

Usporedba dviju tehnologija energetske konverzije plastičnog otpada (piroliza i rasplinjavanje) i vezanih sustava gospodarenja plastičnim otpadom

Matas, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:998487>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivan Matas

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Daniel Rolph Schneider, dipl. ing.

Student:

Ivan Matas

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru, prof. dr. sc. Danielu R. Schneideru, na pomoći, vremenu i strpljenju pri izradi ovog rada. Također bih se zahvalio asistentu Tihomiru Tomiću, na pomoći i savjetima koji su mi pomogli pri izradi ovog rada.

Zahvalio bih se svojim roditeljima, Dariji i Miljenku, na pruženoj potpori i razumijevanju tokom mog cjelokupnog školovanja.

Na kraju bih se još zahvalio svojoj djevojci Lani, na punoj podršci i razumijevanju.

Ivan Matas



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur. broj: | |

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Ivan Matas**

Mat. br.: 0035194633

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Usporedba dviju tehnologija energetske konverzije plastičnog otpada (piroliza i rasplinjavanje) i vezanih sustava gospodarenja plastičnim otpadom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Comparison of two technologies for energy conversion of plastic waste (pyrolysis and gasification) and related waste management systems**

Opis zadatka:

Otpadna plastika predstavlja sve veći problem u svijetu u pogledu zagađenja okoliša kao i neodrživog raspolaganja resursima. Poznato je da je materijalna uporaba odnosno recikliranje prioritet u gospodarenju otpadnom plastikom, međutim uvijek će postojati dio otpadne plastike koja se neće moći reciklirati. Takva otpadna plastika danas najčešće završava kao gorivo u spalionicama i cementarama. Zbog negativnih konotacija koje spalionice imaju u javnosti razmatraju se i drugi postupci energetske uporabe polimernog otpada poput pirolize, rasplinjavanja, katalitičke depolimerizacije i dr. U okviru ovog rada potrebno je napraviti usporedbu dvije takve odabrane reprezentativne tehnologije (piroliza i rasplinjavanje) te vezanih sustava gospodarenja plastičnim otpadom u odnosu na postojeće prakse (odlaganje i spaljivanje).

Potrebno je:

1. Opisati postojeće sustave gospodarenja i prakse postupanja s plastičnim otpadom u RH uzimajući u obzir tehničke, okolišne i socio-ekonomske aspekte.
2. Ukratko predstaviti raspoložive tehnologije i postupke za kemijsko i energetsko iskorištavanje plastičnog otpada (s naglaskom na postupke poput rasplinjavanja, pirolize i katalitičke razgradnje).
3. Analizirati raspoložive količine i izvore polimernog otpada u RH; s naglaskom na onu otpadnu plastiku koji se ne može/ne želi reciklirati.
4. Napraviti tehno-ekonomsku analizu (za uvjete u RH) dvaju hipotetskih postrojenja (baziranih na tehnologijama pirolize i rasplinjavanja) određenih kapaciteta (po mogućnosti istih). Tehno-ekonomska analiza treba uključiti: stupanj iskoristivosti i konverzije otpada u gorivo, ekonomske pokazatelje isplativosti (IRR, vrijeme povrata i dr.).
5. Predložiti lokacije analiziranih postrojenja s obzirom na logistiku transporta/skupljanja otpadne plastike u RH. Lokacije prikazati i na jednostavnoj karti s lokacijama dostupnog plastičnog otpada.

S obzirom na veliku raznolikost vrsta i količina polimera i polimernog otpada u radu će se trebati ograničiti na određene vrste polimernih materijala kod detaljnih usporedbi dvaju postrojenja/tehnologija, kao i analiza raspoloživih količina plastičnog otpada i njegovih dobavnih lanaca.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

15. studenog 2018.

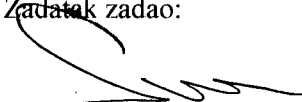
Datum predaje rada:

17. siječnja 2019.

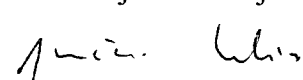
Predviđeni datum obrane:

23., 24. i 25. siječnja 2019.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Daniel Rolph Schneider

Predsjednica Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

| | |
|---|-----|
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | IV |
| POPIS OZNAKA | V |
| SAŽETAK..... | VI |
| SUMMARY | VII |
| 1. UVOD I POSTOJEĆE STANJE | 1 |
| 1.1. Postojeće stanje u Republici Hrvatskoj | 1 |
| 1.1.1. Komunalni otpad | 1 |
| 1.1.2. Otpadna plastika | 3 |
| 1.1.2.1. Mehaničko recikliranje..... | 4 |
| 2. KEMIJSKO I ENERGETSKO ISKORIŠTAVANJE PLASTIČNOG OTPADA | 6 |
| 2.1. Općenito o recikliranju | 6 |
| 2.2. Kemijsko recikliranje..... | 7 |
| 2.2.1. Hidroliza..... | 7 |
| 2.2.2. Hidriranje | 8 |
| 2.2.3. Piroliza | 8 |
| 2.2.4. Rasplinjavanje | 13 |
| 2.3. Energetska uporaba..... | 16 |
| 3. ANALIZA KOLIČINA I IZVORA PLASTIČNOG OTPADA U REPUBLICI HRVATSKOJ | 17 |
| 4. TEHNO-EKONOMSKA ANALIZA HIPOTETSKIH POSTROJENJA ZA PIROLIZU I RASPLINJAVANJE PLASTIČNOG OTPADA | 21 |
| 4.1. Postrojenje za pirolizu | 21 |
| 4.1.1. Podaci o procesu..... | 21 |
| 4.1.1.1. Iskoristivost postrojenja | 29 |
| 4.1.1.2. Stupanj konverzije otpada u gorivo..... | 29 |
| 4.1.1.3. Godišnja raspoloživost postrojenja | 30 |
| 4.1.1.4. Sortirnica plastičnog otpada | 30 |
| 4.1.2. Podaci o troškovima | 31 |
| 4.1.2.1. Investicijski trošak..... | 31 |
| 4.1.2.2. Operativni troškovi..... | 25 |
| 4.1.2.3. Prihodi | 26 |
| 4.2. Postrojenje za rasplinjavanje | 27 |
| 4.2.1. Podaci o procesu | 27 |
| 4.2.1.1. Iskoristivost postrojenja | 31 |
| 4.2.1.2. Stupanj konverzije otpada u gorivo | 31 |
| 4.2.2. Podaci o troškovima..... | 32 |
| 4.2.2.1. Investicijski trošak | 33 |

| | |
|---|----|
| 4.2.2.2. Operativni troškovi | 33 |
| 4.2.2.3. Prihodi | 34 |
| 4.3. Uvjeti kreditiranja | 34 |
| 4.4. Ekonomski pokazatelji isplativosti | 35 |
| 4.4.1 Unutrašnja stopa povrata (IRR) i vrijeme povrata investicije..... | 35 |
| 4.4.2. Dodatna analiza postrojenje za rasplinjavanje | 37 |
| 4.5. Analiza osjetljivosti | 39 |
| 4.6. Usporedba postrojenja | 41 |
| 5. UVJETI I LOKACIJA HIPOTETSKOG POSTROJENJA..... | 43 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 46 |
| LITERATURA..... | 48 |
| PRILOZI..... | 51 |
| PRILOG I..... | 52 |

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1.1 Stopa uporabe komunalnog otpada po županijama u 2016. godini ^[1] | 2 |
| Slika 1.2 Sastav miješanog komunalnog otpada u RH u 2015. g. ^[2] | 2 |
| Slika 1.3 Odvojeno sakupljeni komunalni otpad u 2016. godini, po vrstama ^[1] | 3 |
| Slika 1.4 Različite vrste granulata ^[5] | 5 |
| Slika 2.1 Red prvenstva gospodarenja otpadom ^[6] | 6 |
| Slika 2.2 Shema postupka hidriranja otpadne plastike ^[4] | 8 |
| Slika 2.3 Shema šaržnog reaktora s miješalicom ^[10] | 10 |
| Slika 2.4 Shema reaktora za pirolizu u fiksnom sloju ^[10] | 11 |
| Slika 2.5 Shema reaktora za pirolizu u fluidizirajućem sloju ^[10] | 11 |
| Slika 2.6 Shema pirolize poliolefina u konusnom reaktoru s integriranim procesom katalitičke razgradnje ^[12] | 12 |
| Slika 2.7 Shema PUROX postupka rasplinjavanja ^[7] | 13 |
| Slika 2.8 Vrste reaktora za rasplinjavanje u fluidizirajućem sloju: a) mjhurićasti, b) cirkulirajući, c) dvojni ^[13] | 14 |
| Slika 2.9 Shema konusnog reaktora ^[13] | 15 |
| Slika 4.1 Shema postrojenja za pirolizu ^[20] | 23 |
| Slika 4.2 Shema lijevka i ekstrudera ^[21] | 24 |
| Slika 4.3 Primjer reaktora s rotacijskim bubnjem ^[22] | 24 |
| Slika 4.4 Shema kondenzatora ^[24] | 26 |
| Slika 4.5 Tlocrt postrojenja za pirolizu ^[19] | 28 |
| Slika 4.6 Shema postrojenja za rasplinjavanje ^[28] | 27 |
| Slika 4.7 Primjer sheme reaktora s ciklonom | 28 |
| Slika 4.8 Shema generatora pare na otpadnu toplinu s parnom turbinom | 29 |
| Slika 4.9 Maseni tokovi i temperature u procesu rasplinjavanja ^[28] | 30 |
| Slika 4.10 Tok novca sadašnje vrijednosti postrojenja za pirolizu | 36 |
| Slika 4.11 Tok novca sadašnje vrijednosti postrojenja za rasplinjavanje | 37 |
| Slika 4.12 Tok novca sadašnje vrijednosti postrojenja za rasplinjavanje s povećanim kapacitetom u usporedbi s osnovnim kapacitetom | 38 |
| Slika 4.13 Utjecaj promjene pojedinih parametara na isplativost postrojenja (IRR) | 40 |
| Slika 5.1 Centri za gospodarenje otpadom u RH ^[3] | 44 |
| Slika 5.2 Shematski tok plastičnog otpada | 45 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Odvojeno sakupljena otpadna plastika u 2016. godini ^[1] | 4 |
| Tablica 2. Ogrjevne vrijednosti pojedinih vrsta polimera ^[4] | 16 |
| Tablica 3. Popis oznaka plastičnog otpada prema Katalogu otpada ^[14] | 17 |
| Tablica 4. Količine i porijeklo odloženog neopasnog plastičnog otpada u 2016. g. | 18 |
| Tablica 5. Ostale količine plastičnog otpada u 2016. g. | 19 |
| Tablica 6. Izračun prikadne količine plastičnog otpada za kemijsko recikliranje | 20 |
| Tablica 7. Svojstva sintetičkog ulja i sirove nafte | 25 |
| Tablica 8. Sastav pirolitičkog plina ^[19] | 25 |
| Tablica 9. Kumulativna godišnja količina ispušnih plinova ^[25] | 26 |
| Tablica 10. Maksimalne koncentracije pojedinih spojeva u ispušnim plinovima ^[25] | 27 |
| Tablica 11. Sastav krutog produkta ^[26] | 27 |
| Tablica 12. Koncentracija pojedinih elemenata u krutom produktu ^[26] | 28 |
| Tablica 13. Podaci o procesu i postrojenju | 31 |
| Tablica 14. Investicijski troškovi postrojenja za pirolizu | 24 |
| Tablica 15. Operativni troškovi postrojenja za pirolizu | 25 |
| Tablica 16. Prihodi postrojenja za pirolizu | 26 |
| Tablica 17. Sastav sintetskog plina ^[28] | 28 |
| Tablica 18. Podaci o postrojenju za rasplinjavanje | 32 |
| Tablica 19. Investicijski trošak postrojenja za rasplinjavanje | 33 |
| Tablica 20. Prihodi postrojenja za rasplinjavanje | 34 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|-----------------|-----------------|---|
| $\eta_{uk,pir}$ | [%] | ukupna iskoristivost postrojenja za pirolizu |
| E_{su} | [MJ] | kemijska energija sadržana u sintetičkom ulju iz procesa pirolize |
| V_{su} | [l/god] | godišnji volumen proizvedenog sintetičkog ulja |
| ρ_{sn} | [kg/l] | gustoća sirove nafte |
| $H_{d,sn}$ | [MJ/kg] | donja ogrjevna vrijednost sirove nafte |
| m_{po} | [kg/god] | godišnja masa plastičnog otpada |
| $H_{d,po}$ | [MJ/kg] | donja ogrjevna vrijednost plastičnog otpada |
| X_{pir} | [%] | stupanj konverzije otpada u gorivo u procesu pirolize |
| τ | [%] | godišnja raspoloživost postrojenja |
| $E_{el,sort}$ | [MWh] | električna energija potrebna za pogon sortirnice plastičnog otpada |
| $P_{el,sort}$ | [MW] | električna snaga sortirnice plastičnog otpada |
| C | [€] | trošak usluge/opreme |
| S | [t/d] | kapacitet postrojenja |
| $P_{el,r}$ | [MW] | snaga postrojenja za rasplinjavanje |
| η_r | [%] | ukupna iskoristivost procesa rasplinjavanja |
| $E_{el,r}$ | [MWh] | ukupna električna energija proizvedena u postrojenju za rasplinjavanje |
| $E_{el,m}$ | [MWh] | električna energija predana u mrežu |
| $\eta_{uk,r}$ | [%] | ukupna iskoristivost postrojenja za pirolizu (uključujući sortirnicu plastičnog otpada) |
| X_r | [%] | stupanj konverzije otpada u gorivo u procesu rasplinjavanja |
| V_{sp} | [m_n^3 /god] | godišnji volumen proizvedenog sintetskog plina u rasplinjaču |
| $H_{d,sp}$ | [MJ/ m_n^3] | donja ogrjevna vrijednost sintetskog plina |

SAŽETAK

Ovaj rad bavi se plastičnim otpadom i trenutno dostupnim tehnologijama za njegovo zbrinjavanje. Fokus rada je na metodama kemijskog recikliranja, primjenom kojih se iz plastičnog otpada dobivaju korisne sirovine (sintetski plin ili ulje), koje se koriste kao izvor energije ili za proizvodnju kemikalija. Prikazane su dvije najčešće korištene metode kemijske reciklaže, piroliza i rasplinjavanje. Kako bi se ispitala mogućnost primjene navedenih metoda u Republici Hrvatskoj, modelirana su dva hipotetska postrojenja bazirana na stvarnim primjerima tehnologija iz prakse. Prethodno je napravljena analiza količina i porijekla plastičnog otpada u Hrvatskoj, s naglaskom stavljenim na otpad koji završava na odlagalištu, kako bi se odredio kapacitet potencijalnih postrojenja. Napravljena je tehno-ekonomska analiza i usporedba postrojenja, kako bi se ustanovilo koja tehnologija pokazuje bolje rezultate u hrvatskim uvjetima. Na kraju je na temelju postojeće infrastrukture te logistike transporta i sakupljanja plastičnog otpada, predložena lokacija hipotetskog postrojenja.

Ključne riječi: plastični otpad, kemijsko recikliranje, piroliza, rasplinjavanje

SUMMARY

This paper deals with plastic waste and currently available technologies for its disposal. The focus is on chemical recycling methods, based on conversion of plastic waste to useful raw materials (synthetic gas or oil) which can be used as energy sources or for the production of chemicals. Two most commonly used methods of chemical recycling, pyrolysis and gasification, are presented. In order to examine the possibility of applying these methods in the Republic of Croatia, two hypothetical plants were modeled based on real-world practice examples. An analysis of the amount and origin of plastic waste in Croatia has been made, with an emphasis placed on waste that ends at the landfill in order to determine the capacity of potential plants. Techno-economic analysis and plant comparison were made to determine which technology shows better results in Croatian conditions. In the end, based on the existing infrastructure and logistics of transport and collection of plastic waste, the location of the hypothetical plant was proposed.

Key words: plastic waste, chemical recycling, pyrolysis, gasification

1. UVOD I POSTOJEĆE STANJE

Život bez plastike je gotovo nezamisliv. Plastika, svakim danom, nalazi svoju novu primjenu što dovodi do konstantnog porasta njene proizvodnje. Samim time dolazi i do povećanja količine plastičnog otpada, koji još uvijek u većini slučajeva završava na odlagalištu, dok se manji dio reciklira ili energetski oporabljuje. Postepenim zatvaranjem sve većeg broja odlagališta, potreban je porast udjela recikliranja kako bi se nastali otpad mogao uspješno zbrinuti. Kako sva plastika nije pogodna za recikliranje, a spalionice ne nailaze na dovoljnu podršku javnosti, javljaju se nove ideje o zbrinjavanju plastičnog opada kao što su postupci kemijskog oporavka poput pirolize i rasplinjavanja. U ovom radu će biti stavljen naglasak upravo na te tehnologije i njihovu moguću primjenu na području Republike Hrvatske.

Najprije će se krenuti od prikaza postojećeg stanja i dosadašnjih sustava gospodarenja plastičnim otpadom u RH.

1.1. Postojeće stanje u Republici Hrvatskoj

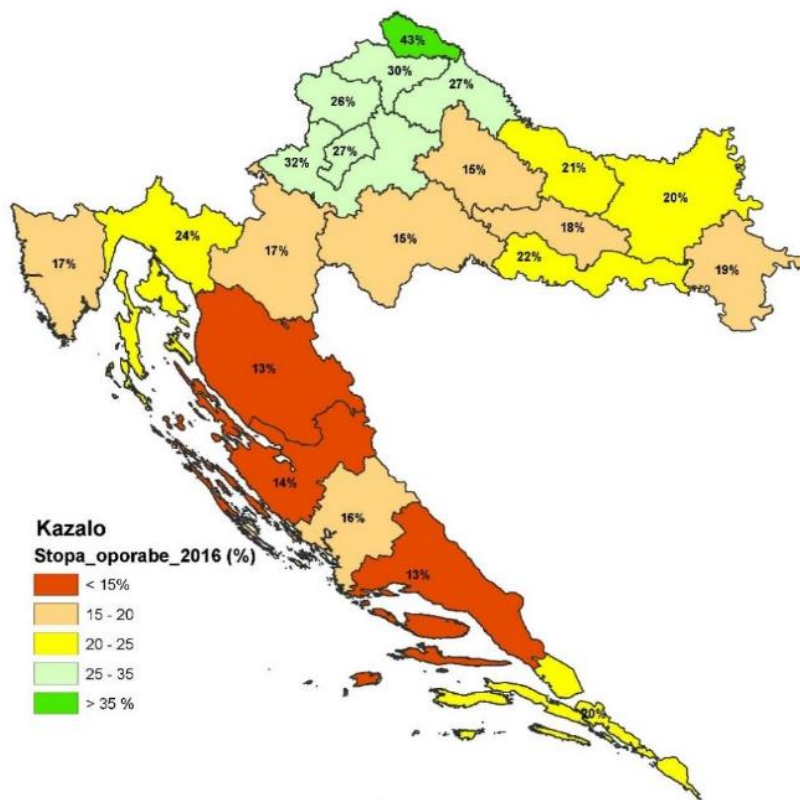
1.1.1. Komunalni otpad

U Hrvatskoj je u 2016. godini odvojeno sakupljeno 428.466 tona komunalnog otpada što je svega 26 % od ukupne količine prikupljenog komunalnog otpada (1.679.765 t). Od te količine odvojeno prikupljenog otpada, 355.823 t je izravno proslijeđeno na uporabu, od čega je 11.634 t poslano na mehaničko-biološku obradu (MBO). Ostale tri četvrtine ukupno prikupljenog komunalnog otpada završilo je na odlagalištima.^[1] Iz ovih podataka možemo vidjeti da velika većina otpada još uvijek završava na odlagalištu, gdje prednjači Grad Zagreb s najvećom količinom odloženog otpada.

Gotovo sav odvojeno prikupljen otpad proslijeđen na uporabu završio je na recikliranju i kompostiranju/anaerobnoj digestiji (353.215 t). Iz slike 1.1 možemo vidjeti da po stopi uporabe komunalnog otpada prednjači Međimurska županija sa 43 %, dok je na začelju Ličko-senjska županija sa 13 %.^[1] Mogu se primijetiti velike regionalne razlike, što se može dovesti u vezu sa razvijenošću određene županije, gdje najvažniju ulogu igra infrastruktura sustava za gospodarenje otpadom.

