Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Přírodovědecká fakulta UK
KNIHOVNA CHEMIE
3233218529

Praha 2006

Lenka Bartáčková

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Chemie životního prostředí

RECYKLACE PLASTŮ

Bakalářská práce

Praha 2006 Lenka Bartáčková

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitelky Doc. RNDr. Evy Tesařové, CSc., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 23. 8. 2006

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Nejdříve bych ráda poděkovala Ing. Zdeňku Krulišovi z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR Praha za ochotnou spolupráci a poskytnutí mnoha odborných informací i literatury, bez nichž by tato práce nemohla vzniknout.

Dále velice děkuji mé školitelce Doc. RNDr. Evě Tesařové, CSc. za odborný dohled nad psaním této práce a za její užitečné rady.

OBSAH

Seznam zkratek 5

1. Úvod 6

2. Základní pojmy 8

3. Charakteristika vybraných polymerů 10

3.1. Polyethylen 10

3.2. Polypropylen 11

3.3. Polystyren 12

4. Způsoby recyklace vybraných polymerů 13

4.1. Recyklace polyethylenu 13

4.2. Recyklace polypropylenu 14

4.3. Recyklace polystyrenu 15

4.4. Recyklace směsí polymerů 16

4.4.1. Směs polyolefínů a polystyrenu s přídavkem kompatibilizátoru 16

4.4.2. Palivové uhlovodíky ze směsi polymerů 20

4.4.3. Polypropylen ve směsi se sazemi 20

4.4.4. Směs polypropylenu, polyethylenu a papíru 21

4.4.5. Směs polypropylenu a vysokohustotního polyethylenu s přídavkem již recyklovaného polypropylenu 21

5. Závěr 23

Seznam literatury 24

SEZNAM ZKRATEK

PE	Polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
MDPE	Středohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
HIPS	Houževnatý (rázuvzdorný) polystyren
EPS	Expandovaný (pěnový či lehčený) polystyren
ABS	Akrylonitril-butadien-styren
EPM	Ethylen-propylenový monomer
EPC	Ethylen-propylenový kopolymer
EPDM	Ethylen-propylendienový monomer
SBS	Styren-butadienový kopolymer
PD	N,N′-disubstituovaný 1,4-fenylendiamin
PET	Polyethylentereftalát
PVC	Polyvinylchlorid
PA	Polyamid
PUR	Polyurethanové pryže
VOC	Těkavé organické látky
PBDD/F	Polybromované dibenzodioxiny/dibenzofurany
CPRR	Centre for Plastics Recycling Research
dsp	Díly na sto dílů polymeru

1. ÚVOD

Dnešní moderní společnost dokáže vyrobit mnoho produktů, které by přírodní cestou nikdy nevznikly. Mezi tyto produkty patří také plasty. Jsou to látky, které mají mnoho v dnešní době velice žádaných vlastností, jenž u přírodních látek těžko nalezneme. Některé z nich jsou odolné vůči silným zásadám a kyselinám, nepropouštějí vodu ani vzduch, jsou pružné, tvrdé či měkké a každý z nich je do jisté míry plastický, tedy tvarovatelný.

Uvedené vlastnosti jsou důvodem k jejich širokému využívání. Postupně nahradily většinu papírových, skleněných a částečně i kovových obalů. Dále je z nich vyráběno mnoho užitkových předmětů jako jsou dětské hračky, kancelářské potřeby, nádobí, ale také zdravotní pomůcky, hygienické potřeby, dokonce i oblečení a mnohé další.

Každá z těchto věcí se však jednoho dne stane odpadkem. V tomto okamžiku se původně velmi žádané vlastnosti plastů stávají velice nežádoucími. Když se stane papírový obal odpadkem, za několik dní se v přírodě rozloží. Ovšem plast je vzhledem k délce lidského života biologicky nerozložitelný. Tato skutečnost je dána především polymerem, který tvoří základní složku plastu, a je dále ovlivňována přidávanými stabilizátory, antioxidanty, atd.

