećanja. Sadrži dva različita kuta gledanja što omogućuje trodimenzionalni prikaz objekta koji se promatra. Obično kut između dva snopa je 10 stupnjeva. Stereomikroskop ima svoje prednosti i nedostatke u odnosu na druge mikroskope. Jedna od prednosti je u tome što daje trodimenzionalnu sliku, a to može biti korisno u određivanju točnih položaja

objekata što je važno s gledišta mikro-secisiranja. Uz to, stereomikroskop ima povoljnu dubinu polja i mogu biti opremljeni s fluorescentnim lampama. Nedostatak im je da imaju mnogo manje uvećanje od drugih mikroskopa. Kod njih se može raditi s uvećanjima do 200 puta dok kod složenih mikroskopa uvećanje ide i do 1500 puta. To i ne mora biti nedostatak jer pri manjim uvećanjem može se vidjeti veću površinu predmeta nego većim uvećanjem što je nekada pogodnije za promatranje objekta i donošenje zaključaka. U ovom radu korišten je stereomikroskop SZX 16 Olympus (slika 9) kako bi se odredila morfologija sva tri uzorka nakon vakuumske pirolize.

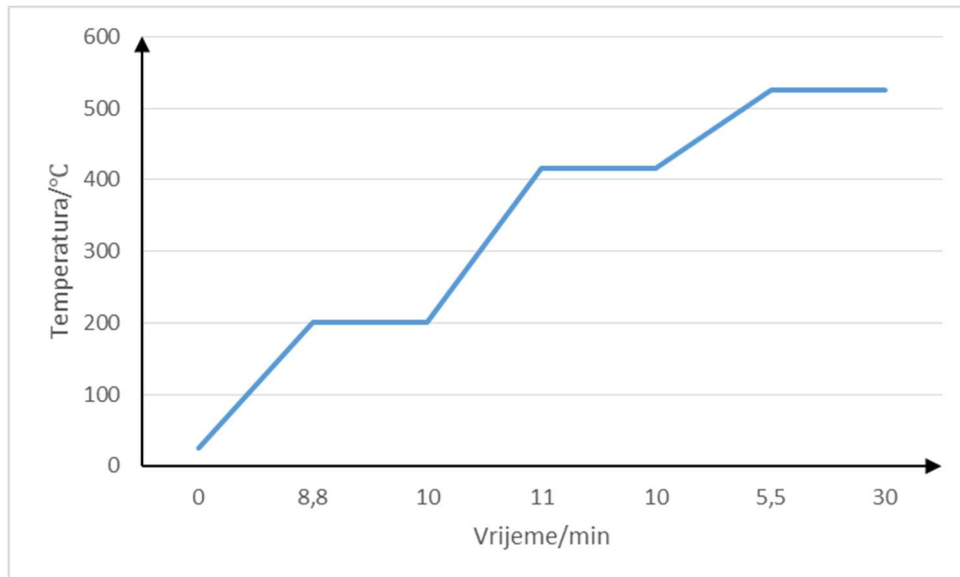


Slika 9: Stereomikroskop SZX 16

### 4.3 Temperaturni program

Prije početka eksperimenta, postavljen je temperaturni program za vakuumsku pirolizu. Na slici 10 prikazan je temperaturni dijagram koji je određen za eksperimentalni dio ovog rada. Na x osi prikazano je vrijeme prema kojemu se temperatura podiže na zadanu vrijednost, a na y osi prikazane su temperaturne vrijednosti koje će biti postignute u peći za vrijeme vakuumske pirolize. Početna temperatura iznosi 25 °C, sljedeća temperatura je 200°C, potrebno vrijeme da bi se postigla navedena temperatura je 8,8 min; temperatura od 200 °C se zadržava 10 min . Nakon 10 min sljedeća temperatura je 415 °C, a vrijeme

potrebno da bi se postigla temperatura je 11 min, vrijeme zadržavanja je 10 min. Sljedeća temperatura je 525 °C, potrebno vrijeme je 5,5 min, a vrijeme zadržavanja je 30 min, nakon 30 min vakuumska peć se počinje hladiti [13].