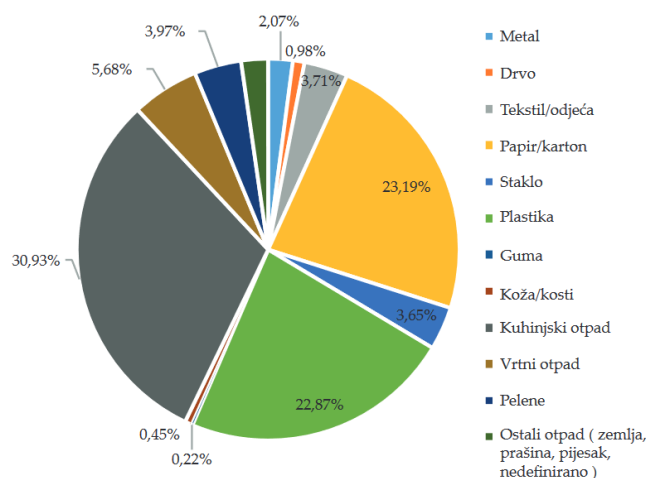
Iako odvojeno prikupljanje otpada organiziraju jedinice lokalne samouprave, u ukupne količine odvojeno prikupljenog otpada uključene su i dodatno utvrđene količine otpada, koji je

prikupljen iz uslužnih djelatnosti, a čije je prikupljanje organizirano zasebno, od strane Fonda za zaštitu okoliša i energetska učinkovitost (FZOEU).^[1]



Slika 1.1 Stopa uporabe komunalnog otpada po županijama u 2016. godini^[1]

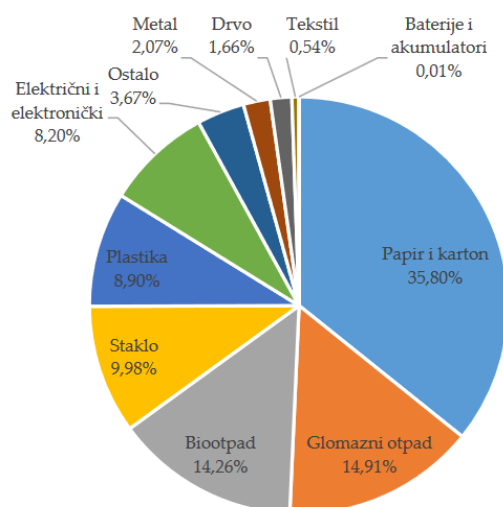
Ako pogledamo sastav miješanog komunalnog otpada (slika 1.2) možemo vidjeti da plastika zauzima treće mjesto (22,9 %) nakon kuhinjskog otpada te papira/kartona, što nam pokazuje da je odvojeno prikupljanje otpada i dalje nedovoljno i da i dalje velika količina korisnih sirovina završava na odlagalištu gdje čini nepovratnu štetu za okoliš.



Slika 1.2 Sastav miješanog komunalnog otpada u RH u 2015. g.^[2]

1.1.2. Otpadna plastika

Od ukupne količine odvojeno sakupljenog otpada, plastika čini svega 8,9 % s količinom od 38.135 tona, što možemo vidjeti na slici 1.2. Najviše plastičnog otpada prikupljeno je u Istarskoj (2.458 t), a najmanje u Šibensko-kninskoj županiji (61 t). Potpuni prikaz po županijama prikazan je u tablici 1. Također treba navesti činjenicu da četvrtina jedinica lokalne samouprave u Republici Hrvatskoj još uvijek ne provodi odvojeno prikupljanje komunalnog otpada.^[1]



Slika 1.3 Odvojeno sakupljeni komunalni otpad u 2016. godini, po vrstama^[1]

Najveći dio odvojeno prikupljene otpadne plastike čini otpadna ambalaža (88 %).^[1] 2.255 tona plastične ambalaže se odlaže dok je ostatak podvrgnut materijalnoj uporabi, a postojeći sustav gospodarenja otpadnom ambalažom je baziran na PET ambalaži za pića te pritom gospodarenje ostalim vrstama otpadne ambalaže nije uređeno na zadovoljavajući način.^[3] Ostale vrste plastičnog otpada koje se mogu naći u žutom spremniku za plastiku su:

- polietilen visoke i niske gustoće (HDPE i LDPE),
- polipropilen (PP)
- polistiren (PS)
- poli(vinil-klorid) (PVC).

Stopa recikliranja papira, stakla, plastike i metala iznosi 27 % (izračunato prema metodi br. 2 iz Odluke Komisije 2011/753/EU), što je tek malo više od polovice propisanog cilja za 2020. godinu (50 %) prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13, 73/17).^[1]

| Županija | Plastika (t) |
|--|---------------|
| 1. Zagrebačka | 2.396 |
| 2. Krapinsko-zagorska | 1.015 |
| 3. Sisačko-moslavačka | 316 |
| 4. Karlovačka | 257 |
| 5. Varaždinska | 654 |
| 6. Koprivničko-križevačka | 440 |
| 7. Bjelovarsko-bilogorska | 193 |
| 8. Primorsko-goranska | 2.247 |
| 9. Ličko-senjska | 137 |
| 10. Virovitičko-podravska | 486 |
| 11. Požeško-slavonska | 183 |
| 12. Brodsko-posavska | 474 |
| 13. Zadarska | 684 |
| 14. Osječko-baranjska | 1.519 |
| 15. Šibensko-kninska | 61 |
| 16. Vukovarsko-srijemska | 286 |
| 17. Splitsko-dalmatinska | 244 |
| 18. Istarska | 2.458 |
| 19. Dubrovačko-neretvanska | 495 |
| 20. Međimurska | 1.491 |
| 21. Grad Zagreb | 2.032 |
| Sakupljeno u organizaciji JLS: ¹⁴ | 18.067 |
| Dodatno utvrđene količine: | 20.068 |
| Ukupno: | 38.135 |

Tablica 1. Odvojeno sakupljena otpadna plastika u 2016. godini^[1]

1.1.2.1. Mehaničko recikliranje

Gotovo sva odvojeno sakupljena otpadna plastika u Hrvatskoj se podvrgava postupku mehaničke reciklaže. Mehaničko recikliranje je postupak materijalne oporabe u kojem je krajnji produkt novi materijal ili proizvod iz polimernog otpada ili iz mješavine čistog i otpadnog polimera. Otpadna plastika se najprije mora sortirati, a zatim se pere i usitnjava te se dobiva granulirani materijal od kojeg se dalje, pod povišenom temperaturom i uz dodatak čistog polimera i aditiva, proizvode novi gotovi proizvodi procesima ekstrudiranja i prešanja.^[4]

U jednom takvom postrojenju za mehaničku reciklažu se plastični otpad reciklira u regenerate, ambalažu i foliju. Plastičnom otpadu se najprije kontrolira kvaliteta, zatim se razvrstava prema vrsti i boji, te pere i ekstrudira u granulate (HDPE, LDPE, PP, PS i PET), koji su prikazani na slici 1.4. Razne vrste PE-folija se proizvode iz kombinacije primarnog polietilena i regenerata, a također se proizvode i PE-vreće za razne namjene.^[5]



Slika 1.4 Različite vrste granulata^[5]

2. KEMIJSKO I ENERGETSKO ISKORIŠTAVANJE PLASTIČNOG OTPADA

2.1. Općenito o recikliranju

Kako bi se smanjila količina plastike koja se odlaže na odlagališta i količina plastike neodgovorno odbačena u okoliš, potrebno je izgraditi pouzdan sustav gospodarenja otpadom temeljen na pravilnom postavljanju prioriteta pri postupanju s otpadom. Piramida „prioriteta“ prikazana je na slici 2.1, iz koje se da zaključiti da je prvenstveno potrebno, što je više moguće, smanjiti nastanak otpada i povećati ponovnu upotrebu, što se na primjeru plastike može postići izbjegavanjem korištenja jednokratne plastične ambalaže. Najmanje poželjna opcija je zbrinjavanje odnosno, u većini slučajeva, odlaganje otpada. Recikliranje dolazi kao treća najpoželjnija opcija.



Slika 2.1 Red prvenstva gospodarenja otpadom^[6]

Recikliranje ili iskorištavanje otpadne plastike općenito se može podijeliti u tri vrste:

- 1) mehaničko recikliranje
- 2) kemijsko recikliranje
- 3) energetska uporaba (spaljivanje)^[4]

Mehaničko recikliranje je, kao jedini način recikliranja plastike u Hrvatskoj, opisan u prethodnom poglavlju, a u ovo poglavlju biti će predstavljeni postupci kemijskog i energetskog iskorištavanja.

2.2. Kemijsko recikliranje

Kemijsko recikliranje je postupak pretvaranja polimernog otpada u polaznu sirovinu, monomer, sirovinu za dobivanje drugih kemikalija ili sintetsko gorivo (plin, ulje). Prilikom kemijskog recikliranja dolazi do promjene molekulske strukture, oblika i funkcije primarnog proizvoda. Sve vrste polimera (plastomeri, elastomeri i duromeri) mogu se kemijski reciklirati, a prije samog recikliranja potrebna je priprema plastičnog otpada, koja uključuje čišćenje i sterilizaciju. Također se plastični otpad mora osloboditi primjesa kako ne bi došlo do ometanja daljnjih procesa razgradnje. Razgradnja se postiže djelovanjem toplinske ili mehaničke energije ili pod utjecajem reaktivnih plinova. Najvažniji tehnološki postupci kemijskog recikliranja su:

- 1) hidroliza
- 2) hidriranje
- 3) rasplinjavanje (plinifikacija)
- 4) piroliza^[4]

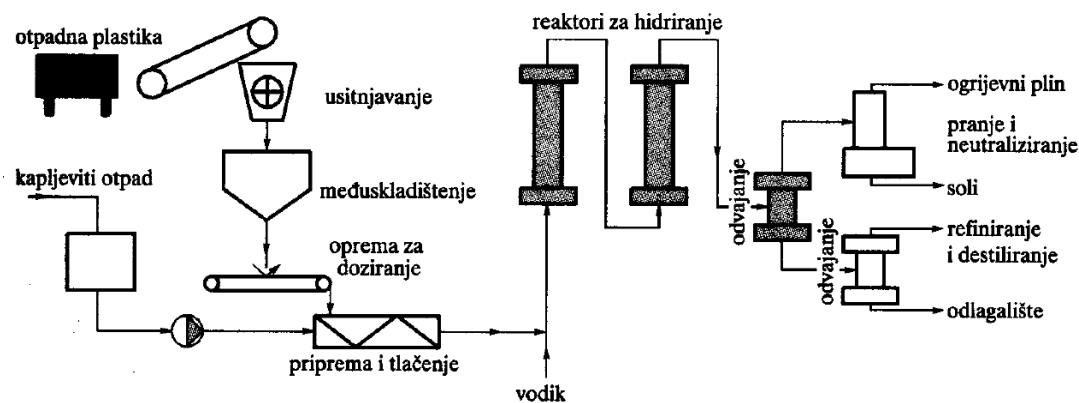
2.2.1. Hidroliza

Hidroliza je kemijska reakcija razgradnje (cijepanja) molekula, odnosno razgradnje kovalentnih kemijskih veza neke tvari u reakciji s vodom, pri čemu se vodikov ion (atom) iz vode spaja s jednim, a hidroksi-ion (hidroksilna skupina) s drugim produktom razgradnje. Ovaj postupak pogodan je za kemijsko recikliranje PUR-pjena i PET polimera.^[7]

Proces hidrolize PET-a podrazumijeva razgradnju na tereftalnu kiselinu (TPA) i etilen-glikol (EG), iz kojih se može, sintezom, direktno dobiti PET i time izbaciti metanol iz proizvodnog ciklusa. Mane ovog procesa su osim više temperature (200 - 250°C) i tlaka (1,4 – 2 MPa), u usporedbi s procesom mehaničke reciklaže PET-a, i visoki troškovi povezani s pročišćavanjem reciklirane tereftalne kiseline zbog kojih ovaj proces nije čest u komercijalnoj primjeni. Tipovi hidrolize PET-a su u lužnata, kisela i neutralna hidroliza.^[8]

2.2.2. Hidriranje

Hidriranje je katalitički postupak adicije vodika na dvostruke C=C veze oligomera, koji nastaju degradacijom polimera pri visokim tlakovima i temperaturi od 450 – 500 °C. Princip razlaganja je sljedeći: pri visokom tlaku i temperaturi najprije dolazi do cijepanja veza u makromolekulama, i to na lako reaktivnim mjestima (npr. dvostruke veze), te time dolazi do stvaranja slobodnih radikala, koji reagiraju s vodikom. Daljnjim cijepanjem polimernih lanaca dolazi do nastajanja oligomera odnosno zasićenih alkana. Kvaliteta dobivenog produkta ovisi o udjelu zasićenih alkana (parafina). Osnovni produkti ovog postupka su ulja i plinovi koji se koriste kao pogonska goriva. Na ovaj način moguće je proizvesti benzin, dizelsko ulje, koks, plin i druge petrokemijske proizvode. Shema postupka hidriranja prikazana je na slici 2.2.^[4]



Slika 2.2 Shema postupka hidriranja otpadne plastike^[4]

2.2.3. Piroliza

Piroliza je termokemijski proces u kojem se uslijed zagrijavanja u inertnoj atmosferi (najčešće se za to koristi plin dušik) organska tvar razlaže na produkte manje molekulske mase. Prilikom pirolize plastike dolazi do kidanja dugih polimernih lanaca te se kao produkti dobivaju kruti ostatak u obliku čađe, pirolitičko ulje i plin. Relativni udio pojedinih produkata ovisi o sastavu ulazne sirovine, tipu reaktora i radnim parametrima procesa (temperatura, brzina zagrijavanja, trajanje pirolize, protok inertnog plina, brzina hlađenja, tlak i sl.), te se manipulacijom tih veličina mogu dobiti različiti produkti, ovisno o potrebama.^[9]

Piroliza se na temelju temperature odvijanja procesa može podijeliti na:

- niskotemperaturnu pirolizu ili bubrenje (do 500°C)
- srednjetemperaturnu pirolizu (500-800°C)
- visokotemperaturnu pirolizu (>800°C)^[4]

Iz pregleda^[10] dosadašnjih dostignuća na području pirolize plastike, može se izvući zaključak da optimalna temperatura procesa ovisi o tome kojeg produkta želimo dobiti najviše. Za dobivanje najviše pirolitičkog ulja pokazalo se da je najpogodniji temperaturni raspon između 500 i 550 °C za pirolizu bez dodavanja katalizatora. Uz dodatak katalizatora potrebna temperatura procesa opada na 450 °C, a i prinos ulja je veći.

U procesu pirolize se najčešće voda koristi za kondenzaciju nastalih plinova u sintetičko ulje, a neke kompanije miješaju vodu sa sintetičkim uljem kako bi ostvarili potrebnu pH-vrijednost krajnjeg produkta (ulja). Neki od promatranih procesa uopće ne generiraju otpadne vode, a oni koji ih proizvode, najčešće imaju postrojenje za tretiranje otpadnih voda u sklopu svojeg kompleksa, gdje se otpadna voda čisti do razine dopuštene za ispuštanje u okoliš.^[11]

Neke od metoda za pročišćavanje otpadnih voda su:

- koagulacija i flokulacija
- flotacija
- filtracija
- reverzna osmoza.

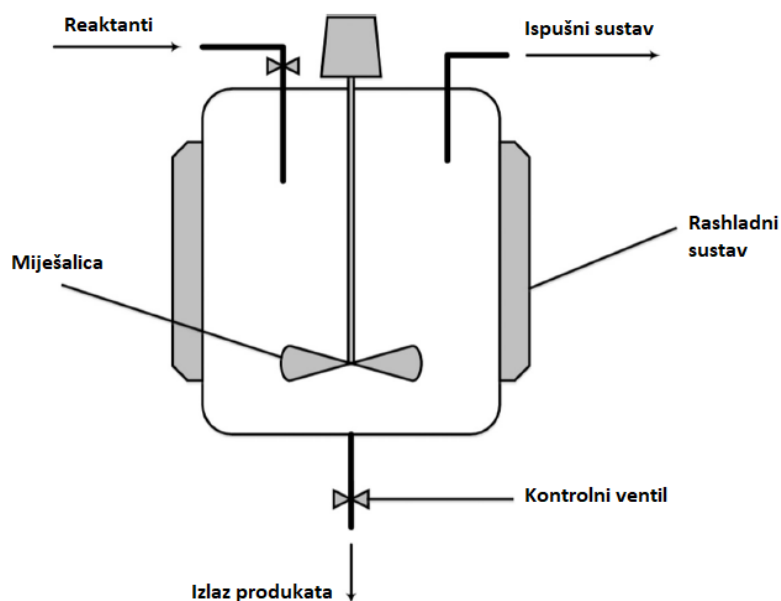
Izmiješanost plastičnog otpada i katalizatora, vrijeme boravka plastičnog otpada u reaktoru, prijenos topline između reaktora i čestica plastike i efikasnost procesa pirolize ovisi o vrsti reaktora u kojem se odvija proces pirolize. U praksi se najviše koriste:

- 1) šaržni i polušaržni reaktor
- 2) reaktor za pirolizu u fiksnom i fluidizirajućem sloju
- 3) konusni reaktor (CSBR)^[10]

ad 1)

Šaržni reaktor (slika 2.3) je zatvoreni tip reaktora kod kojeg nema ulaska i izlaska reaktanata i produkata za vrijeme odvijanja reakcije. Prednost ovog tipa reaktora je što reaktanti mogu duže ostati u reaktoru čime se postiže visoki stupanj konverzije. Nedostaci ovog reaktora su ovisnost kvalitete produkta o kvaliteti ulazne sirovine svake pojedine šarže, visoki operativni troškovi i otežano povećanje proizvodnje.^[10]

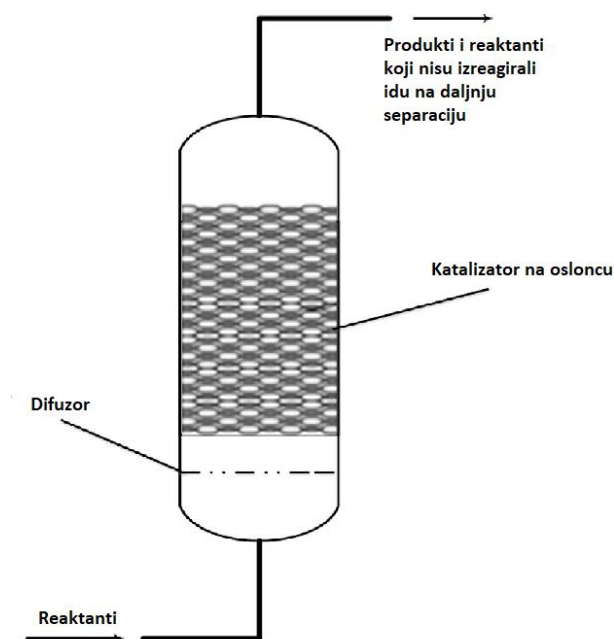
Polušaržni reaktor omogućava dodavanje reaktanata i uklanjanje produkata u isto vrijeme, što ga čini fleksibilnijim od šaržnog, ali i dalje ima visoke operativne troškove, u usporedbi sa reaktorom s fluidizirajućim slojem, pa se koristi, kao i šaržni, samo u postrojenjima malog kapaciteta i u laboratorijskim uvjetima, zbog jednostavnosti izrade i lakoće održavanja procesnih parametara.^[10]



Slika 2.3 Shema šaržnog reaktora s miješalicom^[10]

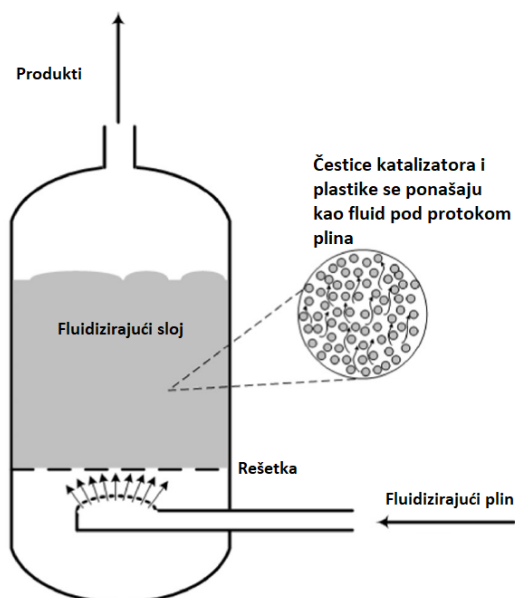
ad 2)

Piroliza u fiksnom sloju zahtijeva reaktor jednostavne izrade, ali ima određena ograničenja na oblik i veličinu čestica plastičnog otpada koji sudjeluje u reakciji, zbog mogućih problema pri ulasku sirovine u reaktor. Također postoji ograničenje na primjenu katalizatora zbog nedovoljne izmiješanosti plastike i katalizatora.^[10] Reaktor za pirolizu u fiksnom sloju je prikazan na slici 2.4.