Plasty tvoří převážnou část komunálního odpadu, který v roce 2004 tvořil 12 % celkového odpadu v České republice.[1] Komunální odpad patří mezi odpady, jejichž množství se nedaří snižovat, ale naopak ve světě stále roste a plasty díky svému všestrannému využití tvoří stále větší část tohoto druhu odpadu. V České republice bylo v roce 2004 téměř 70 % komunálního odpadu uloženo na skládku[1], kde plasty zabraňují rychlému rozkladu biologicky rozložitelných odpadků, poněvadž zabraňují přístupu vzduchu, vody a bakterií. Po zavezení takovéto skládky dochází k propadům půdy, výbuchům a k průsakům škodlivých látek do podpovrchových vod. Skládkování je sice ekonomicky nejvýhodnějším, tudíž i nejpoužívanějším, způsobem odstranění komunálních odpadů, avšak z hlediska životního prostředí je v podstatě nepřijatelný.

Cílem této práce je představení různých způsobů recyklace odpadních plastů, jakožto náhrady skládkování, jelikož při dobře řízeném systému sběru a použití vhodných recyklačních postupů se může stát plastový odpad hodnotným surovinovým zdrojem. Práce je zaměřena na recyklaci polyethylenu, polypropylenu a polystyrenu, jenž tvoří hlavní složky nejvýznamnějšího podílu plastů. Speciální pozornost je věnována

přístupům k recyklaci směsí polymerů, jelikož většina plastů je sbírána do společných odpadních kontejnerů. Následné třídění plastů podle druhu polymeru není levná záležitost a recyklace jejich směsi je značně problematická.

2. ZÁKLADNÍ POJMY

- **plast** (nesprávně „umělá hmota“) – syntetický materiál na bázi polymeru, který alespoň v některé fázi zpracování vykazuje plasticitu – tj. může být za studena nebo za tepla mechanicky vytvarován (zformován) a ponechá si nově získaný tvar i po ukončení působení deformačních sil

  – kromě polymeru může obsahovat plniva jako ztužující elementy, změkčovadla a různé stabilizátory[2]

- **termoplast** – polymerní materiál, který je při zvýšených teplotách plastický, zatímco při běžných teplotách je elastický, tj. tvarově stálý (deformuje se vratně)

  – přeměny termoplastu z tuhého na plastický a zpět lze mnohokrát opakovat, neboť se jedná o změny skupenského stavu a nikoliv struktury polymeru[2]

- **stabilizátory** – látky, které zabraňují degradaci polymeru a to buď na principu fyzikálních dějů (např. zhášení excitovaných stavů, absorpce UV záření), nebo na principu chemických dějů (inhibitory chemických reakcí)[2]

  – např: **antioxidanty** – látky dlouhodobě chránící polymery před vlivem atmosférického kyslíku[3]

  fotostabilizátory – látky, které absorbují záření, čímž brání jeho průniku do polymeru a tím i fotoiniciaci korozních reakcí[2]

- **polymer** (makromolekulární látka) – látka, jejíž molekuly obsahují tak velký počet chemicky vázaných konstitučních jednotek (atomů nebo skupin atomů vázaných v molekule dané látky) jednoho či více druhů, že zvětšením nebo zmenšením molekul této látky o několik konstitučních jednotek se znatelně nezmění naprostá většina jejích vlastností[2]

  – druhy: **homopolymer** – polymer vzniklý z jednoho meru (sloučenina, jejíž molekuly tvoří konstituční jednotky polymeru)

  kopolymer – polymer vzniklý z více než jednoho druhu monomeru[2]

- **blokový kopolymer** – druh kopolymeru složený ze dvou a více homopolymerních bloků propojených chemickou vazbou[2]