Slika 10: Temperaturni dijagram koji je određen za provođenje vakuumske pirolize

## 4.4 Način provedbe eskperimenta

Prije početka vakuumske pirolize uzorci se pripremaju tako da se od svakog uzorka odvoje dvije mase u posebne ladice (slika 11) koje su otporne na visoke temperature. Uzorci su prije stavljanja u komoru izvagani na analitičkoj vagi koja se nalazi u Laboratoriju inženjerstva okoliša Geotehničkog fakulteta. Postavljanjem ladica s uzorkom, komora se zatvara da bi se unutar komore stvorio vakuum. Na jedan od ventila koji su prikazani na prethodnim slikama spaja se vakuumska pumpa zbog stvaranja vakuuma unutar komore. Drugi ventil se koristi za upuhivanje dušika iz boce i reguliranje tlaka tijekom vakuumske pirolize. Nakon stvaranja vakuuma i stabilnog tlaka postavlja se temperaturni program prema kojemu će se uzorci spaljivati te koji je naveden na slici 10. Svaki uzorak se obrađivao na istim temperaturama i istim vremenima zadržavanja. Nakon hlađenja vakuumske peći, uzorci su izvađeni i ponovno vagani na analitičkoj vagi, kako bi se utvrdio gubitak mase. Nakon vakuumske pirolize i vaganja na analitičkoj vagi uzorci su pregledani stereomikroskopom. Eksperimenti su se provodili ukupno 3 dana.

Prvi dan u vakuumskoj peći spaljivao se mulj dobiven nakon obrade otpadnih otapala. Mulj u svom kemijskom sastavu sadrži organske tvari koje su tijekom spaljivanja izgorile. Prije vakuumske pirolize mulj je osušen. Eksperiment je trajao 12 sati. Proces zagrijavanja trajao je 3 sata, a proces hlađenja vakuumske peći je trajao dulje i uzorak se mogao izvaditi van tek idući dan.

Drugi dan u vakuumskoj peći spaljivala se stakloplastika, uzeta od lopatice vjetroelektrane. Proces zagrijavanja trajao je kao i kod spaljivanja uzorka mulja, 3 sata, a uzorak stakloplastike mogao se izvaditi iz komore idući dan zbog hlađenja vakuumske peći.

Treći dan eksperimenta spaljivale su se NMF mljevenih tiskanih pločica iz kojih je prethodno izvađen bakar, dok u svom sastavu tiskane pločice nisu sadržavale metalne frakcije. Uzorak pripada kategoriji električnog i elektroničkog otpada. Zagrijavanje komore trajalo je 3 sata, a uzorak je mogao biti izvađen i izvagan idući dan.



Slika 11: Lađice u kojima su se uzorci spaljivali

## 5 REZULTATI I RASPRAVA

Uzorci mulja, stakloplastike i NMF tiskanih pločica podvrgnuti su vakuumskoj pirolizi prateći temperaturni dijagram koji je određen prije početka procesa. Kao primarni pokazatelj uspješnosti pirolize je gubitak mase koji je izražen u postotcima.

Uz gubitak mase uzoraka, kao dodatni kriterij uspješnosti vakuumske pirolize uzeta je stereomikroskopija. Pomoću stereomikroskopije se odredila morfologija uzoraka otpada nakon vakuumske pirolize.

### 5.1 Prvi uzorak: obrada mulja pomoću vakuumske pirolize

U tablici 3 prikazane su mase uzorka mulja prije i nakon vakuumske pirolize te rezultat spaljivanja, gubitak mase. U tablici 3 su prikazane dvije mase koje su bile podjeljene u dvije lađice.  $M1$  označava masu prvog uzorka mulja, a  $M2$  masu drugog uzorka mulja. U tablici pod  $M$  (*ostatci*) je masa koja je ostala nakon vakuumske pirolize oba uzorka mulja, a gubitak mase označava postotak mase koje je spaljen u komori.