Slika 2.4 Shema reaktora za pirolizu u fiksnom sloju^[10]

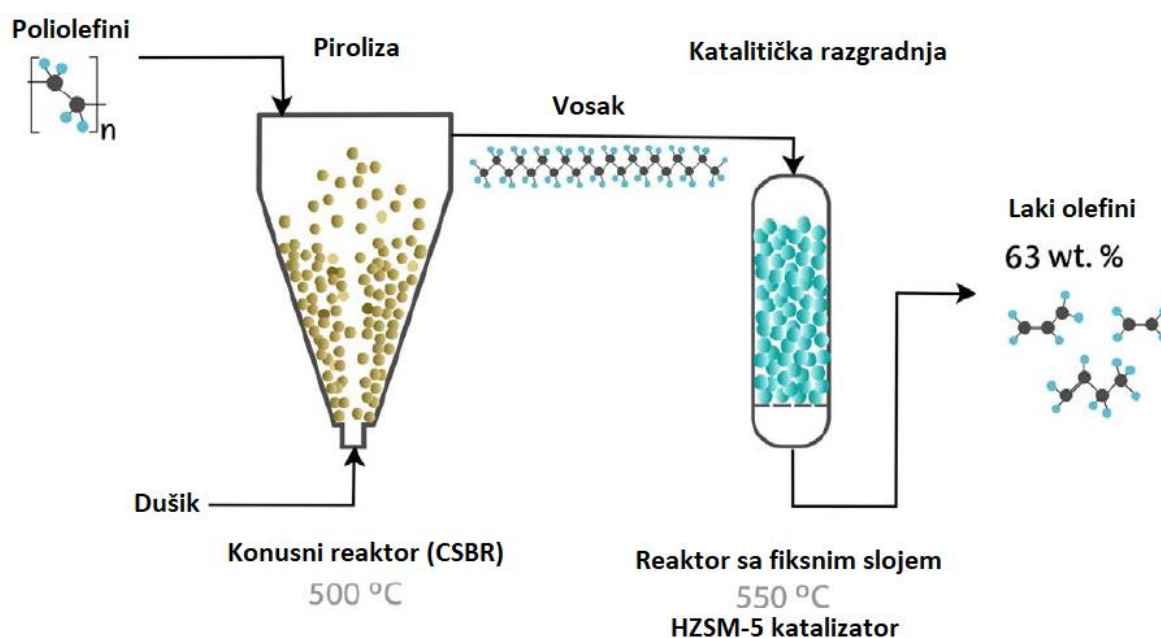
Fluidizirajući sloj rješava neke od problema fiksnog sloja, te su mu karakteristike: bolje miješanje katalizatora s plastičnim otpadom i bolji prijenos topline. Reaktor s fluidizirajućim slojem (slika 2.5) je puno fleksibilniji od šaržnog reaktora zbog toga što se proces ne mora često prekidati da bi se reaktor napunio (radi u kontinuiranom režimu rada), te ima puno niže operativne troškove zbog čega je prikladan za korištenje u pilot-postrojenjima, te također pokazuje potencijal, s ekonomskog gledišta, za korištenje u komercijalnim postrojenjima.^[10]



Slika 2.5 Shema reaktora za pirolizu u fluidizirajućem sloju^[10]

ad 3)

Konusni reaktor omogućava dobru izmiješanost čestica, što uzrokuje dobar prijenos topline između čestica, povećanje brzine zagrijavanja te jednoliku raspodjelu temperature unutar sloja.^[12] Ovaj reaktor, također, dopušta velike razlike u veličini i gustoći čestica, bez da to utječe na sam proces. Neki od problema s kojima se ovaj reaktor susreće u praksi su otežano dodavanje i iskorištenje katalizatora, te prikupljanje produkata, što ga uz zahtijevan dizajn i visoke operativne troškove, čini manje poželjnim za korištenje.^[10] Na slici 2.6 prikazan je konusni reaktor za pirolizu poliolefina, s integriranim procesom katalitičke razgradnje uz HZSM-5 katalizator.^[12]



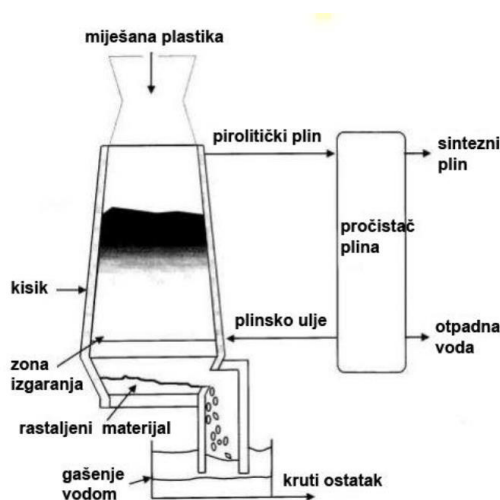
Slika 2.6 Shema pirolize poliolefina u konusnom reaktoru s integriranim procesom katalitičke razgradnje^[12]

2.2.4. Rasplinjavanje

Rasplinjavanje je postupak toplinske razgradnje materijala pri visokim temperaturama i uz nedovoljnu količinu kisika za potpuno izgaranje pa dolazi do djelomične oksidacije ugljikovodika. Reakcije se odvijaju pri temperaturama između 700 i 900 °C^[13], uz prisustvo vodene pare i kisika, a krajnji produkt je sintetski plin koji se ovisno o sastavu dijeli na:

- slabi vodeni plin
- sintetizirani redukcijski plin
- gradski jaki plin
- bogati sintetizirani plin^[4]

Ovim postupkom se plastični otpad pretvara u sintetski plin (smjesa plinova CO₂, CO, H₂) koji se može koristiti kao gorivo ili kao sirovina za proizvodnju kemikalija kao što su vodik, metanol, amonijak ili octena kiselina. Rasplinjavanje se odvija u plinskim generatorima odnosno vertikalnim pećima u kojima se na vrhu dodaje plastični otpad, a pri dnu zrak u ograničenoj količini. Shemu procesa možemo vidjeti na primjeru PUROX postupka rasplinjavanja (slika 2.7), u kojem se koristi čisti kisik kao sredstvo za rasplinjavanje. Nastali sintetski plin se odvodi iz peći na pročišćavanje, a na dnu se izdvajaju kruti ostaci (pepeo, čađa). Nakon izlaska iz peći se plin naglo hladi na temperaturu od 200 °C kako se ne bi stvarali dioksini. U slučaju da plastika sadrži klor (npr. PVC), pri procesu rasplinjavanja, nastaje plin klorovodik (HCl), koji se mora neutralizirati uz pomoć lužina i odvojiti od sintetskog plina kako ne bi uzrokovao oštećenja sustava, zbog njegova korozivnog djelovanja.^[7]



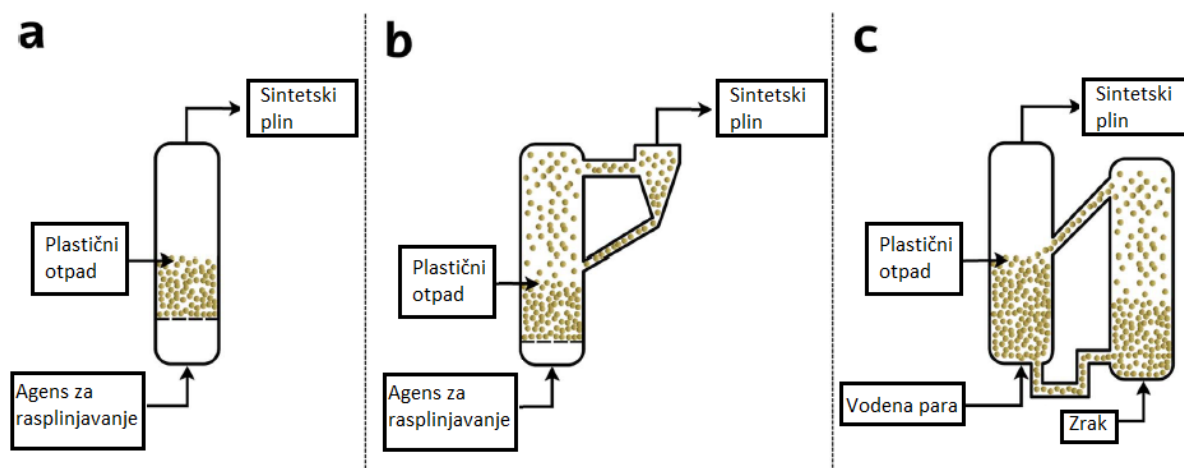
Slika 2.7 Shema PUROX postupka rasplinjavanja^[7]

Vrste reaktora pogodne za rasplinjavanje plastičnog otpada su:

- 1) reaktor za rasplinjavanje u fluidizirajućem sloju (mjehurićastom, cirkulirajućem i dvojnóm)
- 2) reaktor za rasplinjavanje u fiksnom sloju
- 3) konusni reaktor
- 4) plazma reaktor^[13]

ad 1)

Rasplinjavanje plastičnog otpada se najčešće odvija u reaktoru s mjehurićastim fluidizirajućim slojem. Glavne prednosti te vrste rasplinjavanja su velike brzine prijenosa topline i mase, odličan kontakt između krute i plinovite faze, dobra mogućnost kontroliranja temperature i fleksibilnost. Negativne strane su visoki investicijski troškovi, ograničenje na veličinu čestica u sloju i u ulaznoj sirovini te defluidizacija. Toj vrsti reaktora odgovara kontinuirani dotok ulazne sirovine, te se može često naći u primjeni u pilot-postrojenjima, zbog mogućnosti povećanja ulaznog kapaciteta. Osim mjehurićastog sloja, postoje još i cirkulirajući i dvojni fluidizirajući sloj (slika 2.8 a-c).^[13]



Slika 2.8 Vrste reaktora za rasplinjavanje u fluidizirajućem sloju: a) mjehurićasti, b) cirkulirajući, c) dvojni^[13]

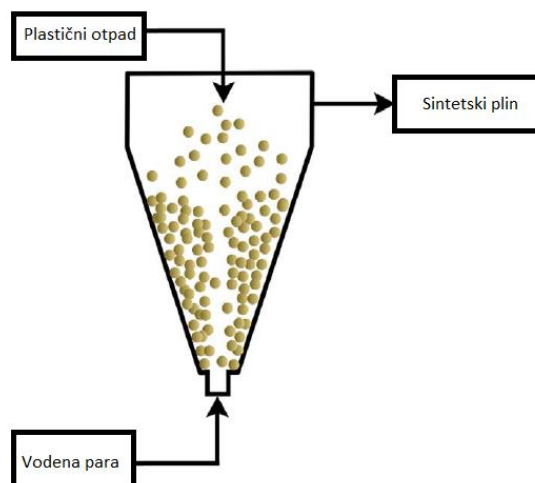
ad 2)

Reaktor za rasplinjavanje u fiksnom sloju ima prednost u tome što je jednostavan za korištenje i nema zahtjevan dizajn pa su samim time i investicijski troškovi niži, nego kod

reaktora s fluidizirajućim slojem. Nedostaci su mu fiksni ulazni kapacitet, nemogućnost rada u kontinuiranom režimu, lošiji prijenos topline i lošiji kontakt između čestica plastike i plina, u usporedbi s reaktorom s fluidizirajućim slojem. Njegova primjena je ograničena na postrojenja malog kapaciteta.^[13]

ad 3)

Konusni reaktor (slika 2.9) karakteriziraju dobar prijenos topline i tvari, dobro miješanje i prikladan kontakt između krutine i plina. Također je zbog snažne cirkulacije krutih čestica riješen problem defluidizacije te je olakšano postupanje s ulaznom sirovinom koja ima čestice neprikladnog oblika ili su te čestice ljepljive.^[13]



Slika 2.9 Shema konusnog reaktora^[13]

ad 4)

Rasplinjavanje plazmom je tehnologija kod koje se u reaktoru koristi ionizirani plin (npr. kisik pri normalnom tlaku) koji tvori vrlo vruću plazmu (6000 - 10000 °C) u električnom luku. Plazma baklja, u kojoj struja visokog napona prolazi između dvije elektrode tvoreći električni luk koji pretvara plin u plazmu, se koristi za obradu plastičnog otpada. Glavna prednost rasplinjavanja plazmom je što uslijed visoke temperature dolazi do skoro potpune razgradnje svih spojeva što uključuje i uništavanje štetnih i toksičnih spojeva, te omogućuje visoki prinos sintetskog plina.^[13] Nedostaci ove tehnologije su visoki investicijski i operativni troškovi i veliki utrošak električne energije samog procesa, zbog održavanja električnog luka.

2.3. Energetska uporaba

Energetska uporaba ili spaljivanje polimernog otpada s iskorištavanjem energije je značajan postupak iskorištavanja polimernog otpada, te se na taj način obrađuje oko 40 % ukupnog plastičnog otpada u Europskoj Uniji. Spaljivanje je proces koji počinje zagrijavanjem polimera, pri čemu dolazi najprije do omekšavanja, a zatim i do taljenja polimera te do njegove dekompozicije i oslobađanja polimernih para. Zapaljive polimerne pare u mješavini sa zrakom, čine smjesu gorivih plinova koja se zapaljuje u dodiru s vrućom površinom te nastaje plamen na površini polimera. Posljedica izgaranja polimera je oslobađanje topline i produkata potpunog ili nepotpunog izgaranja. Oslobodena topline koristi se za grijanje vode ili za proizvodnju električne energije u elektranama. Energetska vrijednost miješanog polimernog otpada procjenjuje se na 35 MJ/kg, dok su ogrjevne vrijednosti pojedinih vrsta polimera prikazane u tablici 2. Problem kod spaljivanja polimernog otpada je mogućnost stvaranja dioksina i furana, te pojave korozije ako otpad sadrži klor kao što je slučaj kod poli(vinil-klorida) (PVC). To se može svesti na minimum ako se spaljivanje provodi u kontroliranim uvjetima i pri vrlo visokim temperaturama. U suvremenim spalionicama se kontrolira izgaranje te se prati ispuštanje tvari u zrak i vodu. Spaljivanje se prati mjerenjem ostatka u komori za spaljivanje i također se prati volumen zraka iznad i ispod goruće plohe rešetke. Polimerni otpad se, kao i komunalni otpad, najčešće spaljuje na slijedeće načine:

- spaljivanje na rešetki
- spaljivanje u vrtložnom sloju
- spaljivanje u rotacijskim pećima^[4]

| Polimeri | ΔH (kJ/kg) | Polimeri | ΔH (kJ/kg) |
|------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| Polietilen | 46500 | Poliamid (6 ili 66) | 32000 |
| Polipropilen | 46000 | Poliesterske smole | 18000 |
| Poli(izobutilen) | 47000 | Prirodni kaučuk | 45000 |
| Polistiren | 42000 | Pamuk | 17000 |
| ABS | 36000 | Celuloza | 17500 |
| Poli(vinil klorid) | 20000 | Celuloid | 17500 |
| Poli(metil metakrilat) | 26000 | | |

Tablica 2. Ogrjevne vrijednosti pojedinih vrsta polimera^[4]

3. ANALIZA KOLIČINA I IZVORA PLASTIČNOG OTPADA U REPUBLICI HRVATSKOJ

U ovom poglavlju će biti prikazano trenutno stanje količina i izvora plastičnog otpada u Republici Hrvatskoj u svrhu određivanja količine plastičnog otpada koji bi se mogao koristiti u procesima kemijske reciklaže. Plastični otpad koji će biti promatran jest onaj koji se ne može ili ne želi reciklirati mehaničkim putem iz razloga što nisu sve vrste polimera pogodne za recikliranje ili proces mehaničke reciklaže određene vrste plastike nije ekonomski isplativ te bi se takav plastični otpad mogao bolje iskoristiti podvrgavanjem procesima kemijske uporabe i dobivanjem korisnih sirovina, umjesto da završi na odlagalištu.

Najprije je prema Katalogu otpada^[14] trebalo identificirati gdje sve nastaje plastični otpad i kako se on označava u pojedinoj industriji. U tablici 3 su izdvojene sve oznake koje predstavljaju neku vrstu neopasnog plastičnog otpada.

| Oznaka | Opis |
|----------|--|
| 02 01 04 | Otpad iz poljoprivrede, hortikulture, proizvodnje vodenih kultura, šumarstva, lovstva i ribarstva – otpadna plastika (isključujući ambalažu) |
| 07 02 13 | Otpad iz organskih kemijskih procesa – otpadna plastika |
| 12 01 05 | Otpad od mehaničkog oblikovanja te fizikalne i mehaničke površinske obrade metala i plastike – strugotine plastike |
| 15 01 02 | Otpadna ambalaža – plastična ambalaža |
| 16 01 19 | Otpad koji nije drugdje specificiran u Katalogu - plastika |
| 17 02 03 | Građevinski otpad i otpad od rušenja objekata (uključujući iskopanu zemlju s onečišćenih lokacija) - plastika |
| 19 12 04 | Otpad iz građevina za gospodarenje otpadom, uređaja za pročišćavanje otpadnih voda izvan mjesta nastanka i pripremu pitke vode i vode za industrijsku uporabu – otpad od mehaničke obrade otpada (npr. od sortiranja, drobljenja, zbijanja, peletiranja) koji nije specificiran na drugi način – plastika i guma |
| 20 01 39 | Komunalni otpad (otpad iz kućanstava i slični otpad iz ustanova i trgovinskih i proizvodnih djelatnosti) uključujući odvojeno sakupljene sastojke komunalnog otpada– odvojeno sakupljeni sastojci komunalnog otpada (osim otpadne ambalaže) – plastika |

Tablica 3. Popis oznaka plastičnog otpada prema Katalogu otpada^[14]

Nakon što je utvrđeno koji su sve mogući izvori plastičnog otpada, bilo je potrebno ustanoviti koje količine tog otpada ne podliježu postupcima recikliranja (R1 – R13) već se odlažu na odlagalište (postupak D1) i time čine nepovratnu štetu za okoliš i gubitak korisnih sirovina. Umjesto toga, taj plastični otpad bi se mogao podvrgnuti postupcima kemijske reciklaže i na taj način iskoristiti za proizvodnju sintetičkog ulja i plina. U tablici 4 su, prema Registru onečišćivanja okoliša (ROO)^[15] i Izvješću o komunalnom otpadu^[1], prikazane količine plastičnog otpada po gore navedenim kategorijama, koje su podvrgnute postupku D1 – odlaganju otpada u ili na tlo.

| Otpad (po oznakama) | Količina [t] | Porijeklo otpada |
|---------------------|--------------|--------------------------------------|
| 02 01 04 | 265,03 | Proizvodni otpad |
| 07 02 13 | 527,77 | Proizvodni otpad |
| 12 01 05 | 242,09 | Proizvodni otpad |
| 15 01 02 | 2.255,55 | Proizvodni i komunalni otpad |
| 16 01 19 | 3,54 | Odvojeno prikupljeni komunalni otpad |
| 17 02 03 | 30,56 | Odvojeno prikupljeni komunalni otpad |
| 19 12 04 | 606,93 | Proizvodni otpad |
| 20 01 39 | 27,56 | Odvojeno prikupljeni komunalni otpad |
| Ukupno | 3.959,03 | |

Tablica 4. Količine i porijeklo odloženog neopasnog plastičnog otpada u 2016. g.

Gore navedenim količinama treba pridodati i količine plastičnog otpada (plastična ambalaža) koji je izvezen iz Hrvatske i otpad koji je privremeno uskladišten ili obrađen neregistriranim postupcima gospodarenja otpadom (tablica 5).

| Otpad (po oznakama) | Količina [t] | Opis |
|---------------------|--------------|---|
| 15 01 02 | 224,31 | Izvezena odvojeno prikupljena plastika |
| | 4.118,00 | Privremeno uskladišteno, ostali postupci D, neregistrirani postupci gospodarenja otpadom – od odvojeno prikupljenog komunalnog otpada |
| Ukupno | 4.342,31 | |

Tablica 5. Ostale količine plastičnog otpada u 2016. g.

U tablici 6 je prikazana ukupna količina plastičnog otpada koji bi se, umjesto da završi na odlagalištu ili se izveze, mogla iskoristiti u postrojenju za kemijsko recikliranje, kada bi takvo postrojenje postojalo. Najprije bi plastični otpad trebao proći proces usitnjavanja i izdvajanja neprikladnih komponenti. Stoga se od potencijalne količine treba oduzeti količina PET i PVC plastike koje nisu pogodne za kemijsko recikliranje, te svi ostali mogući kontaminanti.

Polietilen tereftalat (PET) nije pogodan jer se, na temelju istraživanja, pokazalo da se njegovom pirolizom dobiva vrlo mali udio tekućeg produkta te da to pirolitičko ulje sadrži benzojevu kiselinu koja nije pogodna za proizvodnju goriva^[10] pa se zbog toga udio PET plastike u miješanom plastičnom otpadu za pirolizu pokušava držati na minimalnoj razini. Također za PET ambalažu za napitke u Hrvatskoj ima razvijen sustav za mehaničko recikliranje, što prema piramidi prioriteta dolazi prije kemijskog recikliranja, pa to treba izdvojiti iz ambalažnog otpada. Udio PET plastike u plastičnom ambalažnom otpadu (15 01 02) je oko 5%^[16] što čini količinu od oko 300 tona koje treba izuzeti iz proračuna.

Poli(vinil-klorid) (PVC) nije pogodan za proces pirolize, također zbog vrlo malog prinosa tekućeg produkta te zbog nastajanja plina klorovodika koji je toksičan te ima korozivno djelovanje, a uključivanjem procesa dekloriranja, proces pirolize postaje ekonomski

neisplativ.^[17] Udio PVC-a u ukupnom plastičnom otpadu je oko 3 %^[10] što predstavlja količinu od oko 250 tona koju treba izuzeti iz proračuna.

Osim navedenih količina neprikladne plastike treba oduzeti druge materijale, koji se mogu naći u plastičnom otpadu, kao što su metal, papir i staklo. Oni nisu pogodni za procese kemijske reciklaže jer s njihovim udjelom raste i količina čađe i pepela koji ostaju nakon procesa. Najproblematičniji materijal je metal, kojeg ima oko 8 % u ambalažnom plastičnom otpadu^[17], ali se on relativno jednostavno može izdvojiti iz otpada pomoću magneta, pa bi se nakon sortiranja plastičnog otpada trebala izuzeti količina od oko 600 tona koja predstavlja metal.