- **roubovaný kopolymer** – druh kopolymeru, k jehož základnímu makromolekulárnímu řetězci, obvykle lineárnímu, jsou navázány boční větve ze strukturně odlišných merů[2]
- **kompatibilizátor** – obvykle blokový nebo roubovaný kopolymer, jehož bloky jsou buď strukturně shodné, nebo termodynamicky dobře mísitelné s hlavními složkami polymerní směsi[2]
- **degradace polymeru** – proces, kterým se makromolekuly polymeru štěpí na menší fragmenty, případně až na nízkomolekulární látky; může být vyvolaný termicky, mechanicky, fotochemicky, chemickými činidly či organismy[2]
- **recyklace** – znovuvyužití např. odpadu; jeho zpracování na nový produkt, který však nebývá totožný s výrobkem, který se po použití stal odpadem[3]
- **houževnatost rázová (rázová pevnost v tahu)** – vlastnost udávající odolnost materiálu vůči působení síly rázem; vyjadřuje se jako množství energie v kJ potřebné k přeražení tělesa o průřezu 1 m^2, proto jednotkou rázové houževnatosti je kJ m^{-2}[3]
- **dsp (díly na sto dílů polymeru)** – jednotka používaná k označování koncentrace přísady v polymerní směsi; počet hmotnostních dílů přísady připadající na 100 hmotnostních dílů polymeru[3]

3. CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH POLYMERŮ

3.1. POLYETHYLEN

vzorec: $\left[CH_2 - CH_2 \right]_n$

Polyethylen (PE) má za normálních podmínek bílou barvu a v tenčích vrstvách je průhledný. Jeho průhlednost roste s rozvětveností makromolekul a jejich molekulovou hmotností. Patří do skupiny termoplastů, chemicky polyolefinů, tj. nenasycených uhlovodíků s jednou dvojnou vazbou. Při běžných teplotách odolává vodě, neoxidujícím chemikáliím včetně kyselin, zásad, roztokům solí a polárním rozpouštědlům. Jeho odolnost vůči nepolárním rozpouštědlům, zvláště za zvýšené teploty, je však značně omezena, což souvisí s jeho nepolárním charakterem. Při vyšších teplotách jej napadají i některá polární rozpouštědla. Rozpouští se např. ve vroucím tetrachlormethanu, benzenu a toluenu. Má výbornou odolnost vůči nízkým teplotám, křehne až při –120 °C. Za zvýšených teplot jsou předměty z rozvětveného polyethylenu tvarově stálé asi do 90 °C, předměty z lineárního polyethylenu lze sterilizovat vroucí vodou. Jeho chemická odolnost se celkově zvyšuje se stoupající krystalinitou.[4]

Jak již bylo naznačeno, jsou vlastnosti polyethylenu do jisté míry závislé na jeho struktuře a liší se natolik, že se rozlišují čtyři druhy tohoto polymeru. V zavedeném systému se rozlišuje nízkohustotní polyethylen (LDPE), vysokohustotní polyethylen (HDPE), středohustotní polyethylen (MDPE) a lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE).[5]

Nízkohustotní polyethylen bývá někdy podle své struktury označován jako rozvětvený, neboť na přibližně 100 atomů uhlíku v jeho základním řetězci připadá až 4 - 6 bočních kratších řetězců. Rozvětvení tohoto typu PE je příčinou jeho poměrně nízké krystalinity (od 50 do 70 %) a tedy i nízké hustoty, která je přibližně 0,920 g/cm^3. Je hydrofóbní, má velmi dobré izolační vlastnosti, je odolný vůči neoxidujícím kyselinám a při běžných teplotách i všem rozpouštědlům. Vyrábí se z něho různé obaly, lisované výrobky, elektroizolace, potrubí pro rozvody vody, atd.[2,5]

Odlišnou strukturou a vlastnostmi se vyznačuje vysokohustotní polyethylen, označovaný též jako lineární polyethylen, jehož řetězce jsou prakticky prosty bočních větví. Pravidelná struktura řetězců HDPE umožňuje jeho snadnou krystalizaci a je tedy

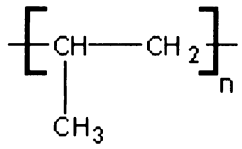
také příčinou jeho vysoké hustoty, která přesahuje 0,940 g/cm^3. Fólie z něho vyrobené šustí a mají podstatně vyšší pevnost než fólie z LDPE o stejné tloušťce.[2,5]

Méně pravidelnou strukturou a tedy i nižší krystalinitou než HDPE se vyznačuje středohustotní polyethylen (MDPE) s hustotou kolem 0,930 g/cm^3.[5]