Tablica 3: Masa uzorka mulja prije i nakon vakuumske pirolize te prikaz rezultata gubitka mase izražen u postocima (%)

	<b>Masa prije vakuumske pirolize</b>	<b>Masa poslije vakuumske pirolize</b>	<b>Gubitak mase u postotku</b>
<b>OSUŠENI MULJ</b>	$M1 = 1,1968 \text{ g}$ $M2 = 0,8381 \text{ g}$ $M(\text{ukupna}) = 2,0349 \text{ g}$	$M(\text{ostatci}) = 1,3212 \text{ g}$	<b>0,7137 g = 35,07 %</b>

Gubitak mase kod uzorka mulja, u odnosu na ukupnu početnu masu je 35,07%. Prilikom spaljivanja organska komponenta u mulju je izgorjela, temperatura na kojoj se zagrijavao mulj kretala se u rasponu od 25 °C do 525 °C. Za usporedbu, znanstvenici su obradili mulj sličnog kemijskog svojstva. Mulj potječe iz tvornice bojila i prethodno je osušen (150 °C, 2 sata). Spaljivanje se odvijalo uz prisutnosti kisika. Temperatura i vrijeme za spaljivanje mulja je 10, 20, 30 °C/min do 1000 °C. Povećanjem temperature koncentracija kisika i organske tvari u mulju se smanjivala te je zabilježen gubitak mase od približno 40% [14].



U eksperimentalnom dijelu ovog rada spaljivanje mulja provedeno je u vakuumu. Prema podacima koji su dobiveni u ovom radu i podacima u radu koji je korišten za usporedbu, primjećuje se neznatno veći gubitak mase uz prisustvo kisika.

Uzorak mulja je uzet iz tvrtke koja ima dozvolu za gospodarenje opasnim otpadom. U Hrvatskoj opasni otpad se najčešće izvozi zbog nedovoljno razvijene infrastrukture [15]. Slika 12 prikazuje uzorak mulja prije (A) i nakon vakuumske pirolize (B). Prije spaljivanja u vakuumskoj peći uzorak mulja bio je kruta smjesa vrlo slična ugljenu. Nakon spaljivanja i hlađenja u komori mulj je ostao sličnog izgleda kao prije vakuumske pirolize. Promjena se primjećuje na gubitku mase.



Slika 12: Prikaz uzorka mulja prije (A) i nakon (B) vakuumske pirolize

## 5.2 Drugi uzorak: obrada stakloplastike pomoću vakuumske pirolize

Tablica 4 prikazuje masu uzorka stakloplastike prije i nakon vakuumske pirolize te rezultat spaljivanja, gubitak mase.

Tablica 4: Masa uzorka stakloplastike prije i nakon vakuumske pirolize te prikaz rezultata gubitka mase izražen u postocima (%)

<b>STAKLO- PLASTIKA</b>	<b>Masa prije vakuumske pirolize</b>	<b>Masa nakon vakuumske pirolize</b>	<b>Gubitak mase</b>
	M= 1,4077 g	M(ostatci) = 1,0711 g	<b>0,3366 g = 23,91 %</b>

Ostatci drugog uzorka nakon vakuumske pirolize bili su kombinacija staklenog vlakna i smole koji se postigao procesom osmoljavanja; za vrijeme vakuumske pirolize organski dio uzorka je izgorio. Gubitak mase kod uzorka stakloplastike je 23,91 %. Spaljivanjem uzorka stakloplastike dobivena su staklena vlakna pomiješana sa smolom. Staklena vlakna karakterizirana su velikom čvrstoćom, najčešće se koriste u automobilskoj industriji i zrakoplovstvu zbog svoje male težine, velike čvrstoće, krutosti i otpornosti na kemikalije [16]. U znanstvenom radu koji je uzet za usporedbu, uzorak stakloplastike podvrgnut je spaljivanju i pirolizi. Spaljivanjem je postignut gubitak mase u iznosu od 50% (spaljivanje je trajalo 30 min). Cilj obrade stakloplastike je ponovna upotreba, piroliza u odnosu na spaljivanje pokazala je manji gubitak čvrstoće i gubitak mase i mogućnost ponovne upotrebe (punilo u cementima, podloga na igralištima i šetnicama i slično) [17]. Prema podacima iz rada koji je uzet za usporedbu, gubitak mase je veći kod spaljivanja 50%, a kod vakuumske pirolize gubitak mase je 23,91%, pretpostavlja se da je razlog većeg gubitka mase obrada uz prisustvo kisika. Na slici 13 prikazan je uzorak stakloplastike prije (A) i nakon vakuumske pirolize (B). Na drugom uzorku vide se staklena vlakna prekrivena smolom nastala procesom osmoljavanja te čađa. Stakloplastika je dobivena od rastaljenog stakla izvlačenjem niti i namotavanjem na brzorotirajući valjak povezanih smolom. Rabi se staklo različitih svojstava koja su različitog kemijskog sastava, odnosno specifičnog udjela oksida. Staklena vlakna su općenito negoriva i otporna na kemikalije [18].