Nakon izdvajanja neprikladnih komponenti, za daljnji proračun potencijalnog postrojenja odabire se količina otpada od 8000 tona godišnje (tablica 6), koja uključuje dodatnu količinu plastičnog otpada koja bi bila dostupna kada bi sve jedinice lokalne samouprave u RH provodile odvojeno prikupljanje otpada te kada bi se uvela potpuna zabrana odlaganja plastike na odlagališta.

| Vrsta otpada | Količina [t] |
|---|--------------|
| Odloženi plastični otpad | 3.959,03 |
| Ostale količine plastičnog otpada | 4.342,31 |
| Ukupna potencijalna količina plastičnog otpada za kemijsko recikliranje | 8.301,34 |
| PET plastika u ambalažnom otpadu (7%) | -300 |
| Količina PVC u ukupnom plastičnom otpadu (3%) | -250 |
| Metal u plastičnom otpadu (8%) | -600 |
| Plastični otpad nakon izdvajanja neprikladnih komponenti | 7.151,34 |
| Odabrana količina plastičnog otpada za daljnji proračun | 8.000 t/g. |

Tablica 6. Izračun prikladne količine plastičnog otpada za kemijsko recikliranje

4. TEHNO-EKONOMSKA ANALIZA HIPOTETSKIH POSTROJENJA ZA PIROLIZU I RASPLINJAVANJE PLASTIČNOG OTPADA

U ovom poglavlju će biti predstavljena dva hipotetska postrojenja za kemijsko recikliranje plastičnog otpada, postrojenje za pirolizu i postrojenje za rasplinjavanje plastičnog otpada. Oba postrojenja biti će odabrana za količinu od 8000 tona plastičnog otpada godišnje (prema proračunu u poglavlju 3). Tehničke i troškovne specifikacije odabrane su na temelju stvarnih postrojenja, koja su već u pogonu, prema izvješćima proizvođača opreme ili operatora postrojenja. Cijene usluga i dobara su prilagođene cijenama na tržištu Republike Hrvatske. Oba postrojenja biti će istog kapaciteta (8.000 t/g.), te će nakon predstavljanja svakog od njih biti izvršena usporedba kako bi se ustanovilo koja tehnologija je isplativija i time ima veći potencijal za daljnji razvitak na hrvatskom tržištu. Čimbenici usporedbe biti će stupanj konverzije otpada u gorivo te ekonomski pokazatelji isplativosti: IRR i vrijeme povrata investicije.

4.1. Postrojenje za pirolizu

4.1.1. Podaci o procesu

Hipotetsko postrojenje za pirolizu rađeno je prema predlošku postojećeg postrojenja u Salt Lake Cityju u saveznoj zemlji Utah, u Sjedinjenim Američkim Državama. U izvješću „2015 Plastic-to-fuel Project Developer's Guide“^[11] pripremljenom za Američki kemijski odbor, navedeni su podaci o nekim postrojenjima u demonstracijskom i komercijalnom radu, te podaci od proizvođača tehnologije o troškovima i potencijalnim postrojenjima.

Navedeno postrojenje je pilot postrojenje, koje dnevno obradi 5 tona plastičnog otpada u kontinuiranom režimu rada. Proizvođač tehnologije je tvrtka *PK Clean* tj današnji *Renewlogy*, te su u izvješću naveli da njihova tehnologija ima mogućnost proširenja kapaciteta na 10 ili 20 tona otpada po danu. Za hipotetsko postrojenje u Hrvatskoj odabrano je postrojenje tog proizvođača kapaciteta 24 tona po danu, što najbliže odgovara godišnjoj količini plastičnog otpada od 8000 tona. Odabrana tehnologija, prema podacima proizvođača, zahtijeva slijedeće uvjete:

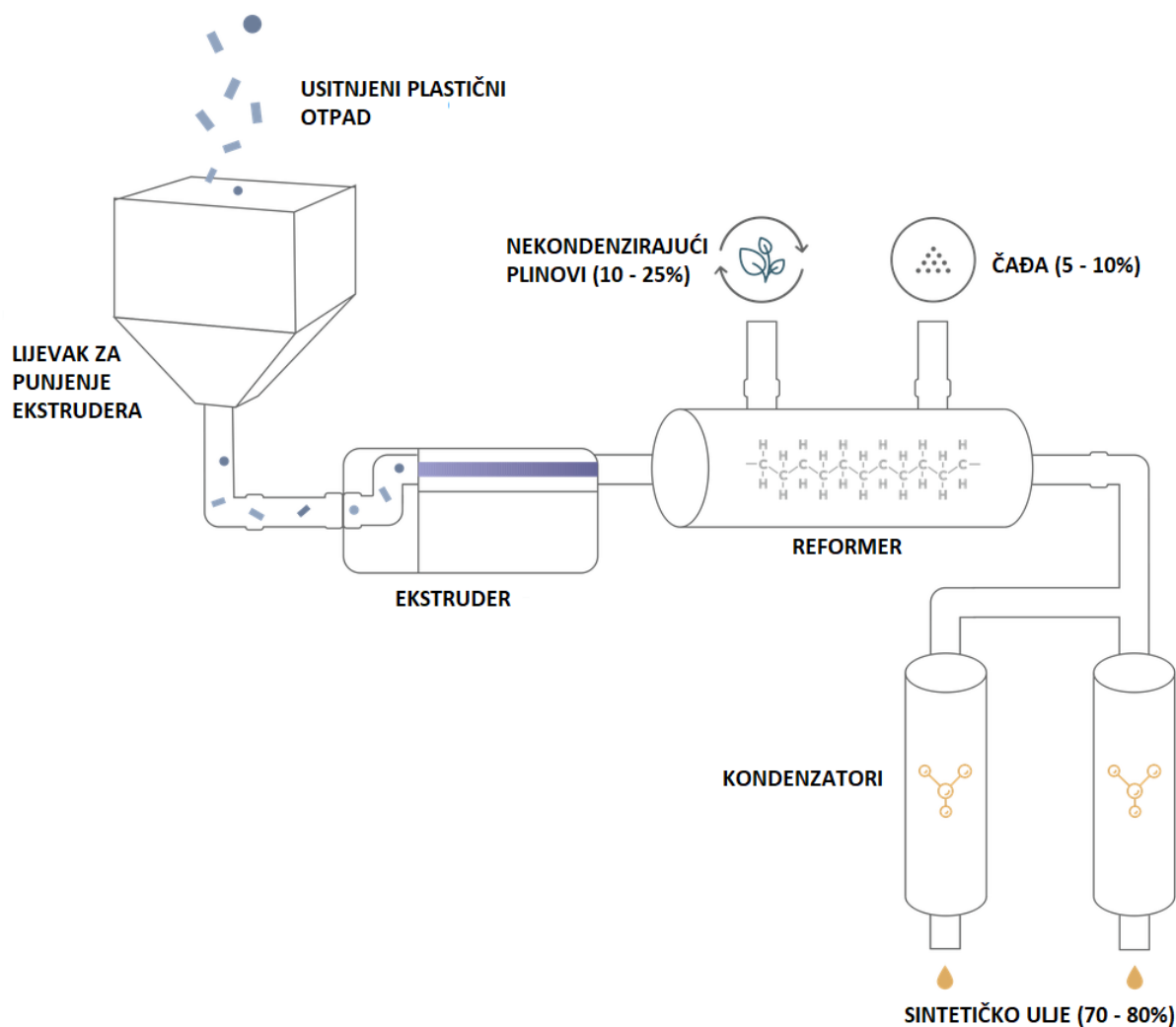
- usitnjavanje plastičnog otpada i izdvajanje kontaminanata prije procesa pirolize
- dopušteni plastični otpad je sva vrsta plastike komunalnog ili industrijskog podrijetla
- <40% udjela PVC i PET plastike (kombinirano)
- 4-5 ljudi po smjeni za upravljanje postrojenjem

- zgrada veličine 300 m² za postrojenje (dodatno treba uključiti prostor za skladištenje, usitnjavanje i sortiranje otpada; ukupna veličina potrebne parcele ≈ 1000 m²)
- 960 MWh godišnje (iz izvješća je izvučen podatak o potrošnji postrojenja kapaciteta 5 t/d od 200.000 kWh godišnje pa je skaliranjem za postrojenje od 24 t/d (4,8 puta veće) izračunata potrošnja od 960 MWh godišnje)
- 27.360 litara vode godišnje za hlađenje kondenzatora (u izvješću je naveden podatak o potrošnji vode postrojenja od 5 t/d u iznosu od 5700 litara godišnje, pa je za 4,8 puta veće postrojenje od 24 t/d skaliranjem izračunata godišnja potrošnja od 27.360 litara)^[11]

Osim navedenih uvjeta, u sklopu postrojenja treba izgraditi i sortirnicu otpada, kako bi se iz plastičnog otpada mogle izdvojiti neprikladne komponente. Za tu namjenu odabrano je tipsko postrojenje snage 70 kW i kapaciteta 5 t/h, koje zauzima površinu od 851 m².^[18]

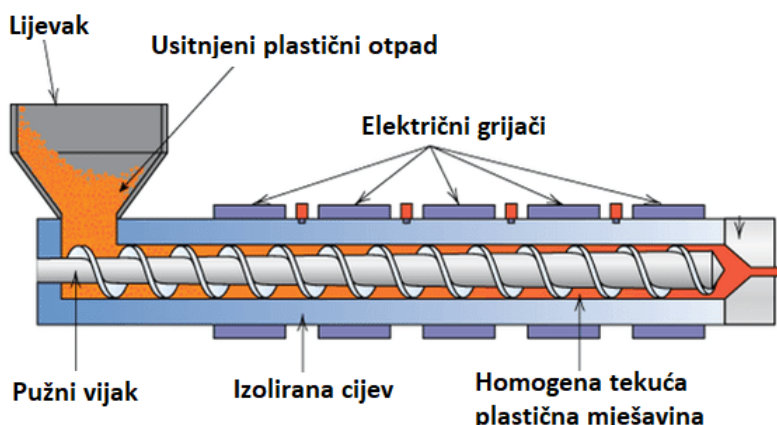
Postrojenje za pirolizu se sastoji od sljedećih komponenti, od kojih se neke mogu vidjeti na shemi postrojenja na slici 4.1:

- lijevak za punjenje stroja
- ekstruder
- primarni i sekundarni reformer
- kondenzator
- rashladni sustav
- termički oksidator
- spremnik za sintetičko ulje
- kontrolni sustav^[19]

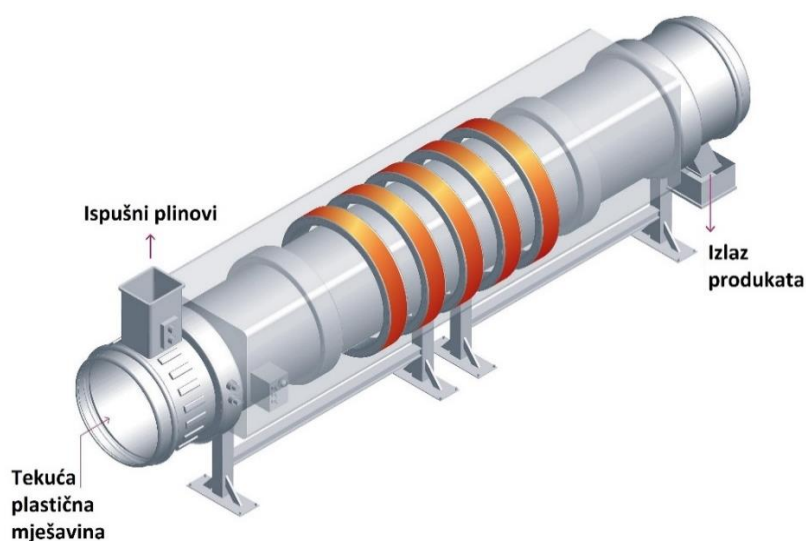


Slika 4.1 Shema postrojenja za pirolizu^[20]

Proces se odvija na sljedeći način. Sortirani i usitnjeni plastični otpad se automatski pomoću vijaka unutar lijevka, jednoliko dozira u ekstrudere. U ekstruderima se otpad omekšava i priprema za obradu u primarnom reformeru. Dva ekstrudera rade paralelno kako bi se omogućilo variranje vremena boravka i brzine punjenja plastičnog otpada u sustav. Ekstrudere sačinjava pužni vijak od nehrđajućeg čelika, električni grijači i izolacija. U njima se plastični otpad zagrijava na 540 °C i time postaje homogena tekuća mješavina. Prilikom pokretanja, sustav se propuhuje s mlazom dušika kako bi se uklonio sav kisik.^[19] Primjer lijevka i ekstrudera može se vidjeti na slici 4.2.

Slika 4.2 Shema lijevka i ekstrudera^[21]

Nakon izlaska iz ekstrudera, tekuća plastična mješavina ulazi u dva paralelna primarna reformera u obliku reaktora s rotacijskim bubnjem od nehrđajućeg čelika, unutar fiksne čelične ovojnice (primjer na slici 4.3). Bubanj se zagrijava pomoću plamenika u kojima, pri pokretanju izgara prirodni plin, a pri normalnom radu, pirolitički plinovi, koji ne kondenziraju. U primarnom reformeru se odvija proces pirolize u anaerobnoj atmosferi, pri temperaturi od 540 °C i u potlaku, pri kojemu nastaju kondenzirajući i nekondenzirajući plinovi, a dio plastike ostaje u obliku krutog ostatka, odnosno čađe. Vrijeme boravka plastike u reformeru ovisi o ulaznom sastavu plastičnog otpada te se regulira pomoću kontrolnog sustava kako bi se osigurala potpuna piroliza. Ostatak tekuće plastične mješavine, koji još nije izreagirao, i kruti ostatak (čađa) prelaze iz primarnog u sekundarni reformer. Tamo se odvija dodatna piroliza pri istim uvjetima (temperatura od 540 °C; potlak) dok se sva tekuća mješavina ne pretvori u plin ili čađu.^[19]

Slika 4.3 Primjer reaktora s rotacijskim bubnjem^[22]

Nastali pirolitički plinovi odlaze u kondenzator (primjer na slici 4.4.), gdje kondenziraju u tekući produkt. Dvije trećine tekućeg produkta kondenzira u sintetičko ulje, po svojstvima slično dizelskom gorivu, a jedna trećina u lako loživo ulje. Oba produkta se miješaju i dobiva se sintetičko ulje, koje je po svojstvima vrlo slično sirovoj nafti te su ga rafinerije spremne otkupiti za daljnju preradu. U nedostatku točnog sastava sintetičkog ulja dobivenog procesom pirolize, u tablici 7 su prikazana uobičajena svojstva sintetičkog ulja iz procesa pirolize u usporedbi sa svojstvima sirove nafte.^[11]

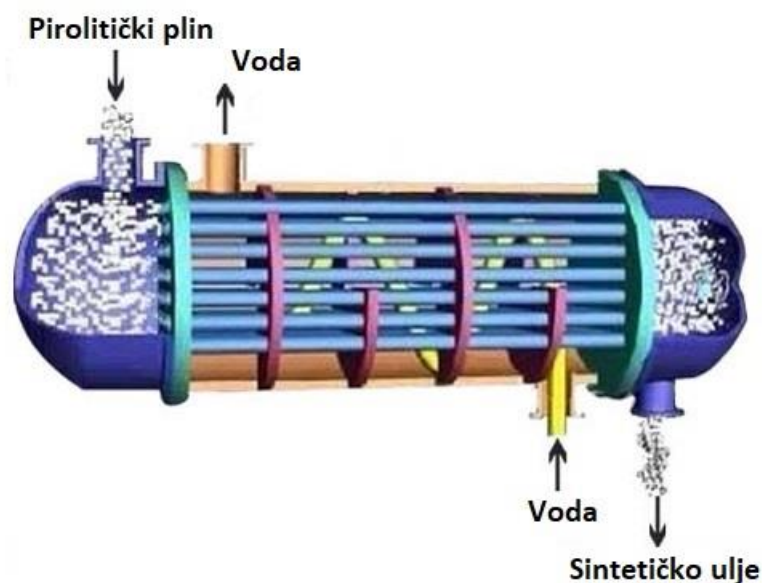
| Svojstvo | Sintetičko ulje | WTI sirova nafta ^[23] | Brent sirova nafta ^[23] |
|--|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Specifična težina po API obrascu (API gravity) | >31,1° | 39,6° | 38,06° |
| Udio sumpora | <0,5 % | 0,24 % | 0,37 % |

Tablica 7. Svojstva sintetičkog ulja i sirove nafte

Plinovi koji prolaze kroz kondenzator (nekondenzirajući plinovi) se koriste unutar procesa za zagrijavanje reformera, a višak se spaljuje u termičkom oksidatoru. Točan sastav pirolitičkog plina prikazan je u tablici 8.

| Plin | Udio [%] |
|---|----------|
| Metan (CH ₄) | 18,7 |
| Etilen (C ₂ H ₄) | 20,1 |
| Etan (C ₂ H ₆) | 16,3 |
| Propen (C ₃ H ₆) | 29,3 |
| Propan (C ₃ H ₈) | 6,9 |
| n-butan (C ₄ H ₁₀) | 3,3 |
| Izobutan (C ₄ H ₁₀) | 0,3 |
| Pentan (C ₅ H ₁₂) | 5,1 |
| Izopentan (C ₅ H ₁₂) | 0,1 |

Tablica 8. Sastav pirolitičkog plina^[19]

Slika 4.4 Shema kondenzatora^[24]

Termički oksidator ima nazivni kapacitet da može prihvatiti sav plin nastao prilikom procesa pirolize, u slučaju da se kondenzator mora zaobići. Također, može raditi u velikom rasponu opterećenja („*high turndown ratio*“), što mu omogućava da tijekom normalnog rada postrojenja, radi pri niskom opterećenju.^[19]

Emisije u zrak dolaze od termičkog oksidatora i ispušnih otvora reformera. Kumulativne godišnje količine ispušnih emisija u zrak prikazane su u tablici 9. U tablici 10 su prikazane maksimalne koncentracije pojedinih spojeva u ispušnim plinovima.

| Parametar | Godišnja količina, [t/g] |
|--|---------------------------------|
| Sumporov dioksid (SO₂) | 0,05 |
| Dušikovi oksidi (NO_x) | 7,26 |
| Ugljikov monoksid (CO) | 4,07 |
| Ukupne suspendirane čestice (TSP) | 0,39 |
| Hlapivi organski spojevi (VOC) | 0,53 |

Tablica 9. Kumulativna godišnja količina ispušnih plinova^[25]

| Parametar | Maksimalna koncentracija ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | |
|---|---|----------------------|
| Sumporov dioksid (SO_2) | Srednja satna vrijednost | 0,594 |
| | Srednja dnevna vrijednost | 0,239 |
| | Srednja godišnja vrijednost | 0,046 |
| Dušikov dioksid (NO_2) | Srednja satna vrijednost | 86,20 |
| | Srednja godišnja vrijednost | 6,720 |
| Ugljikov monoksid (CO) | Srednja satna vrijednost | 48,40 |
| Ukupne suspendirane čestice (TSP) | Srednja dnevna vrijednost | 7,218 |
| | Srednja godišnja vrijednost | 1,910 |
| Ozon (O_3) | Srednja satna vrijednost | <21,46 |
| Vodikov sulfid (H_2S) | Srednja satna vrijednost | $7,70 \cdot 10^{-4}$ |
| | Srednja dnevna vrijednost | $3,20 \cdot 10^{-4}$ |

Tablica 10. Maksimalne koncentracije pojedinih spojeva u ispušnim plinovima^[25]

Proces ne generira otpadne vode, a zatvoreni rashladni sustav omogućava smanjenu potrošnju vode.^[19] Ukupan prinos tekućeg produkta (sintetičkog ulja), kada se zamiješaju obje dobivene frakcije, je oko 946 litara po toni plastičnog otpada, od čega 5 % otpada kao gubitci pri miješanju i transportu. 5-10 % ulazne sirovine ostaje u obliku krutog produkta (čađa i pepeo) nakon procesa pirolize, koji treba biti na prikladan način zbrinut.^[11]

Analizom krutog produkta utvrđen je njegov sastav i karakteristike. 36,9 % krutog produkta čini pepeo. Dok vlaga čini 13,6 %, a hlapljivi spojevi 39,2 %. U tablici 11 možemo vidjeti sastav krutog produkta po elementima, a u tablici 12 je prikazana koncentracija pojedinih elemenata.

| Element | Udio u krutom produktu, [%] |
|--|------------------------------------|
| Ugljik (C) | 49,8 |
| Vodik (H_2) | 3,85 |
| Dušik (N_2) | <1 |
| Kisik (O_2) | 8,36 |
| Sumpor (S) | <1 |

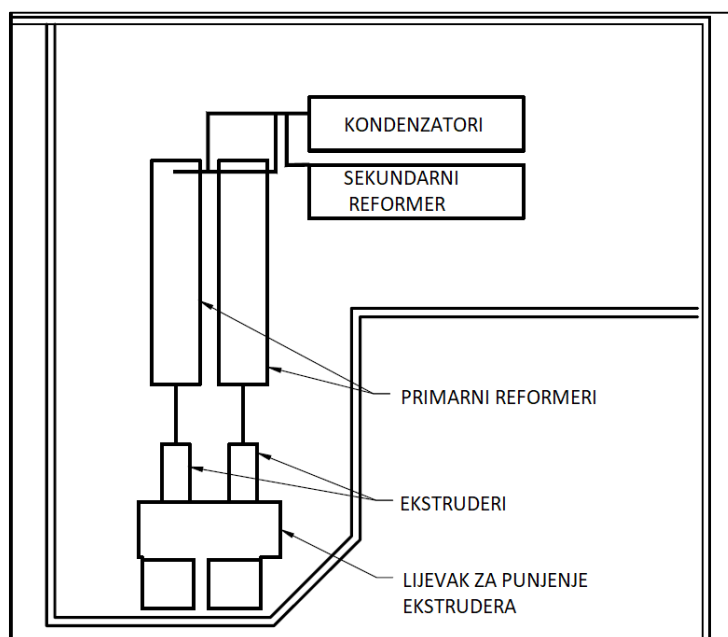
Tablica 11. Sastav krutog produkta^[26]

| <i>Element</i> | <i>Koncentracija u krutom produktu, [mg/l]</i> |
|---------------------|--|
| Arsen (As) | 0,01 |
| Barij (Ba) | 0,14 |
| Kadmij (Cd) | < 0,005 |
| Krom (Cr) | < 0,005 |
| Olovo (Pb) | 0,009 |
| Živa (Hg) | < 0,0020 |
| Selenij (Se) | < 0,05 |
| Srebro (Ag) | < 0,005 |

Tablica 12. Koncentracija pojedinih elemenata u krutom produktu^[26]

U prilogu I se nalaze tablice s koncentracijama pojedinih elemenata u procjednim vodama krutog produkta kojima se utvrđuje prikladnost za odlaganje otpada na odlagalište određene kategorije. Slična analiza bila bi potrebna za kruti ostatak postrojenja za pirolizu u Hrvatskoj s ciljem propisnog odlaganja.