Slika 13: Uzorak stakloplastike prije (A) i nakon vakuumske pirolize (B)

Ovim radom ispitivala se vakuumska piroliza kao mogućnost obrade stakloplastike kao što je slučaj s Danskom koja uspješno obrađuje otpadnu stakloplastiku od lopatica vjetroagregata postupkom pirolize [19].

### 5.3 Treći uzorak: obrada NMF tiskanih pločica pomoću vakuumske pirolize

U tablici 5 prikazana je masa NMF tiskanih pločica prije vakuumske pirolize. Masu nakon vakuumske pirolize nije bilo moguće odrediti zbog eksplozije u vakuumskoj peći.

Tablica 5: Masa uzorka tiskanih pločica prije i nakon vakuumske pirolize

NMF tiskane pločice	Masa prije vakuumske pirolize	Masa nakon vakuumske pirolize	Gubitak mase
	M= 1,5916 g	M(ostatci) = /	/

Nakon vakuumske pirolize određivanje mase nije bilo moguće, jer se uzorak raspao i spalio u peći (eksplozija u peći).

Za usporedbu, znanstvenici su koristili uzorak mljevenih tiskanih pločica koji je spaljivan pod temperaturom od 800-1000 °C. Uzorci su uzeti iz odbačenih računala, prethodno usitnjeni. Bakar iz uzorka se izdvojio pri 800 °C nakon 10 min, dok su ostatci tiskanih

pločica nakon pirolize bili crvene boje. U kemijskom sastavu spaljenog uzorka prevladava olovo, a elementi u tragovima su nikal, željezo i aluminij. Ostaci bakra u uzorku su dodatno zagrijavani, ali nije imalo učinka [20]. Na slici 14 prikazan je uzorak NMF tiskanih pločica prije vakuumske pirolize.



Slika 14: NMF tiskane pločice prije vakuumske pirolize

Prilikom vakuumske pirolize trećeg uzorka (NMF tiskane pločice) dogodila se eksplozija u peći. Zbog eksplozije sav uzorak je izgorio i nije bilo moguće daljnje vaganje i pregled stereomikroskopom. Na slici 15 prikazana je cijev nakon eksplozije i vađenja trećeg uzorka. Do eksplozija dolazi zbog mokrog otpada, tekućina zarobljena u zatvorenim ili djelomično zatvorenim spremnicima, ili nakupine leda u otpadu unesenom u peć. Sav materijal kojim se peć puni mora biti potpuno suh [21].



Slika 15: Vakuumska peć iznutra nakon eksplozije

Tiskane pločice uglavnom se obrađuju predtretmanom, najčešće rastavljanjem, mehaničkom obradom i usitnjavanjem. Nakon standardnih postupaka obrade tiskanih pločica ostaje približno 70% nemetalne frakcije koja se mora adekvatno zbrinuti. Iskorištavanje NMF-a je samo djelomično riješeno. Najčešće se zbrinjava spaljivanjem ili odlaganjem na odlagalište. Spaljivanjem se oslobađaju vrlo toksični polimerizirani dibenzodioxini i dibenzofurani, dok se odlaganjem ugrožavaju podzemne vode [22], stoga je obrada pirolizom od interesa za istraživanje.