Tlocrt postrojenja može se vidjeti na slici 4.5, gdje je prikazan raspored glavnih komponenti.



Slika 4.5 Tlocrt postrojenja za pirolizu^[19]

4.1.1.1. Iskoristivost postrojenja

Ukupna iskoristivost postrojenja ($\eta_{uk,pir}$) može se prikazati kao omjer kemijske energije sadržane u tekućem produktu postrojenja (sintetičkom ulju, E_{su}) i kemijske energije u plastičnom otpadu (E_{po}), koji ulazi u proces pirolize. Zbog sličnosti svojstava sintetičkog ulja i sirove nafte, i nedostatka točnih podataka o tekućem produktu, za potrebe proračuna korištena su svojstva sirove nafte (gustoća i donja ogrjevna vrijednost). Prema jednadžbi (1) iskoristivost iznosi 92,9 %.

$$\eta_{uk,pir} = \frac{E_{su}}{E_{po}} = \frac{V_{su} \cdot \rho_{sn} \cdot H_{d,sn}}{m_{po} \cdot H_{d,po}} = \frac{7191200 \frac{l}{god} \cdot 0,847 \frac{kg}{l} \cdot 42,69 \frac{MJ}{kg}}{8000000 \frac{kg}{god} \cdot 35 \frac{MJ}{kg}} \cdot 100 = 92,9 \% \quad (1)$$

gdje je:

V_{su} – godišnji prinos tekućeg produkta (sintetičkog ulja), [l/god]

ρ_{sn} – gustoća sirove nafte, [kg/l]^[27]

$H_{d,sn}$ – donja ogrjevna vrijednost sirove nafte, [MJ/kg]^[27]

m_{po} – godišnja količina plastičnog otpada, [kg/god]

$H_{d,po}$ – donja ogrjevna vrijednost miješanog plastičnog otpada, [MJ/kg]^[28]

4.1.1.2. Stupanj konverzije otpada u gorivo

Drugi pokazatelj efikasnosti postrojenja je stupanj konverzije otpada u gorivo (X_{pir}) koji se računa kao omjer mase tekućeg produkta (sintetičkog ulja) koji nastaje procesom pirolize i mase ulazne sirovine (plastičnog otpada). Prema jednadžbi (2) iznosi 76,1 %.

$$X_{pir} = \frac{V_{su} \cdot \rho_{sn}}{m_{po}} = \frac{7191200 \frac{l}{god} \cdot 0,847 \frac{kg}{l}}{8000000 \frac{kg}{god}} \cdot 100 = 76,1 \% \quad (2)$$

4.1.1.3 Godišnja raspoloživost postrojenja

U proračunu je odabrano da postrojenje radi 5.360 sati godišnje, dok je 30 dana planirano trajanje remonta. Iz tih podataka se može izračunati godišnja raspoloživost postrojenja (τ) prema jednadžbi (3).

$$\tau = \frac{5360 \text{ h/god}}{8760 \text{ h/god}} \cdot 100 = 61,19 \% \quad (3)$$

4.1.1.4. Sortirnica plastičnog otpada

Električna energija potrebna za pogon sortirnice ($E_{el,sort}$) izračunata je u jednadžbi (4) s pretpostavkom da sortirnica radi dok radi i postrojenje.

$$E_{el,sort} = P_{el,sort} \cdot \tau \cdot 8760 \text{ h} = 0,07 \text{ MW} \cdot 0,6119 \cdot 8760 \text{ h} = 375,22 \text{ MWh} \quad (4)$$

gdje je:

$P_{el,sort}$ – električna snaga sortirnice, [MW]

τ – godišnja raspoloživost postrojenja, [%]

Svi podaci o postrojenju za pirolizu navedeni su u tablici 13.

| | |
|---|---|
| Proizvođač | <i>PK Clean (sada Renewlogy)</i> |
| Kapacitet | 8.000 t/god.; 24 t/d. (335 dana rada godišnje; mjesec dana za remont) |
| Temperatura procesa | 540 °C |
| Godišnja raspoloživost postrojenja | 61,19 % (5360 h) |
| Potrošnja električne energije (postrojenje za pirolizu + sortirnica) | 1.522,8 MWh/god. |
| Potrošnja vode | 27.360 m ³ /god. |
| Prinos tekućeg produkta (sintetičko ulje) | 898,9 l/t plastičnog otpada |
| Udio krutog produkta (čada i pepeo) | 5 – 10 % (u proračunu korišteno 7,5 %) |
| Iskoristivost postrojenja | 92,9 % |
| Stupanj konverzije otpada u gorivo | 76,1 % |
| Veličina potrebnog zemljišta (postrojenje + sortirnica) | 1.851 m ² (1000 m ² za postrojenje + 851 m ² za sortirnicu) |
| Vijek trajanja postrojenja | 20 god. |

Tablica 13. Podaci o procesu i postrojenju

4.1.2. Podaci o troškovima

Podaci o troškovima biti će prikazani u eurima i svedeni na današnju vrijednost. Korišteni tečajevi za preračunavanje su: 1 USD = 0,88 EUR, 1 GBP = 1,11 EUR, 1 HRK = 0,14 EUR. Za svođenje cijena na današnju vrijednost korištena je godišnja stopa inflacije od 2%.

4.1.2.1 Investicijski trošak

Prema izvješću^[11] investicijski trošak postrojenja, koji uključuje komponente i njihovu ugradnju, je u 2015. godini iznosio 606 \$ po toni godišnjeg kapaciteta. Svedeno na današnju vrijednost i preračunato u eure, taj trošak iznosi 570 € po toni godišnjeg kapaciteta postrojenja.

Prosječna cijena građevinskog zemljišta u Hrvatskoj u 2018. godini iznosi 65 €/m².^[29] Cijena potrebne sortirnice otpada je procijenjena na 809.739,76 € sukladno tehničkom elaboratu iz 2014. godine^[18] (svedeno na današnju vrijednost). Trošak projektiranja i nadzora izračunat je tako da, najprije, iz izvještaja^[30] o postrojenju sličnih karakteristika, ali manjeg kapaciteta (10 t/d.) izvučen podatak o cijeni te usluge od 70.347,53 \$, što u eurima iznosi 61.905,83 €. Primjenom pravila „6/10“ za procjenu troškova^[31], koje uzima u obzir činjenicu da porastom kapaciteta postrojenja cijene pripadajuće opreme i usluga ne rastu proporcionalno, izračunat je trošak usluge projektiranja i nadzora za postrojenje od 24 t/d od 104.678,69 €, što pokazuje jednadžba 5. Pravni troškovi su procijenjeni na 9000 €. ^[30] Trošak građevinskih radova (uređenje parcele i izgradnja potrebnih građevina) procijenjen je na 130.055,34 € prema jednadžbi 6 i podacima iz izvješća^[30]. Svi investicijski troškovi prikazani su u tablici 14.

$$C_B = C_A \cdot \left(\frac{S_B}{S_A}\right)^{0,6} = 61.905,83 \text{ €} \cdot \left(\frac{24 \frac{t}{d}}{10 \frac{t}{d}}\right)^{0,6} = 104.678,69 \text{ €} \quad (5)$$

$$C_B = C_A \cdot \left(\frac{S_B}{S_A}\right)^{0,6} = 76.913,30 \text{ €} \cdot \left(\frac{24 \frac{t}{d}}{10 \frac{t}{d}}\right)^{0,6} = 130.055,34 \text{ €} \quad (6)$$

gdje je:

C_A - trošak opreme/usluge za postojeće postrojenje, [€]

C_B - trošak opreme/usluge za novo postrojenje, [€]

S_A – kapacitet postojećeg postrojenja, [t/d]

S_B – kapacitet novog postrojenja, [t/d]

| | |
|--|----------------|
| Ukupni trošak postrojenja (komponente + ugradnja) | 4.560.000,00 € |
| Trošak sortirnice | 809.739,76 € |
| Ukupni trošak zemljišta | 120.315,00 € |
| Projektiranje i nadzor | 104.678,69 € |
| Građevinski radovi | 130.055,34 € |
| Pravni troškovi | 9.000,00 € |
| Ukupni investicijski trošak | 5.603.733,45 € |

Tablica 14. Investicijski troškovi postrojenja za pirolizu

4.1.2.2. Operativni troškovi

Trošak radne snage je izračunat na temelju prosječne plaće u RH za područje djelatnosti E (opskrba vodom; uklanjanje otpadnih voda, gospodarenje otpadom te djelatnosti sanacije okoliša) i C (prerađivačka industrija), koja za 2018. iznosi 7.500 kn mjesečno bruto^[32], što uz dodatke kao što su božićnica i regres, te preračunato u eure iznosi 15.000 € po zaposleniku godišnje. Uz trošak 10 zaposlenika treba dodati i jednog direktora s prosječnom inženjerskom plaćom od 10000 kn/mj. bruto^[32] što je preračunato u eure, uz dodatke, 18.000 € godišnje. Uračunat je godišnji rast plaća zaposlenika od 2 %.

Cijena električne energije za poduzetništvo prema HEP-u iznosi 0,13 €/kWh^[33] (za tarifni model „Bijeli“ u kategoriji srednjeg napona), a cijena vode iznosi 4 €/m³^[34], bazirano na cijeni vode u Zagrebu. Cijena održavanja procijenjena je na 3% ukupnog investicijskog troška te se procjenjuje godišnji rast troška održavanja od 1 %. Osiguranje je procijenjeno na godišnji trošak u iznosu od 1 % ukupnog investicijskog troška. Cijena odlaganja krutog produkta koji ostaje nakon procesa pirolize (pepeo i čađa) je bazirana na cijeni odlaganja neopasnog otpada u Zagrebu i, preračunata u eure, iznosi 56 €/t.^[35] Godišnji rast cijena vode, struje i odlaganja otpada procijenjen je na 2 %. Svi operativni troškovi prikazani su u tablici 15.

| | |
|--|--------------|
| Zaposlenici | 168.000,00 € |
| Električna energija | 173.576,00 € |
| Voda | 109.440,00 € |
| Održavanje | 172.013,66 € |
| Osiguranje | 57.337,89 € |
| Trošak odlaganja krutog produkta (pepeo i čađa) | 33.600,00 € |
| Ostali troškovi | 57.337,89 € |

Tablica 15. Operativni troškovi postrojenja za pirolizu

4.1.2.3. Prihodi

Prihodi postrojenja su od naplate pristojbe za zbrinjavanje plastičnog otpada („*gate fee*“) te od prodaje tekućeg produkta. Cijena miješanog plastičnog otpada se kreće između 0 i 30 £ po toni^[36], a u proračunu je procijenjena na 15 €/t. Zbog sličnosti svojstava sintetičkog ulja i sirove nafte, u proračunu je uzeta pretpostavka da sintetičko ulje postiže cijenu sirove nafte na tržištu. Cijena sirove nafte se kreće oko 60 \$ po barelu, a za potrebe proračuna je procijenjena na 50 €/bbl, što predstavlja 0,31 €/l. Ukupni godišnji prihodi postrojenja prikazani su u tablici 16.

| | |
|--|--------------------|
| Prihod od otkupa plastičnog otpada | 120.000,00 €/god. |
| Prihod od prodaje tekućeg produkta (sintetičkog ulja) | 2.261.383,65 €god. |

Tablica 16. Prihodi postrojenja za pirolizu

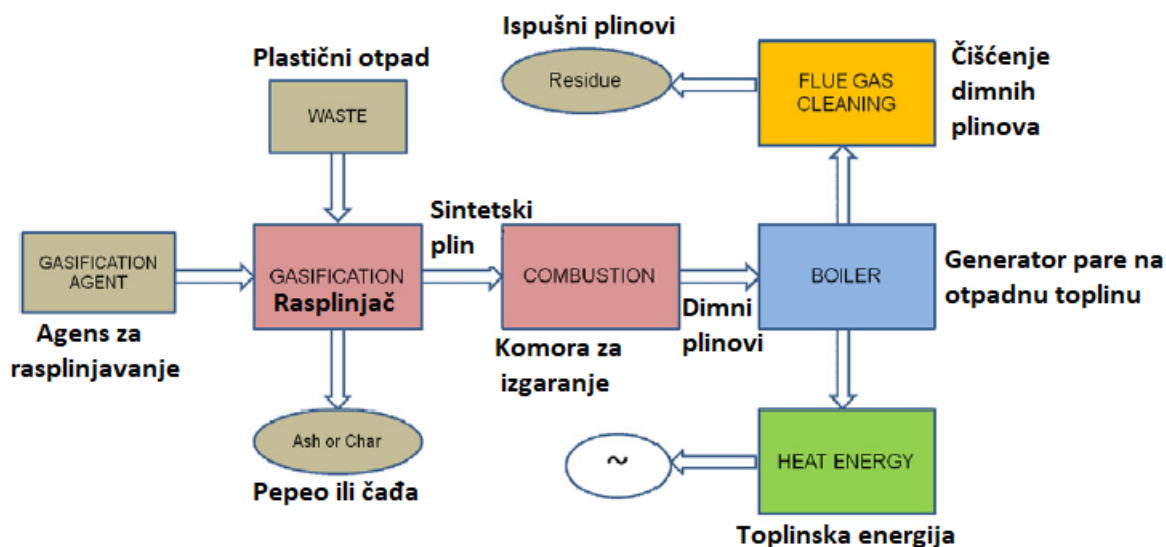
4.2. Postrojenje za rasplinjavanje

4.2.1. Podaci o procesu

Proračun postrojenja za rasplinjavanje rađen je prema predlošku znanstvenog rada^[28], u kojem se uspoređuje postupak rasplinjavanja dva uzorka plastičnog otpada u pilot postrojenju. Glavne komponente postrojenja su:

- rasplinjač (reaktor s mjehurićastim fluidizirajućim slojem)
- ciklon
- mokri ispirać
- komora za izgaranje sintetskog plina
- predgrijači zraka
- generator pare na otpadnu toplinu
- parna turbina
- kondenzator
- sustav za čišćenje dimnih plinova (vrećasti filter i DENOX)^[28]

Jednostavna shema postrojenja za rasplinjavanje prikazana je na slici 4.6.



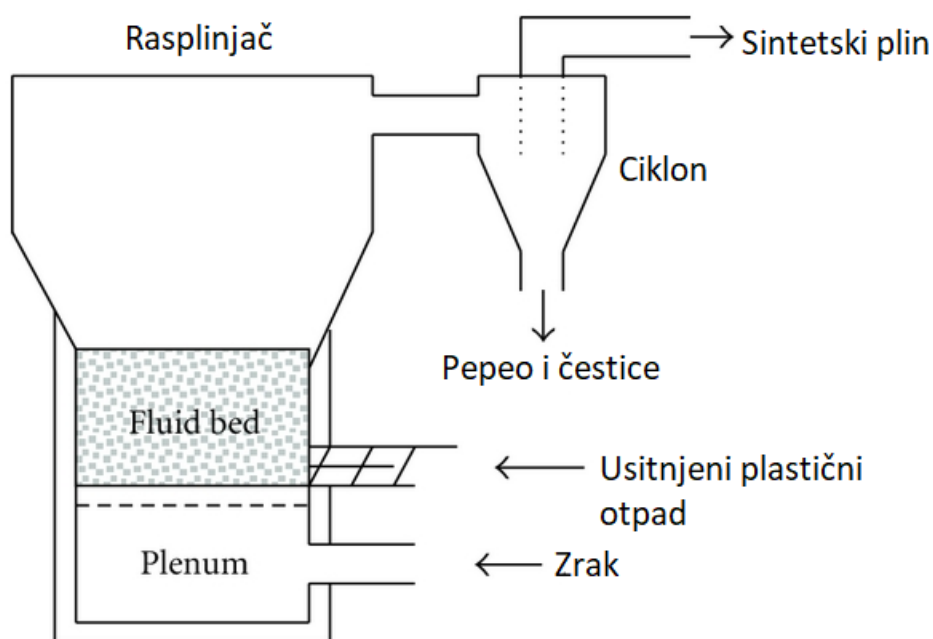
Slika 4.6 Shema postrojenja za rasplinjavanje^[28]

Reaktor u postrojenju je s mjehurićastim fluidizirajućim slojem. Fluidizirajući sloj je sačinjen od usitnjenog plastičnog otpada i čestica minerala olivina, koje su upuhivane brzinom od 0,7 m/s. Temperatura u sloju je 850 °C, a zrak za rasplinjavanje se zagrijava na 450 do 550°C

prije uvođenja u reaktor. U reaktor se još upuhuje i mala količina dušika kako bi se olakšalo ubacivanje plastičnog otpada. Iz reaktora izlazi sintetski plin koji sadrži teške ugljikovodike (katran), anorganske kontaminante i sitne čestice. Da bi se očistio, sintetski plin se najprije uvodi u ciklon da se smanji količina prašine, a zatim u mokri ispirrač da se uklone krute čestice i anorganski spojevi.^[28] Sastav sintetskog plina (za plastični otpad korišten u studiji), nakon čišćenja, prikazan je u tablici 17. Primjer sheme reaktora i ciklona prikazan je na slici 4.7

| <i>Plin</i> | <i>Udio [%]</i> |
|---|-----------------|
| Dušik (N ₂) | 64,23 |
| Ugljikov dioksid (CO ₂) | 9,74 |
| Ugljikov monoksid (CO) | 3,97 |
| Vodik (H ₂) | 8,56 |
| Metan (CH ₄) | 7,63 |
| Eten (C ₂ H ₄) | 3,24 |
| Etan (C ₂ H ₆) | 0,14 |
| Propen (C ₃ H ₆) | 0,04 |
| Benzen (C ₆ H ₆) | 2,39 |

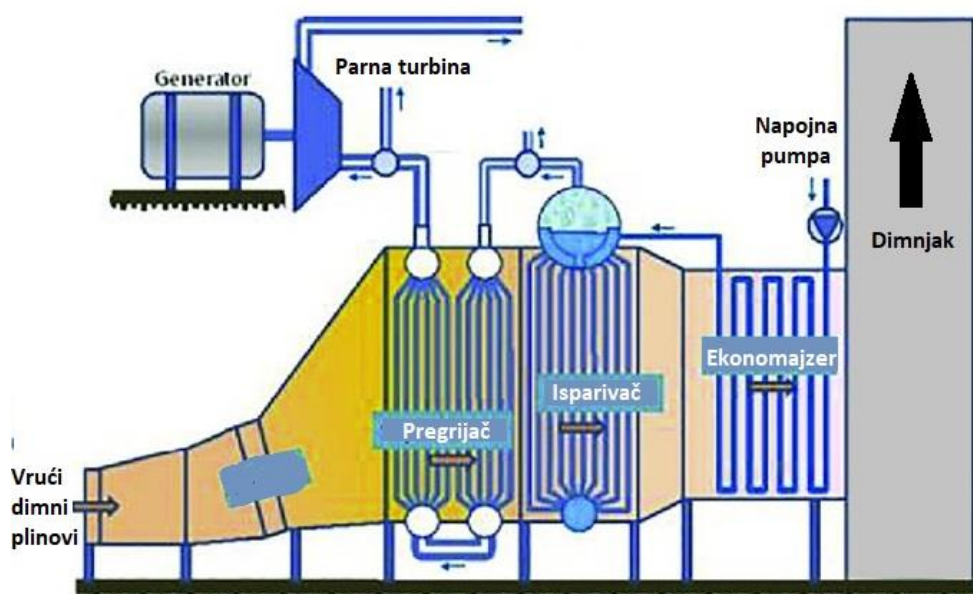
Tablica 17. Sastav sintetskog plina^[28]



Slika 4.7 Primjer sheme reaktora s ciklonom

Pročišćeni sintetski plin se uvodi u komoru za izgaranje, gdje izgara, a vrući dimni plinovi se odvođe, najprije preko predgrijača zraka za rasplinjač i zraka za izgaranje (Shell-and-Tube izmjenjivači), a zatim u generator pare na otpadnu toplinu.

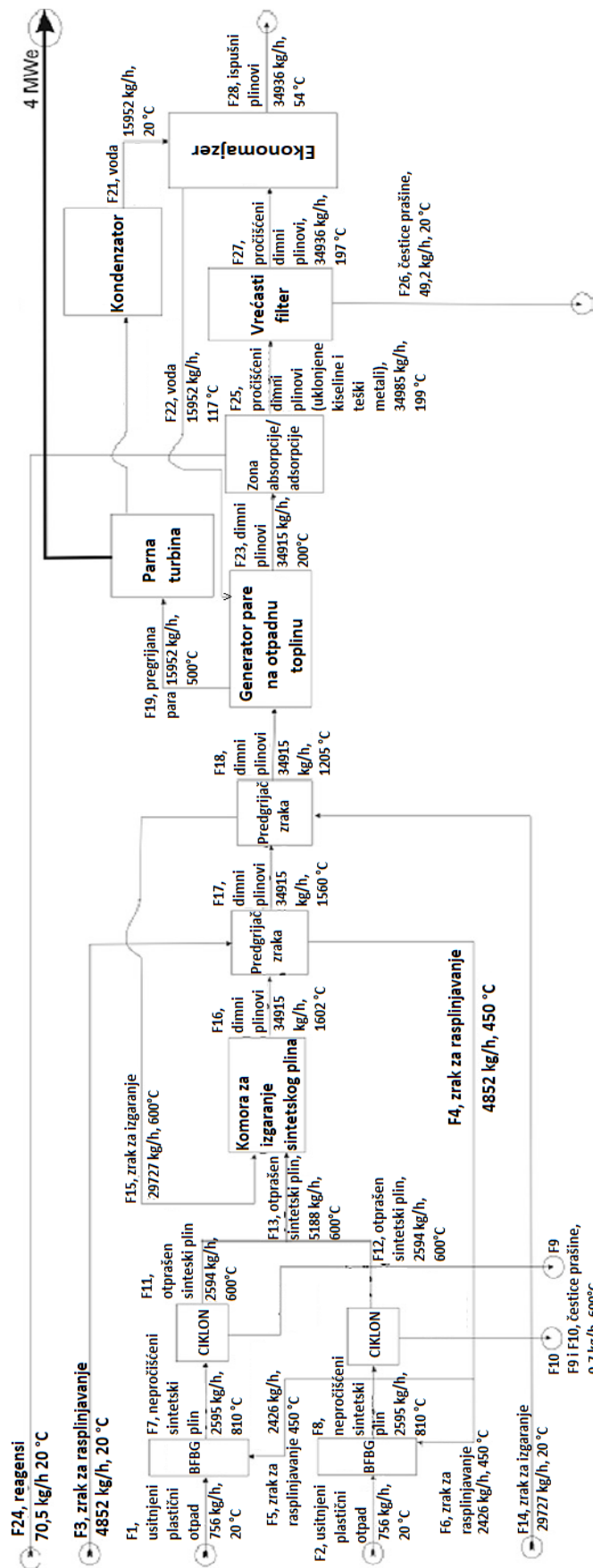
Generator pare na otpadnu toplinu je ključna komponenta jer tu vrući dimni plinovi pregrijavaju paru u parno-turbinskom ciklusu. On se sastoji od ekonomajzera, isparivača i pregrijača. Voda se najprije, nakon prolaska kroz napojnu pumpu, zagrijava u ekonomajzeru. Zatim se u isparivaču pretvara u paru, a u pregrijaču postiže potrebna svojstva za odlazak na parnu turbinu. Primjer sheme generatora pare na otpadnu toplinu spojenog s parnom turbinom prikazan je na slici 4.8.



Slika 4.8 Shema generatora pare na otpadnu toplinu s parnom turbinom

Pregrišana para ide na parnu turbinu, koja je spojena s generatorom u kojem nastaje krajnji produkt procesa; električna energija. Dimni plinovi iz generatora pare se čiste tako da najprije prolaze kroz absorpcijsku/adsorpcijsku zonu gdje se uklanjaju kiseli spojevi i teški metali. Nakon toga prolaze kroz vrećasti filter da bi se uklonile zaostale čestice prašine te na kraju još prolaze kroz DENOX sustav, gdje se smanjuje koncentracija dušikovih oksida u dimnim plinovima.^[28]

Postrojenje iz navedenog rada ima izlaznu električnu snagu od 4 MW te ulazni kapacitet od 15.000 tona plastičnog otpada godišnje. Procesni dijagram s masenim tokovima i temperaturama u procesu prikazan je na slici 4.9.



Slika 4.9 Maseni tokovi i temperature u procesu rasplinjavanja^[28]

Kako bi mogli uklopiti postrojenje u hrvatske okolnosti, bilo je najprije potrebno odrediti koliko se električne energije može proizvesti u tom postrojenju iz godišnje količine plastičnog otpada u Hrvatskoj (8.000 t). Prema podacima, iskoristivost postrojenja za rasplinjavanje je 23,7 % (uključuje gubitke u rasplinjaču, ložištu, parnoj turbini i generatoru). Donja ogrjevna vrijednost plastičnog otpada korištenog u toj studiji je između 30,4 i 41,8 MJ/kg, a za potrebe ovog proračuna uzeta je vrijednost od 35 MJ/kg. Godišnja raspoloživost postrojenja je, kao i kod postrojenja za pirolizu, 61,19 %. Snaga potencijalnog postrojenja ($P_{el,r}$) izračunata je prema jednadžbi (7) te je odabrana snaga postrojenja od 3 MW.

$$\begin{aligned}
 P_{el,r} &= \eta_r \cdot \frac{H_{d,po} \cdot m_{po}}{3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \cdot \tau \cdot 8760 \text{ h}} \\
 &= 0,237 \cdot \frac{35 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \cdot 8.000.000 \text{ kg}}{3.600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \cdot 0,6119 \cdot 8.760 \text{ h}} \\
 &= 3,44 \text{ MW} \rightarrow \text{odabrano } 3 \text{ MW} \quad (7)
 \end{aligned}$$

gdje je:

η_r –iskoristivost postrojenja za rasplinjavanje, [-]

Ukupno proizvedena električna energija u postrojenju za rasplinjavanje izračunata je u jednadžbi (8).

$$E_{el,r} = P_{el,r} \cdot \tau \cdot 8760 \text{ h} = 3 \text{ MW} \cdot 0,6119 \cdot 8760 \text{ h} = 16.080,7 \text{ MWh} \quad (8)$$

Ukupno predana električna energija u mrežu ($E_{el,m}$) izračunata je u jednadžbi (9), tako da se od ukupno proizvedene energije oduzela energija potrebna za pogon dodatne sortirnice plastičnog otpada.

$$E_{el,m} = E_{el,r} - E_{el,sort} = 16.080,7 \text{ MWh} - 375,2 \text{ MWh} = 15.704,5 \text{ MWh} \quad (9)$$

4.2.1.1. Iskoristivost postrojenja

Ukupna iskoristivost postrojenja, kada se uključi i sortirnica plastičnog otpada, izračunata je prema jednadžbi (10).

$$\eta_{uk,r} = \frac{E_{el,m} \cdot 3.600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{H_{d,po} \cdot m_{po}} = \frac{15.704,5 \text{ MWh} \cdot 3.600 \frac{\text{s}}{\text{h}}}{35 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \cdot 8.000.000 \text{ kg}} \cdot 100 = 20,2\% \quad (10)$$

4.2.1.2. Stupanj konverzije otpada u gorivo

U slučaju postrojenja za rasplinjavanje, stupanj konverzije otpada u gorivo može se izračunati kao omjer energije sadržane u sintetskom plinu, koji nastaje nakon procesa rasplinjavanja, i energije sadržane u ulaznoj količini plastičnog otpada. Prema podacima iz rada prinos sintetskog plina iznosi $3 \text{ m}_n^3/\text{kg}$ plastičnog otpada, što čini godišnju količinu od $24.000.000 \text{ m}_n^3$.

$$X_r = \frac{V_{sp} \cdot H_{d,sp}}{H_{d,po} \cdot m_{po}} = \frac{24.000.000 \frac{\text{m}_n^3}{\text{god}} \cdot 9,58 \frac{\text{MJ}}{\text{m}_n^3}}{35 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \cdot 8.000.000 \frac{\text{kg}}{\text{god}}} \cdot 100 = 82,1 \% \quad (11)$$

gdje je:

V_{sp} – godišnja količina sintetskog plina, [m_n^3]

$H_{d,sp}$ – donja ogrjevna vrijednost sintetskog plina, [MJ/m_n^3]

Svi podaci o postrojenju prikazani su u tablici 18.

| | |
|--|--|
| Odabrana električna snaga postrojenja | 3 MW |
| Kapacitet | 8.000 t/god.; 24 t/d (335 dana rada godišnje; mjesec dana za remont) |
| Godišnja raspoloživost postrojenja | 61,19 % (5360 h) |
| Iskoristivost postrojenja za rasplinjavanje | 23,7 % |
| Temperatura procesa rasplinjavanja | 850 °C |
| Proizvedena električna energija | 16.080,7 MWh/god. |
| Potrošnja električne energije (sortirница) | 375,2 MWh/god. |
| Ukupno predana električna energija u mrežu | 15.704,5 MWh/god. |
| Ukupna iskoristivost postrojenja (uključujući sortirnicu) | 20,2 % |
| Stupanj konverzije otpada u gorivo | 82,1 % |
| Veličina potrebnog zemljišta za sortirnicu | 851 m ² |
| Vijek trajanja postrojenja | 20 god. |

Tablica 18. Podaci o postrojenju za rasplinjavanje

4.2.2. Podaci o troškovima

Prema izračunatoj potrebnoj snazi postrojenja, skalirani su troškovi postrojenja putem metode „6/10“ za procjenu troškova^[31], već navedenoj u proračunu postrojenja za pirolizu. Korištena je pretpostavka da postrojenje od 3 MW ima istu iskoristivost kao i postrojenje od 4 MW. Iz rada^[28] su preuzeti podaci o troškovima i svedeni na današnju vrijednost na isti način kao i kod postrojenja za pirolizu (poglavlje 4.1.2.).

4.2.2.1. Investicijski trošak

U izabranom radu^[28] je specifični investicijski trošak za postrojenje od 4 MW, koji uključuje kupnju opreme i ugradnju, kupnju i pripremu zemljišta te logistiku i projektiranje, iznosio 4.790 €/kW. Svedeno na današnju vrijednost to iznosi 5.502,2 €, a skalirano za postrojenje od 3 MW kao u jednadžbama 5 i 6, vrijednost investicijskog troška postaje 4.629,9€. Tom trošku treba pridodati i trošak sortirnice, koja je identična kao i kod prethodnog postrojenja, te dodatnog zemljišta za nju, čija je cijena ista kao i u prošlom proračunu, 65 €/m². Svi investicijski troškovi prikazani su u tablici 19.

| | |
|---------------------------------------|-----------------|
| Ukupni trošak postrojenja | 13.889.700,00 € |
| Trošak sortirnice | 809.739,76 € |
| Trošak zemljišta za sortirnicu | 55.315,00 € |
| Ukupni investicijski trošak | 14.754.754,76 € |

Tablica 19. Investicijski trošak postrojenja za rasplinjavanje

4.2.2.2. Operativni troškovi

Prema navedenom radu^[28], operativni troškovi uključuju održavanje, potrošnju, radnu snagu, osiguranje i odlaganje krutog ostatka te iznose 740 €/kW za postrojenje snage 4 MW. Svedeno na današnju vrijednost i linearno skalirano za postrojenje snage 3 MW, operativni trošak iznosi 637,52 €/kW. Ukupni godišnji iznos operativnih troškova je 1.912.560 €.

4.2.2.3. Prihodi

Kod postrojenja za rasplinjavanje, prihod se ostvaruje od naplate pristojbe za zbrinjavanje plastičnog otpada („gate fee“), kao i kod postrojenja za pirolizu, te od prodaje električne energije u mrežu. Cijena plastičnog otpada je ista kao i u prethodnom proračunu, dok je otkupna cijena električne energije uzeta prema Tarifnom sustavu za proizvodnju električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije^[37], za grupu 1.f.3 (elektrane na bioplin iz poljoprivrednih kultura te organskih ostataka, otpada biljnog i životinjskog podrijetla, biorazgradivog otpada, deponijski plin i plin iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda instalirane snage veće od 2 MW), pošto Republika Hrvatska još nije donijela posebnu poticajnu tarifu za električnu energiju proizvedenu iz komunalnog otpada. Poticajna cijena iznosi 1,18 kn/kWh, odnosno 0,17 €/kWh. Ukupni prihodi postrojenja za pirolizu prikazani su u tablici 20.

| | |
|--|---------------------|
| Prihod od otkupa plastičnog otpada | 120.000,00 €/god. |
| Prihod od prodaje električne energije | 3.470.918,80 €/god. |

Tablica 20. Prihodi postrojenja za rasplinjavanje

4.3. Uvjeti kreditiranja

Financijska sredstva za izgradnju oba postrojenja bi se u cijelosti osigurala putem kredita. Prema podacima Hrvatske banke za obnovu i razvoj^[38], za takve projekta kamatna stopa bila bi 4 %, a rok otplate 14 godina. Iz navedenih uvjeta, mogu se izračunati godišnje rate kredita prema jednadžbi (12). Za postrojenje za pirolizu godišnja rata kredita iznosi 542.811,90 €, a za postrojenje za rasplinjavanje 1.396.817,48 €.

$$R = \frac{k}{1 - \frac{1}{(1+k)^n}} \cdot G = \frac{0,04}{1 - \frac{1}{(1+0,04)^{14}}} \cdot 5.733.788,79 \text{ €} = 542.811,90 \text{ €} \quad (12)$$

gdje je:

R – godišnja rata kredita, [€]

k – kamatna stopa, [%]

G – ukupan iznos kredita, [€]

n – rok otplate, [god]

4.4. Ekonomski pokazatelji isplativosti

Isplativost postrojenja može se procijeniti na temelju ekonomskih pokazatelja kao što su unutrašnja stopa povrata (IRR, „*internal rate of return*“) i vrijeme povrata investicije („*payback period*“).

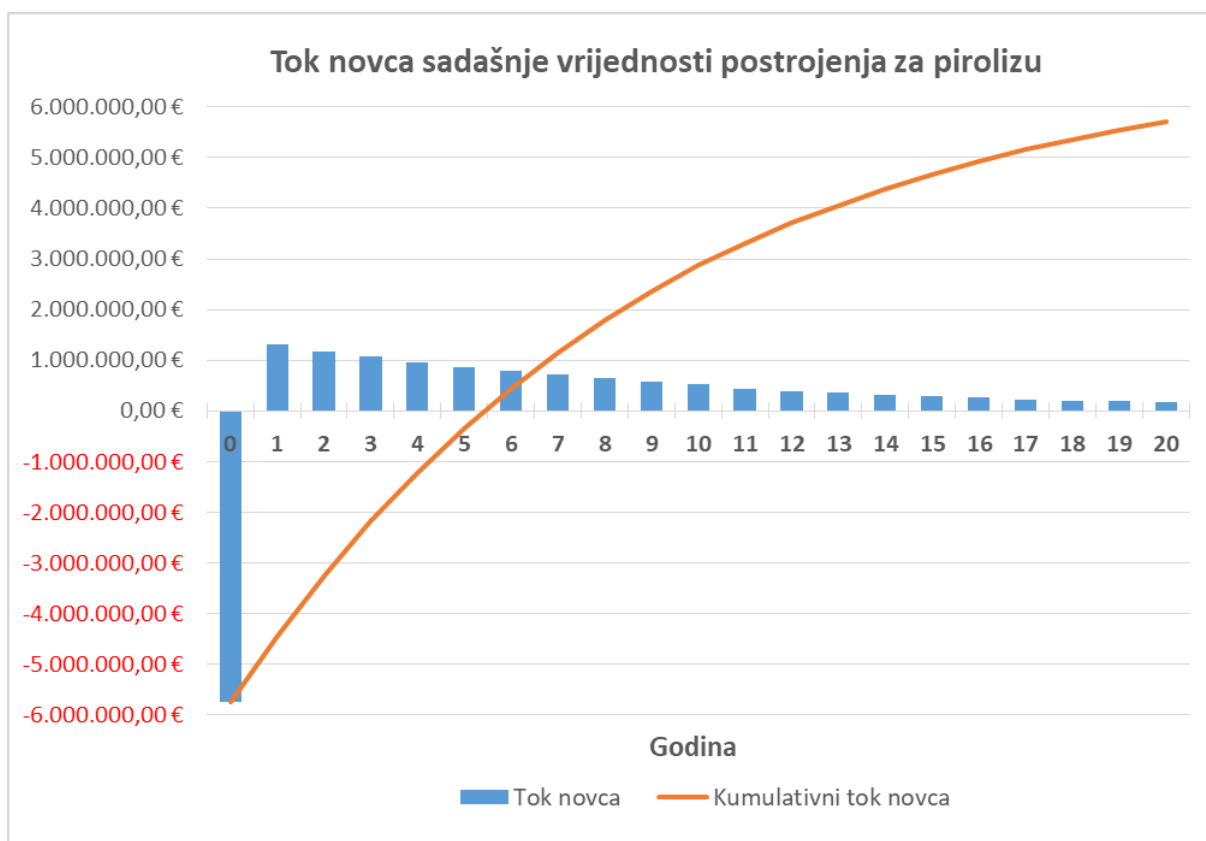
U ovo proračunu korištena je linearna amortizacija u iznosu od 10 %, a porez na dobit je 20 %. Diskontna stopa iznosi 10 %.

4.4.1 Unutrašnja stopa povrata (IRR) i vrijeme povrata investicije

Unutrašnja stopa povrata je diskontna stopa pri kojoj je sadašnja vrijednost svih tokova novca nekog projekta jednaka nuli. Ako je IRR veći od diskontne stope korištene u proračunu, tada se projekt prihvaća. U slučaju usporedbe dva projekta, povoljniji je onaj sa većom unutrašnjom stopom povrata.

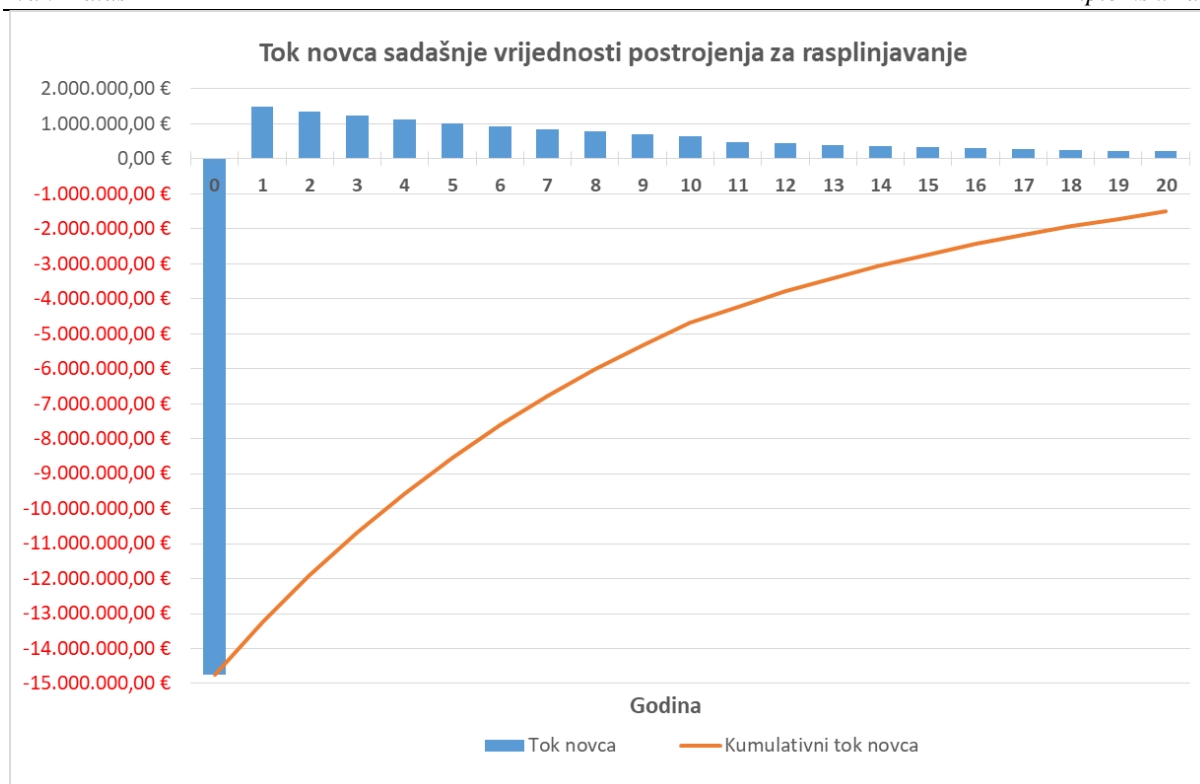
Prema provedenom proračunu, za hipotetsko postrojenje za pirolizu u Hrvatskoj unutrašnja stopa povrata iznosi 23,88 %, što je veće od korištene diskontne stope, te je prema tome postrojenje isplativo. Ukupna dobit postrojenja nakon isteka životnog vijeka iznosi 5.716.895,46 €. U grafu na slici 4.10 može se vidjeti sadašnja vrijednost toka novca za svaku godinu vijeka trajanja postrojenja za pirolizu, te kumulativni tok novca sadašnje vrijednosti.

Tamo gdje linija kumulativnog toka novca siječe apscisu, može se očitati vrijeme povrata investicije. To je vrijeme potrebno da neki projekt zaradi iznos koji odgovara njegovom investicijskom trošku. U slučaju postrojenja za pirolizu, vrijeme povrata investicije je 5,45 godina, odnosno točno 5 godina, 5 mjeseci i 12 dana.



Slika 4.10 Tok novca sadašnje vrijednosti postrojenja za pirolizu

Postrojenje za rasplinjavanje nije se pokazalo isplativim jer IRR iznosi 8,38 % što je manje od korištene diskontne stope, te je ukupni gubitak postrojenja nakon isteka životnog vijeka postrojenja -1.517.269,23 €. Iz grafa na slici 4.11 može se vidjeti tok novca sadašnje vrijednosti postrojenja za rasplinjavanje, te linija kumulativnog toka novca sadašnje vrijednosti. Kako linija kumulativnog toka novca ne siječe apscisu unutar životnog vijeka postrojenja od 20 godina, može se zaključiti da postrojenje ne uspijeva vratiti uložena sredstva.