## 6 ZAKLJUČAK

Cilj svake obrade otpada pa tako i termičke je smanjiti volumen otpada i što manji utjecaj na okoliš. Vakuumska piroliza ispunjava sve zahtjeve. S visokim tehnološkim razvojem vakuumska piroliza pruža mogućnost termičke obrade uz manje deformacije i promjene dimenzija, automatsko vođenje procesa, nema otpadnih tvari i nije potrebno naknadno čišćenje. U ovom radu vakuumskom pirolizom obrađena su tri uzorka, prvi uzorak je mulj nastao nakon obrade otpadnih otapala, drugi uzorak je stakloplastike uzeta od lopatice vjetroelektrane i treći uzorak su bile NMF mljevene tiskane pločice. Sva tri uzorka zagrijavana su do maksimalne temperature (525 °C) u tri intervala (25-200 °C, 200-415 °C i 415-525 °C). Pomoću vakuumske pirolize utvrđen je značajan gubitak mase svakog uzorka (mulj 35,07%, stakloplastika 23,91%) dok je kod uzorka NMF mljevenih pločica došlo do eksplozije u peći. Kao dodatan kriterij uz gubitak mase provedena je analiza uzoraka pomoću stereomikroskopa, koja prikazuje morfologiju pojedinog uzorka. U svrhu dobivanja boljih rezultata, preporučuju se daljnja istraživanja.

## 7 LITERATURA

- [1] *Zakon o održivom gospodarenju otpadom*. Narodne novine. 2013. Broj 94 [20.8.2018].
- [2] Hijerarhija gospodarenja otpadom - Dostupno na: [https://www.google.hr/search?biw=1366&bih=631&tbm=isch&sa=1&ei=DiOIW4fGCIWHrwSuiYegBQ&q=hijerarhija+gospodarenja+otpadom&oq=hijerarhija+gospodarenja+otpadom&gs\\_l=img.3...30428.50470.0.50869.0.0.0.0.0.0.0.0...0...1c.1.64.img.0.0.0...0.zeCp1\\_Sk404#i](https://www.google.hr/search?biw=1366&bih=631&tbm=isch&sa=1&ei=DiOIW4fGCIWHrwSuiYegBQ&q=hijerarhija+gospodarenja+otpadom&oq=hijerarhija+gospodarenja+otpadom&gs_l=img.3...30428.50470.0.50869.0.0.0.0.0.0.0.0...0...1c.1.64.img.0.0.0...0.zeCp1_Sk404#i). [30.8.2018].
- [3] *Odluka o donošenju plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017-2022*. Narodne novine. 2017. Broj 3. [20.8.2018]
- [4] *Pravilnik o termičkoj obradi otpada*. . Narodne novine. 2016. Broj 75 [20.8.2018].
- [5] Giugliano M., and Ranzi E., Thermal Treatments of Waste. *Waste to Energy (WtE), Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* 2016.
- [6] Križmanić J. Termička obrada otpada. Čakovec. Međimursko veleučilište u Čakovcu, Održiv razvoj-ekoinženjerstvo. 2016.
- [7] Moya D., Aldás C., López G., and Kaparaju P., Municipal solid waste as a valuable renewable energy resource: a worldwide opportunity of energy recovery by using Waste-To-Energy Technologies. *Energy Procedia*. 2017. 134, pp. 286–295.
- [8] “Rasplinjavanje - Dostupno na: [https://www.google.hr/search?q=rasplinjavanje&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiM5ar7xv3cAhVIYZoKHed9C\\_EQ\\_AUICigB&biw=1366&bih=631#imgrc=\\_](https://www.google.hr/search?q=rasplinjavanje&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiM5ar7xv3cAhVIYZoKHed9C_EQ_AUICigB&biw=1366&bih=631#imgrc=_). [21.8.2018].
- [9] Jajčinović I. *Karakterizacija otpadnog muljanastalog biološkom obradom*

*farmaceutskih otpadnih voda* “Zagreb. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2015.

- [10] Ma X., Ridner D., Zhang Z., Xingagng L., Hong I., Hong S., Gao X. “Study on vacuum pyrolysis of oil sands by comparison with retorting and nitrogen sweeping pyrolysis,” *Fuel Process. Technol.* 163, pp. 51–59.
- [11] Ju Y., M., Oh K., C., Lee K., Y., Kim D., H. “Performance Analysis of a Vacuum Pyrolysis System,” *J. Biosyst. Eng.* 43, no. 1, pp. 14–20.
- [12] Faltis K. Tipovi vakuumskih peći. Zagreb. “Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [13] Gunasee S., D., Carrier M., Gorgens J., F., Mohee R. “Pyrolysis and combustion of municipal solid wastes: Evaluation of synergistic effects using TGA-MS,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 121, pp. 50–61.
- [14] Liu Y. , Cao X., Duan X., Wang Y., Che D., “Thermal analysis on combustion characteristics of predried dyeing sludge,” *Appl. Therm. Eng.* 140, pp. 158–165.
- [15] “*Nacrt plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2015-2021.* Narodne novine. 2015.
- [16] Mars J., Chebbi E., Wali M., Dammak F., “Numerical and experimental investigations of low velocity impact on glass fiber-reinforced polyamide,” *Compos. Part B Eng.* 146, pp. 116–123.
- [17] Naqvi S., R., Prabhakara H., M., Bramer E., A., Dierkes W., Akkerman E., Brem G., “A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy,” *Resour. Conserv. Recycl.* 136. 2017. pp. 118–129.