Slika 4.11 Tok novca sadašnje vrijednosti postrojenja za rasplinjavanje

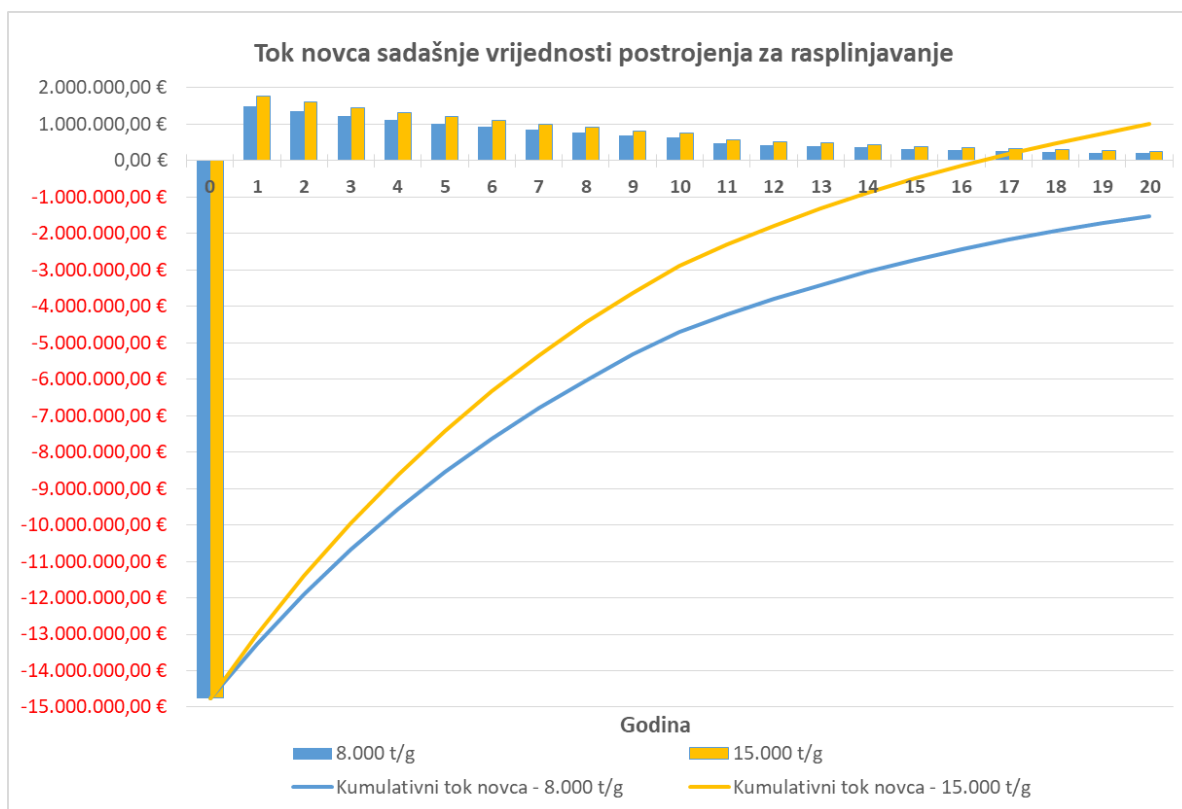
4.4.2. Dodatna analiza postrojenje za rasplinjavanje

Za postrojenje za rasplinjavanje provedena je dodatna analiza, kako bi se pokušala postići isplativost. U svrhu toga povećan je ulazni kapacitet plastičnog otpada s 8.000 t/g. na 15.000 t/g., što se može opravdati činjenicom da kada bi se provodilo odvojeno prikupljanje otpada u svim jedinicama lokalne samouprave u Hrvatskoj, te kada bi se dio plastike izdvojio iz komunalnog otpada, količina plastičnog otpada za kemijsko recikliranje bila bi puno veća.

Ograničavajući parametar bila je maksimalna satna količina plastičnog otpada, koja može biti obrađena u reaktoru, od 2.500 kg/h. Morala je biti povećana i godišnja raspoloživost postrojenja na 6.000 h kako bi sav plastični otpad mogao biti obrađen. Dodatni troškovi uzrokovani povećanjem kapaciteta, uključuju veću potrošnju energenata, veći trošak odlaganja krutog produkta i veći trošak održavanja, te su procijenjeni na 150.000 € godišnje. Uz navedene preinake na postrojenju, rasplinjavanje postiže unutrašnju stopu povrata od 11,02 %, što je veće od korištene diskontne stope, pa je postrojenje isplativo. Treba uzeti u obzir da je korištena pretpostavka da dodatni plastični otpad ima ujednačen sastav i konstantnu ogrjevnu vrijednost (35 MJ/kg), što ne mora nužno odgovarati stvarnim uvjetima. Na slici 4.12 možemo vidjeti tok novca sadašnje vrijednosti za postrojenje za rasplinjavanje osnovnog i povećanog kapaciteta.

Vrijeme povrata investicije za postrojenje povećanog kapaciteta je 16,41 godina. Rezultat

dodatne analize jest činjenica da tehnologija za rasplinjavanje također pokazuje potencijal za primjenu u Hrvatskoj, ali zahtijeva veću količinu plastičnog otpada, koja još nije potvrđena.



Slika 4.12 Tok novca sadašnje vrijednosti postrojenja za rasplinjavanje s povećanim kapacitetom u usporedbi s osnovnim kapacitetom

4.5. Analiza osjetljivosti

Analiza osjetljivosti provedena je kako bi se našli mogući rizici i procijenio njihov utjecaj na isplativost projekta postrojenja za pirolizu plastičnog otpada, koji se u baznom slučaju pokazao isplativ u hrvatskim okolnostima.

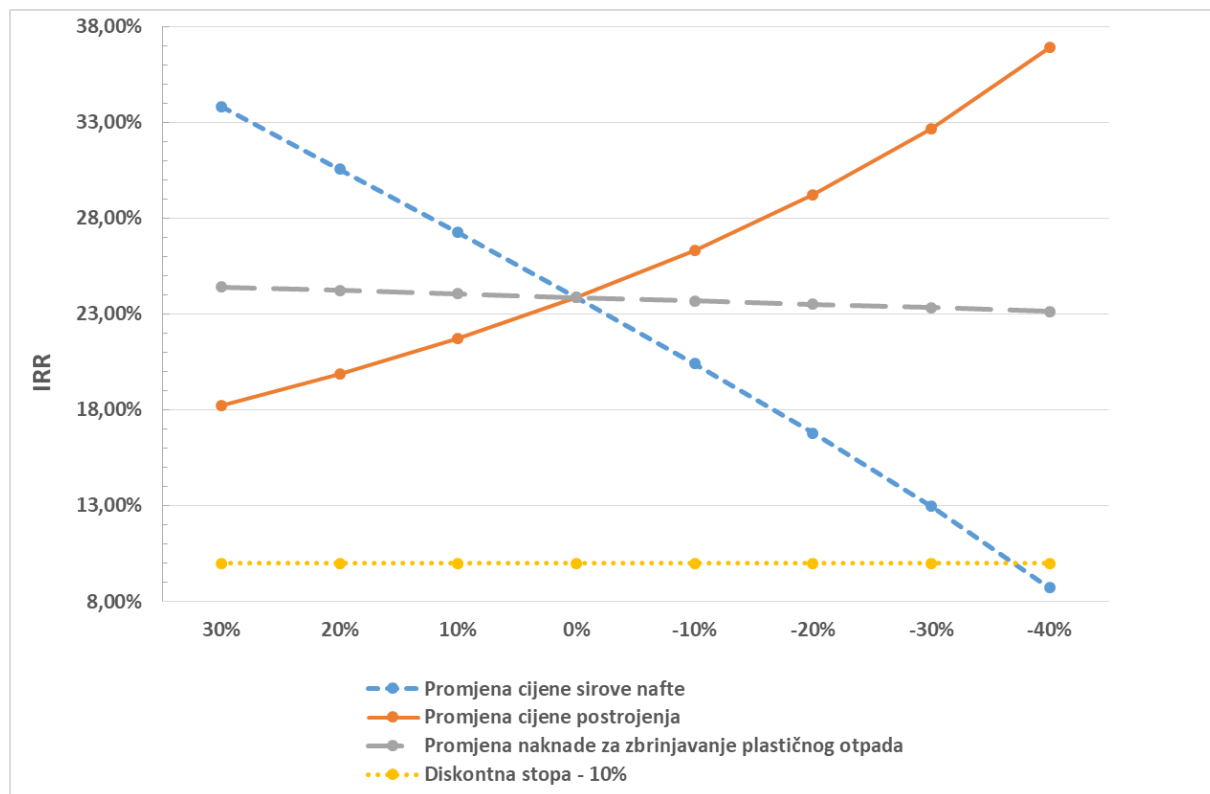
Prilikom izrade proračuna, ulazni parametri su određeni na temelju podataka iz izvještaja o radu već postojećeg postrojenja sličnih karakteristika. Kako piroliza još uvijek nije komercijalna tehnologija za zbrinjavanje plastičnog otpada, te su korišteni podaci o postrojenju izvučeni iz pilot-postrojenja, ulazni parametri i podaci o troškovima ne moraju nužno odgovarati stvarnim podacima. Iz tog razloga provedena je analiza osjetljivosti kako bi se provjerio utjecaj pojedinih faktora na isplativost projekta. Kao ključni faktori, odabrani su:

- cijena sirove nafte
- cijena postrojenja (specifični trošak postrojenja)
- cijena naknade za zbrinjavanje plastičnog otpada

Utjecaj tih parametara na unutrašnju stopu povrata postrojenja može se vidjeti na dijagramu na slici 4.13. Cijena sirove nafte najviše utječe na isplativost postrojenja, jer je glavni prihod postrojenja prodaja tekućeg produkta pirolize. Tek sniženjem prodajne cijene tekućeg produkta od 40 % dolazi do neisplativosti postrojenja. Takvo sniženje može se opravdati činjenicom da kvaliteta sintetičkog ulja ovisi o sastavu plastičnog otpada koji ulazi u proces, a on nije konstantan jer se radi o miješanom plastičnom otpadu. Stoga može doći do situacije da kvaliteta tekućeg produkta toliko padne da rafinerije, koje ga otkupljuju, moraju provesti dodatno rafiniranje, pa stoga traže nižu otkupnu cijenu.

Postrojenje je nešto manje osjetljivo na promjenu investicijskog troška. Povećanjem cijene postrojenja za 30 %, postrojenje je i dalje isplativo.

Promjena naknade za zbrinjavanje plastičnog otpada vrlo malo utječe na isplativost postrojenja, što se može opravdati činjenicom da je godišnja količina plastike relativno mala, te visina naknade također, da bi imale znatniji utjecaj na prihodovnu stranu postrojenja. Također, može doći do situacije da postrojenje mora otkupljivati plastični otpad što bi moglo imati utjecaj na isplativost postrojenja, ovisno o cijeni otkupa.



Slika 4.13 Utjecaj promjene pojedinih parametara na isplativost postrojenja (IRR)

4.6. Usporedba postrojenja

Nakon provedene tehno-ekonomske analize hipotetskih postrojenja za pirolizu i rasplinjavanje plastičnog otpada u Republici Hrvatskoj, pokazalo se da je jedino postrojenje za pirolizu isplativo. To postrojenje pokazalo je veću ukupnu iskoristivost, što u kombinaciji sa niskim investicijskim troškovima, dovodi do relativno brzog povrata investicije. S druge strane, tehnologija rasplinjavanja nije se pokazala isplativom u hrvatskim okolnostima s godišnjom količinom plastičnog otpada od 8.000 t. Tek pri gotovo dvostrukom povećanju ulazne količine plastičnog otpada (15.000 t/g), postrojenje uspijeva vratiti uložena sredstva unutar životnog vijeka, ali taj slučaj nije detaljnije analiziran zbog nedostatka stvarnih podataka o toj količini otpada.

Iz toga možemo vidjeti da tehnologija rasplinjavanja znatno ovisi o količini ulazne sirovine. Razlog tome je niska ukupna iskoristivost postrojenja, što je uzrokovano korištenjem parne turbine. Parna turbina donosi prednost kod rasplinjavanja, jer je ekspandirajući fluid u potpunosti odvojen od onečišćenih vrućih dimnih plinova, pa ne dolazi do korozije i začepeljivanja rotirajućih dijelova. S druge strane, parno-turbinski dio u postrojenjima za rasplinjavanje radi s nižim parametrima pregrijane pare i bez međupregrijanja, što utječe na njegovu iskoristivost (15 – 24%), u usporedbi s većim postrojenjima (32 – 36%)^[28]. Također, investicijski troškovi su puno veći u usporedbi s pirolizom, zbog većeg broja komponenti (rasplinjač, ložište, turbina, generator, sustav za čišćenje dimnih plinova).

Tehnologija pirolize se pokazala puno prikladnija za relativno malu količinu plastičnog otpada te se tako puno lakše uklopila u hrvatske uvjete. Oprema je, također puno jednostavnija, a time i jeftinija za postrojenja malog kapaciteta. Procjenom rizika ustanovljeno je da isplativost takvog postrojenja najviše ovisi o prodaji tekućeg produkta, odnosno u ovom slučaju sintetičkog ulja. Pod pretpostavkom da je prinos tekućeg produkta procesa konstantan, jedino cijena po kojoj se prodaje tekući produkt, može dovesti u pitanje isplativost postrojenja.

Usporedbom karakteristika postrojenja pokazalo se da navedeno postrojenje za rasplinjavanje ima veći stupanj konverzije plastičnog otpada u gorivo od postrojenja za pirolizu. Problem je što sintetski plin nastao iz plastičnog otpada nije pogodno gorivo, zbog čestica katrana koje mogu uzrokovati ozbiljne probleme u radu postrojenja i time smanjiti iskoristivost postrojenja i mogućnosti primjene proizvedenog sintetskog plina. Koncentracija katrana u sintetskom plinu iz plastičnog otpada je općenito veća od zabilježene koncentracije u sintetskom plinu nastalom rasplinjavanjem biomase ili ugljena, koja iznosi oko 100 g/m³.^[13] U

slučaju da se iskorištava u ložištu odmah nakon izlaska iz rasplinjača, kao što je bio slučaj prikazanom hipotetskom postrojenju, potrebno je intenzivno čišćenje dimnih plinova prije ispuštanja u atmosferu. Ako pak se sintetski plin želi koristiti dalje za proizvodnju tekućeg goriva (Fischer–Tropschov postupak) ili kemikalija (metanol), zahtijeva se njegovo čišćenje prije daljnje obrade.^[39]

5. UVJETI I LOKACIJA HIPOTETSKOG POSTROJENJA

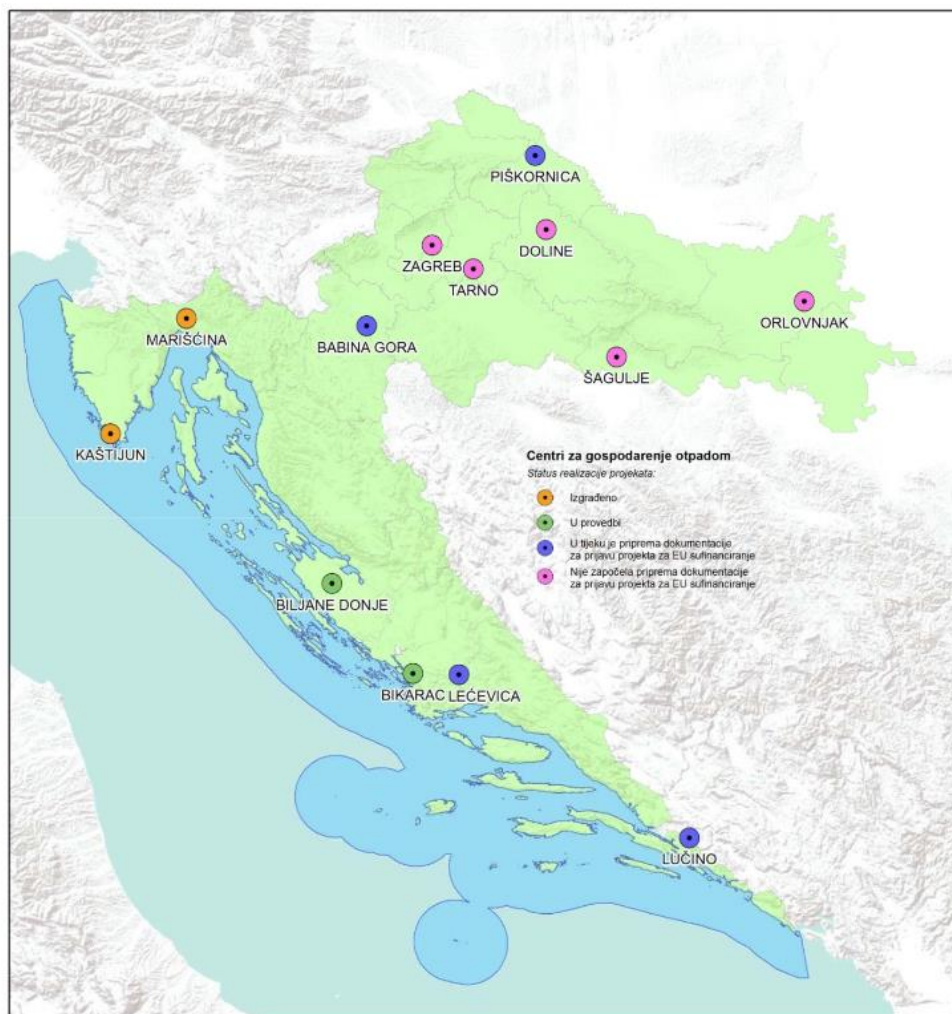
Pri određivanju potencijalne lokacije hipotetskog postrojenja za pirolizu, najprije treba utvrditi dostupne lokacije na kojima bi se mogao prikupljati plastični otpad te potrebnu logistiku prikupljanja.

Prema trenutno važećem Planu gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine^[3], jedan od ciljeva je odvojeno prikupiti najmanje 60 % komunalnog otpada do 2022., što uključuje papir, karton, staklo, plastiku, metal, biootpad i dr. Kako bi se taj cilj mogao dostići potrebno je provesti mjere nabave opreme, vozila i plovila za odvojeno prikupljanje otpada te izgradnje postrojenja za sortiranje odvojeno prikupljenog otpada (sortirnica). Ta postrojenja mogla bi se nalaziti u sklopu centara za gospodarenje otpadom, koji su također predviđeni Planom. Potrebno je provesti mjeru izgradnje reciklažnih dvorišta, u kojima će se odvojeno prikupljati plastični otpad te uvesti sustav naplate prikupljanja i obrade miješanog i biorazgradivog komunalnog otpada po količini, kako bi se potaklo građane da više odvajaju otpad i time smanje količinu miješanog komunalnog otpada kojeg proizvode. Provedbom navedenih mjera moglo bi se postići da određena količina plastike iz miješanog komunalnog otpada, čiji je udio oko 23 %, ne završi na odlagalištu zajedno s komunalnim otpadom, već bude upućena na mehaničku ili potencijalno na kemijsku reciklažu.

Drugi relevantni cilj kojim bi se mogla povećati količina plastičnog otpada za potencijalno postrojenje je odlaganje manje od 25 % komunalnog otpada do 2022. godine. U sklopu tog cilja su navedene dvije interventne mjere za smanjenje količine odloženog otpada u Zagrebu i Splitu, u kojima je odloženo najviše komunalnog otpada. Te mjere predviđaju izgradnju postrojenja ili nabavu opreme za sortiranje odvojeno prikupljenog otpada do 2020. godine, na način da te sortirnice kasnije budu dio planiranih centara za gospodarenje otpadom u tim gradovima (CGO Zagreb i Lećevice).

Odabir lokacije postrojenja za pirolizu temeljio bi se na tome da transportni troškovi budu minimalni, a samim time i utjecaj na okoliš u vidu zagađenja zraka bio bi minimalan. Odvojeno prikupljeni plastični otpad, koji se prikuplja na kućnom pragu, u spremnicima na javnim površinama, reciklažnim dvorištima ili u sklopu nacionalnih shema za posebne kategorije otpada, dovezio bi se u centre za gospodarenje otpadom. U već izgrađenim centrima za gospodarenje otpadom (Kaštijun i Mariščina) bi se vršilo samo prikupljanje i privremeno skladištenje odvojeno prikupljenog plastičnog otpada, pošto nemaju ugrađenu sortirnicu. U sklopu ostalih planiranih centara za gospodarenje otpadom, koje možemo vidjeti na slici 5.1.,

bilo bi potrebno izgraditi i sortirnicu za odvojeno prikupljeni plastični otpad, tako da se odmah po dolasku plastičnog otpada odvaja dio koji ide na mehaničko recikliranje.