- [18] Chawla K., K., "Glass Fibers," *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* 2016. pp 3541-3545
- [19] WIND EUROPE, "Discussion paper on managing composite blade waste," p. 18, 2017.
- [20] Cayumil R., Ikram -U1-Haq M., Khanna R., Mukherjee P.,S., Mishra B.,K., Sahajwalla V. "High temperature investigations on optimising the recovery of copper from waste printed circuit boards," *Waste Manag.* 73, pp. 556–565, 2018.
- [21] Golić S. Zaštita prilikom taljenja na indukcijskim pećima. Karlovac. Veleučilište u Karlovcu. Specijalistički diplomski studij sigurnosti i zaštite. 2015.
- [22] Vučinić A.A., Vujević D., Premur V., Melnjak I., Canjuga D. Zbrinjavanje nemetalne komponente tiskanih pločica. *Inženjerstvo okoliša.* 2014. 1(2), pp. 67-76. 2014.

## POPIS SLIKA

Slika 1: Hijerarhija gospodarenja otpadom [2]	2
Slika 2: Shema rasplinjavanja [8]	7
Slika 3: Uisne karakteristike vakuumske pumpe [12]	10
Slika 4: Usporedba krivulja zagrijavanje šarže u vakuumu (“vacuum heating”) u odnosu na konvekcijsko zagrijavanje (“convective heating“) dodavanjem dušika u vakuumsku komoru [12]	13
Slika 5: Vakuumska peć modela ST-1400CGV-II koja je korištena u pokusu	18
Slika 6: Vakuumska pumpa koja isisava zrak	18
Slika 7: Ventil pomoću kojeg se ispuhuje zrak i stvara se vakuum	19
Slika 8: Ventil pomoću kojeg se upuhuje dušik	19
Slika 9: Stereomikroskop SZX 16	20
Slika 10: Temperaturni dijagram koji je određen za provođenje vakuumske pirolize	21
Slika 11: Ladice u kojima su se uzorci spaljivali	23
Slika 12 Prikaz uzorka mulja prije (A) i nakon (B) vakuumske pirolize	25
Slika 13: Uzorak stakloplastike prije (A) i nakon vakuumske pirolize (B)	27
Slika 14 NMF tiskane pločice prije vakuumske pirolize	28
Slika 15 Vakuumska peć iznutra nakon eksplozije	28

## POPIS TABLICA

TABLICA 1: POSTUPCI OPORABE OTPADA ODREĐENI ZAKON O ODRŽIVOM GOSPODARENJU OTPADOM ((NN 94/13, 73/17) [1].....	4
TABLICA 2: FIZIKALNA SVOJSTVA PLINOVA VODIKA, HELIJA, DUŠIKA I ARGONA [12] .....	14
TABLICA 3: MASA UZORKA MULJA PRIJE I NAKON VAKUUMSKE PIROLIZE TE PRIKAZ REZULTATA GUBITKA MASE IZRAŽEN U POSTOCIMA (%) .....	24
TABLICA 4: MASA UZORKA STAKLOPLASTIKE PRIJE I NAKON VAKUUMSKE PIROLIZE TE PRIKAZ REZULTATA GUBITKA MASE IZRAŽEN U POSTOCIMA (%) .....	26
TABLICA 5: MASA UZORKA TISKANIH PLOČICA PRIJE I NAKON VAKUUMSKE PIROLIZE.....	27

## **POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU**

NMF-Nemetalna frakcija