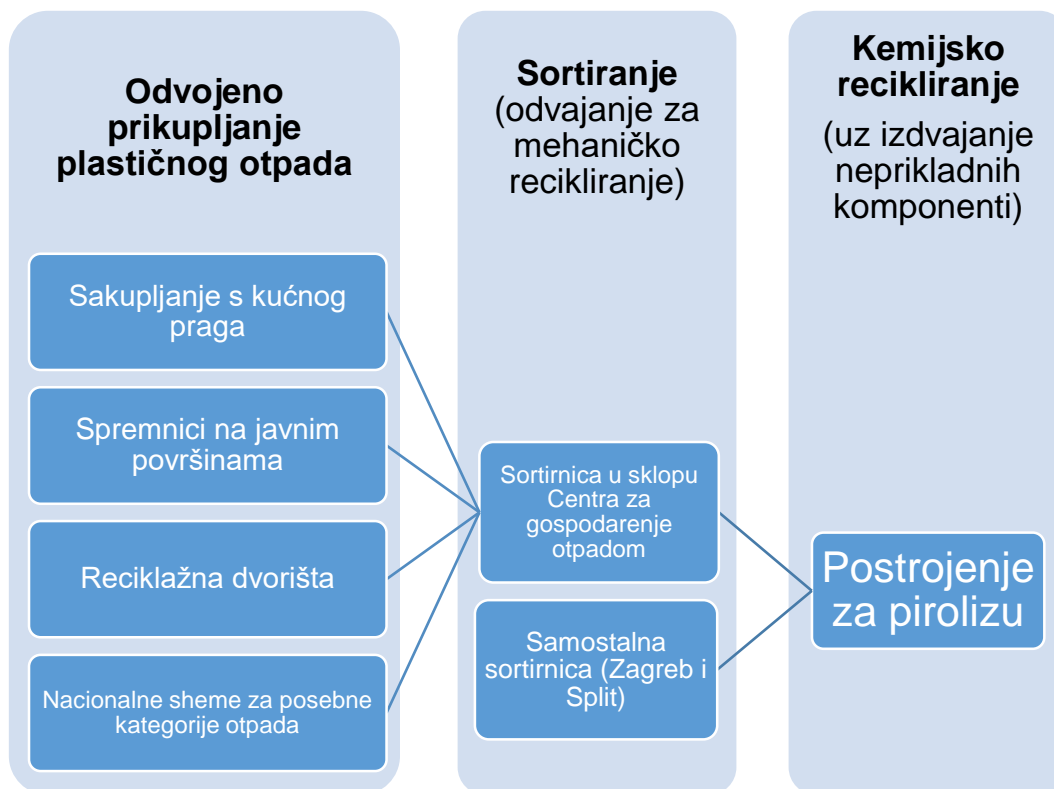


Slika 5.1 Centri za gospodarenje otpadom u RH^[3]

Ostali plastični otpad bi se balirao i slao u postrojenje za pirolizu, gdje bi se najprije usitnio na zahtijevanu veličinu čestica i izdvojile komponente neprikladne za proces pirolize, a zatim bi se otpad podvrgnuo procesu pirolize. Slika 5.2 shematski prikazuje opisani tok plastičnog otpada.

Zbog specifičnog oblika teritorija Republike Hrvatske, najpovoljnija lokacija za postrojenje za pirolizu bila bi u sklopu centra za gospodarenje otpadom Babina Gora u Karlovačkoj županiji, jer se nalazi između kontinentalnog i primorskog dijela te je podjednako udaljeno od svih planiranih centara iz kojih bi se dovezio plastični otpad. Neposredna blizina glavnih prometnih pravaca (autocesta A1 i državna cesta D1), omogućavala bi jednostavan dovoz otpada, bez velikog utjecaja na gustoću prometa. Ostali povoljni faktori ove lokacije su

cijena zemljišta od oko 14 €/m²^[29], koja je znatno niža od hrvatskog prosjeka, što bi utjecalo na isplativost postrojenja te to što je u Prostornom planu Karlovačke županije to područje pod posebnom namjenom^[40] olakšalo bi i ubrzalo administrativnu proceduru. Također, postrojenje bi donijelo 11 novih radnih mjesta, što bi povoljno utjecalo na gospodarsku sliku županije.



Slika 5.2 Shematski tok plastičnog otpada

Tekući produkt postrojenja za pirolizu, odnosno u ovom slučaju sintetičko ulje, moglo bi se prerađivati u rafineriji u Sisku i na taj način pomoći oporavku tog postrojenja. U tom slučaju je predložena lokacija također povoljna zbog blizine postrojenja (84 km). Alternativna lokacija hipotetskog postrojenja mogla bi biti i u sklopu same rafinerije u Sisku.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazane su alternativne tehnologije za zbrinjavanje plastičnog otpada, piroliza i rasplinjavanje. Navedene tehnologije uz konvencionalne metode mehaničkog recikliranja imaju cilj smanjiti količinu plastičnog otpada koji završava na odlagalištima ili u prirodi, gdje čini nepovratnu štetu za okoliš. Ove metode spadaju u kategoriju kemijskog recikliranja gdje se, pri visokoj temperaturi u inertnoj atmosferi, iz plastičnog otpada dobiva korisna sirovina, sintetski plin ili ulje, koji se mogu koristiti kao izvor energije ili sirovina za proizvodnju kemikalija. Obje tehnologije su, još uvijek, u fazi razvoja te je cilj ovog rada bio ispitati njihova svojstva u komercijalnim uvjetima relativno malog tržišta Republike Hrvatske.

Kako bi se odredio kapacitet hipotetskih postrojenja, prvo je bilo potrebno provesti analizu količina plastičnog otpada u Hrvatskoj. Tu je stavljen naglasak na plastični otpad, koji ne podliježe mehaničkoj reciklaži, kao jedinog tehnologiji uporabe plastičnog otpada u RH, već završava na odlagalištu ili se izvozi. Rezultat analize je godišnji kapacitet od 8.000 tona plastičnog otpada, koji se ne oporabljuje te se može iskoristiti kao ulazna sirovina za postrojenja za kemijsko recikliranje.

Hipotetska postrojenja su modelirana na temelju podataka o stvarnim postrojenjima te su što je više moguće uklopljena u trenutne okolnosti u Republici Hrvatskoj. Postrojenje za pirolizu proizvodi i prodaje sintetičko ulje, koje je po svojstvima vrlo slično sirovoj nafti, a postrojenje za rasplinjavanje kao glavni produkt prodaje električnu energiju, koju dobiva iskorištavanjem sintetskog plina nastalog u rasplinjaču. Kriterij za odabir takvih postrojenja bio je količina i relevantnost podataka o stvarnim troškovima, koji su dani u korištenim studijama. Kako se radi o tehnologijama koje uglavnom još nisu dostigle komercijalnu razinu, količina dostupnih podataka o radu postrojenja je vrlo mala i postoji mogućnost da ti podaci ne odražavaju stvarno stanje. Ti podaci bili su potrebni kako bi se mogla provesti tehnokoekonomska analiza hipotetskih postrojenja i što točnije procijeniti isplativost tih postrojenja u hrvatskim uvjetima.

Rezultat provedene analize je pokazao da je u Hrvatskoj isplativa jedino izgradnja postrojenja za pirolizu plastičnog otpada, za trenutno dostupnu količinu plastičnog otpada (8.000 t/g). Takav rezultat je u skladu sa primjerima iz prakse gdje je piroliza pogodnija tehnologija za postrojenja malog ulaznog kapaciteta plastičnog otpada zbog veće iskoristivosti i jednostavnije opreme. Rasplinjavanje, s druge strane, zahtijeva puno složeniju opremu za čišćenje sintetskog plina i dimnih plinova, pa zbog visokog investicijskog troška i niže iskoristivosti zahtijeva puno veću količinu plastičnog otpada, da bi se postigla isplativost.

Prije izgradnje samog postrojenja za kemijsku reciklažu u Republici Hrvatskoj, bilo bi potrebno poboljšati postojeću infrastrukturu za odvojeno prikupljanje i zbrinjavanje plastičnog otpada. Povećanjem broja reciklažnih dvorišta i uvođenjem sustava naplate prikupljanja i zbrinjavanja otpada po količini, potaknulo bi se razdvajanje otpada te se na taj način može izvući dodatna količina plastičnog otpada iz miješanog komunalnog otpada. Također, trebalo bi izgraditi sortirnice za odvojeno prikupljeni plastični otpad u sklopu planiranih centara za gospodarenje otpadom, u kojima bi se izdvajala frakcija otpada koja ide na mehaničku reciklažu. Iz tih centara, ostatak plastičnog otpada bi se dovozio u postrojenje za pirolizu, gdje bi se otpad najprije usitnjavao te bi se odvajale komponente neprikladne za proces. Predložena lokacija potencijalnog postrojenja je u sklopu planiranog centra za gospodarenje otpadom Babina gora u Karlovačkoj županiji. Ta lokacija najpovoljnija je s obzirom na udaljenosti od svih centara za gospodarenje otpadom iz kojih bi se otpad dovozio, dobru prometnu povezanost, nisku cijenu i namjenu zemljišta te nisku gustoću naseljenosti.

Na kraju treba zaključiti, da piroliza i rasplinjavanje, kao tehnologije kemijskog recikliranja, nude rješenje za zbrinjavanje one vrste plastike koja nije pogodna za mehaničko recikliranje, ali i dalje nisu na komercijalnoj razini. U Hrvatskoj je, također, potrebno urediti prateću infrastrukturu za odvojeno prikupljanje plastičnog otpada, kako bi uopće bilo moguće pogoniti takva postrojenja. Ipak, sve kreće od edukacije građana o važnosti odgovornog postupanja otpadom, jer unatoč tehnološkim dostignućima, čovjek je ključni faktor i bez mijenjanja njegove svijesti, problem plastičnog otpada neće biti riješen.

LITERATURA

- [1] HAOP: Izvješće o komunalnom otpadu za 2016. godinu, Zagreb, 2017.
- [2] HAOP, projekt: „Metodologija za određivanje sastava i količina komunalnog odnosno miješanog komunalnog otpada s Napatkom za naručivanje i provedbu određivanja prosječnog sastava komunalnog odnosno miješanog komunalnog otpada“, Zagreb, 2015.
- [3] Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje od 2017. do 2022. godine, NN 3/2017, Zagreb, 2017.
- [4] Hrnjak-Murgić, Z.: Gospodarenje polimernim otpadom, sveučilišni priručnik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2016.
- [5] Web-stranica poduzeća Brković d.o.o. (<https://www.brkovic.hr>)
- [6] Web-stranica Hrvatske agencije za okoliš i prirodu (HAOP, <http://www.haop.hr/hr/tematska-podrucja/otpad-i-registri-oneciscavanja/gospodarenje-otpadom/o-otpadu-i-propisima>)
- [7] Hrnjak-Murgić, Z.: Zbrinjavanje polimernog otpada [Predavanje IX, Powerpoint prezentacija kolegija Zbrinjavanje polimernog otpada na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu], Zagreb, 2017.
- [8] Al-Sabagh, A. M., Yehia, F. Z., Eshaq, G., Rabie, A. M., ElMetwally, A. E.: Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25, pp. 53-64, 2016.
- [9] Papuga, S.: Kopioliza otpadne plastike i biomase, Doktorska disertacija, Banja Luka, 2014.
- [10] Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K.: A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conversion and Management* 115, pp. 308-326, 2016.
- [11] Ocean Recovery Alliance: 2015 Plastic-to-fuel Project Developer's Guide, pripremljeno za The American Chemistry Council, 2015.
- [12] Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M.: Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals; A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, pp. 346-368, 2017.
- [13] Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Alvarez, J., Bilbao, J., Olazar, M.: Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, pp. 576–596, 2018.
- [14] Pravilnik o katalogu otpada (Narodne novine, 90/2015), Dodatak I.

- [15] HAOP: Izvješće o podacima iz Registra onečišćavanje okoliša za 2016. godinu, Zagreb, 2017.
- [16] Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A.J., Spencer, N., Jouhara, H.: Potential of pyrolysis processes in the waste management sector, *Thermal Science and Engineering Progress*, 3, pp. 171-197, 2017.
- [17] Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K.: Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, 69, pp. 24-58, 2017.
- [18] ENOVA d.o.o.: Tehnološki elaborat za sanaciju postojeće deponije komunalnog otpada općine Visoko i izgradnju pratećih sadržaja prilagođenih regionalnom konceptu odlaganja, Sarajevo, 2014.
- [19] Sturm Consulting: Pyrolysis Plant Environmental Assessment Registration, Sustane Technologies, 2018.
- [20] Web stranica poduzeća Renewlogy (bivši PK Clean) (<https://renewlogy.com/renew-energy/>)
- [21] Bacalhau, J. B., Cunha, T. M., Moreria Afonso, C. R.: Effect of Ni content on the Hardenability of a Bainitic Steel for Plastics Processing, 24th COBEM, 2017.
- [22] Web stranica poduzeća IBU – tec (<https://www.ibu-tec.com/facilities/rotary-kilns/>)
- [23] Web stranica Energy & Capital (<https://www.energyandcapital.com/resources/brent-vs-wti-crude-oil-what-is-the-difference/17>)
- [24] Web stranica poduzeća KingTiger (<https://kingtigergroup.com/pyrolysis-oil-distillation-plant/>)
- [25] Appendix D, Pyrolysis Plant Environmental Assessment Registration, Sustane Technologies, 2018.
- [26] Appendix E, Pyrolysis Plant Environmental Assessment Registration, Sustane Technologies, 2018.
- [27] Appendix A: Lower and Higher Heating Values of Gas, Liquid and Solid Fuels ,GREET, The Greenhouse Gases, Regulated Emissions, and Energy Use In Transportation Model, GREET 1.8d.1, developed by Argonne National Laboratory, 2010.
- [28] Arena, U., Di Gregorio, F., Amorese, C., Mastellone, M.L.: A techno-economic comparison of fluidized bed gasification of two mixed plastic wastes, *Waste Management*, 31, pp. 1494-1504, 2011.
- [29] Web stranica Crozilla.com (<https://www.crozilla-nekretnine.com>)

- [30] Rodriguez, I. G., Valdiviezo L. M., Harden, T., Hunag, X.: Transforming Non-Recyclable Plastics to Fuel Oil Using Thermal Pyrolysis, Chemical Engineering Department, Grove School of Engineering, The City College of New York, 2018.
- [31] Whitesides, R. W.: Process Equipment Cost Estimating by Ratio and Proportion, CPE, PE, 2012. (<https://www.pdhonline.com/courses/g127/g127content.pdf>)
- [32] Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske: Prosječne mjesečne neto i bruto plaće zaposlenih za siječanj 2018. (Godina: LV., Broj:9.1.1/1.), Zagreb, 2018.
- [33] Web stranica tvrtke Hrvatska elektroprivreda Elektra d.o.o.
(<http://www.hep.hr/elektra/poduzetnistvo/tarifne-stavke-cijene-1578/1578>)
- [34] Web stranica tvrtke Vodoopskrba i odvodnja d.o.o.
([https://www.vio.hr/UserDocsImages/usluge/Cijena%20vodnih%20usluga/CIJENA%20GRAD%20ZAGREB_01112015%20\(3\).pdf](https://www.vio.hr/UserDocsImages/usluge/Cijena%20vodnih%20usluga/CIJENA%20GRAD%20ZAGREB_01112015%20(3).pdf))
- [35] Web stranica podružnice ZGOS Zagrebačkog holdinga d.o.o.
(http://www.zgos.hr/UserDocsImages/Cjenik/Cjenik_0402216.pdf)
- [36] Web stranica tvrtke Enviroment media group LTD
(<https://www.letsrecycle.com/prices/plastics/>)
- [37] Tarifni sustav za proizvodnju električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije - (NN 133/2013), Zagreb, 2013.
- [38] Web stranica Hrvatske banke za obnovu i razvoj
(https://www.hbor.hr/kreditni_program/zastita-okolisa/)
- [39] Haig, S., Morrish, L., Morton, R., Onwuamaegbu, U., Speller, P., Wilkinson, S.: Plastics to oil, Final report (IFM002), Zero Waste Scotland, 2013.
- [40] Studija o utjecaju na okoliš Centra za gospodarenje otpadom Karlovačke županije na lokaciji Babina gora u Karlovcu, 2011. (<http://www.cgoka.hr/index.php/projekt/cgo-babina-gora.html>)

PRILOZI

- I. Koncentracije pojedinih elemenata u procjedinim vodama krutog produkta procesa pirolize
- II. CD-R disc

PRILOG I

Koncentracija pojedinih elemenata u procjedinim vodama krutog produkta procesa pirolize prema Procjeni utjecaja na okoliš postrojenja za pirolizu u Kanadi^[26], koje koristi tehnologiju pirolize opisanu u ovom radu.

| Parameter | Units | Sample ID* | |
|------------------|-------|-------------------------|-------------------------|
| | | CHAR (MA10) | CHAR (MA10) Lab-Dup |
| | | - GQU087 18/05/10 | - GQU087 18/05/10 |
| Aluminum | mg/L | nd | nd |
| Antimony | mg/L | - | - |
| Arsenic | mg/L | nd | nd |
| Barium | mg/L | 0.63 | 0.61 |
| Beryllium | mg/L | nd | nd |
| Bismuth | mg/L | - | - |
| Boron (total) | mg/L | nd | nd |
| Boron (hws) | mg/L | - | - |
| Cadmium | mg/L | 0.012 | 0.012 |
| Chromium (total) | mg/L | nd | nd |
| Chromium (VI) | mg/L | nd | nd |
| Cobalt | mg/L | 0.015 | 0.015 |
| Copper | mg/L | nd | nd |
| Cyanide | mg/L | - | - |
| Iron | mg/L | - | - |
| Lead | mg/L | nd | nd |
| Lithium | mg/L | 0.11 | 0.11 |
| Manganese | mg/L | - | - |
| Mercury (total) | mg/L | nd | nd |
| Methylmercury | mg/L | - | - |
| Molybdenum | mg/L | nd | nd |
| Nickel | mg/L | 0.1 | 0.11 |
| Rubidium | mg/L | - | - |
| Selenium | mg/L | nd | nd |
| Silver | mg/L | nd | nd |
| Sulphur | mg/L | nd | nd |
| Strontium | mg/L | - | - |
| Thallium | mg/L | - | - |
| Tin | mg/L | - | - |
| Uranium | mg/L | nd | nd |
| Vanadium | mg/L | nd | nd |
| Zinc | mg/L | 3.3 | 3.2 |

Tablica 1 Priloga I. Koncentracije metala u procjedinim vodama krutog produkta^[26]

| Parameter | Units | Sample ID* |
|-------------------------|-------|---|
| | | CHAR (MA10) |
| | | - GQU087 18/05/10 |
| Benzene | mg/L | 0.011 |
| Toluene | mg/L | nd |
| Ethylbenzene | mg/L | nd |
| Total Xylenes | mg/L | nd |
| Aliphatic >C6-C8 | mg/L | nd |
| Aliphatic >C8-C10 | mg/L | nd |
| Aromatics (-EX) >C8-C10 | mg/L | nd |
| Aliphatic >C10-C12 | mg/L | nd |
| Aliphatic >C12-C16 | mg/L | nd |
| Aliphatic > C16-C21 | mg/L | nd |
| Aliphatic >C21-<C32 | mg/L | nd |
| Aromatic >C10-C12 | mg/L | 0.092 |
| Aromatic >C12-C16 | mg/L | 0.32 |
| Aromatic >C16-C21 | mg/L | 0.32 |
| Aromatic >C21-<C32 | mg/L | nd |
| Modified TPH | mg/L | 0.73 |
| Lab Comment(s) | | One product in fuel oil range. Unidentified compound(s) in fuel oil range. |

Tablica 2 Priloga 1. Koncentracija ugljikovodika u procjednim vodama krutog produkta^[26]

| Parameter | Units | Sample ID* | |
|------------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|
| | | CHAR (MA10) | CHAR (MA10) Lab-Dup |
| | | - GQU087 18/05/10 | - GQU087 18/05/10 |
| Inorganics | | | |
| Phenols-4AAP | mg/L | 0.028 | 0.035 |
| Semivolatile Organics | | | |
| Phenol | mg/L | 0.0035 | - |
| Aldicarb | mg/L | nd | - |
| Atrazine | mg/L | nd | - |
| Des-ethyl atrazine | mg/L | nd | - |
| Bendiocarb | mg/L | nd | - |
| Benzo(a)pyrene | mg/L | nd | - |
| Bromoxynil | mg/L | nd | - |
| Carbaryl | mg/L | nd | - |
| Carbofuran | mg/L | nd | - |
| Chlorpyrifos (Dursban) | mg/L | nd | - |
| m/p-Cresol | mg/L | nd | - |
| o-Cresol | mg/L | nd | - |
| Cresol total | mg/L | nd | - |
| Cyanazine (Bladex) | mg/L | nd | - |
| 2,4-D | mg/L | nd | - |
| 2,4-Dichlorophenol | mg/L | nd | - |
| Diazinon | mg/L | nd | - |
| Dicamba | mg/L | nd | - |
| Diclofop-methyl | mg/L | nd | - |
| Dimethoate | mg/L | nd | - |
| 2,4-Dinitrotoluene | mg/L | nd | - |
| Dinoseb | mg/L | nd | - |
| Hexachlorobenzene | mg/L | nd | - |
| Hexachlorobutadiene | mg/L | nd | - |
| Hexachloroethane | mg/L | nd | - |
| Malathion | mg/L | nd | - |
| Methyl parathion | mg/L | nd | - |
| Metolachlor | mg/L | nd | - |
| Metribuzin (Sencor) | mg/L | nd | - |
| Nitrobenzene | mg/L | nd | - |
| Ethyl Parathion | mg/L | nd | - |
| Pentachlorophenol | mg/L | nd | - |
| Phorate | mg/L | nd | - |
| Picloram | mg/L | nd | - |
| Pyridine | mg/L | nd | - |
| Volatile Organics | | | |
| Styrene | mg/L | nd | nd |

Tablica 3 Priloga I. Koncentracija hlapljivih organskih spojeva u procjedinim vodama krutog produkta^[26]