Lineární nízkohustotní polyethylen má strukturu obdobnou HDPE, avšak vyznačuje se podstatně nižší krystalinitou a tedy i hustotou, která je kolem 0,920 g/cm^3. Schopnost krystalizace je záměrně omezena kopolymerací s některým z delších olefinů, obvykle 1-butenem, 1-hexenem nebo 1-oktenem. Na 100 atomů uhlíku základního řetězce tak připadá přibližně 10 velmi krátkých (o dvou až šesti atomech C) bočních větví.[5]

3.2. POLYPROPYLEN

vzorec:

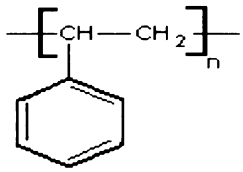


Polypropylen (PP) patří do stejné skupiny termoplastů a polyolefinů jako PE. Je též nepolární, ale vzhledem ke stupni krystalinity dosahujícímu 60 – 75 % je neprůhledný.[5] Podle uspořádání jeho opakujících se základních konfiguračních jednotek (konstitučních jednotek obsahujících jedno nebo více center s definovanou konfigurační izomerií) podél makromolekulárního řetězce u PP se rozlišují tři typy takticity. Řetězec izotaktického PP je popsán opakováním jediné základní konfigurační jednotky, řetězec syndiotaktického PP je popsán střídavou sekvencí dvou, vzájemně enantiomerních, základních konfiguračních jednotek a řetězec ataktického PP má náhodné uspořádání základních konfiguračních jednotek.[2]

Čistý izotaktický PP má teplotu tání rovnu 176 °C a teplota tání obchodních produktů se pohybuje od 160 °C do 170 °C. Kromě vyšší teploty měknutí, a tím i použitelnosti při vyšších teplotách, se liší PP od HDPE nižší hustotou, menší odolností vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti. Na druhé straně má PP větší pevnost, tvrdost a odolnost vůči oděru. Polypropylen je také méně propustný pro plyny a páry. Jeho odolnost vůči chemikáliím je ve srovnání s PE rovněž větší, zvláště při zvýšených teplotách. Podobně jako PE se však PP rozpouští při teplotách nad 80 °C v aromatických a chlorovaných uhlovodících. Minerální a rostlinné oleje absorbuje jen nepatrně beze změny mechanických vlastností.[4]

Nevýhodou čistého PP je relativně velké smršťování jeho výlisků při ochlazování, které znemožňuje lisování přesnějších součástí. To lze napravit jeho plněním např. mikromletým vápencem, kterého může být v PP až 80 % hmotnosti. Z takto modifikovaného PP se vyrábí nárazníky, přístrojové desky automobilů, plastové okapy, atd.[2]

3.3. POLYSTYREN

vzorec: 

Polystyren (PS) patří též do skupiny termoplastů, ale nepatří do skupiny polyolefinů jako PP a PE, protože obsahuje benzenové jádro v každé své opakující se konstituční jednotce. Je to dost křehký, vodojasný (viditelné světlo propouští z 90 %) polymer vysokého lesku s vynikajícími elektroizolačními vlastnostmi. Za běžných podmínek je PS dostatečně odolný vůči oxidaci, ale není doporučován pro venkovní použití, protože fotooxidací žloutne a křehne. Rozpouští se v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech a ketonech. Odolává účinkům alkoholů, minerálních olejů a zásad. Teplotní hranice jeho použitelnosti je 75 °C.[4]

Kvůli křehkosti samotného PS se často používá ve směsi s jinými polymery, zejména polybutadienem a polyakrylonitrilem, které mu dodávají houževnatost. Takto modifikovaný PS se používá jako konstrukční materiál ve spotřebním průmyslu a je velmi rozšířený.[2]

Pěnový PS je druh polystyrenu, který obsahuje jako příměs pentan. Pentan PS nerozpouští, ale nabotnává ho. Po zahřátí nad teplotu skelného přechodu nabotnalé kuličky PS změknou, napění se zplyněným pentanem a slepí se v celek vyplňující použitou formu. Ochlazením vzniká tuhá PS pěna s vynikajícími tepelně izolačními vlastnostmi.[2] Používá se hlavně ve stavebnictví ke zvukové a tepelné izolaci, ale i v obalové technice (např. ochrana přístrojů proti nárazu při manipulaci a dopravě).[4]

Měkčené polystyrenové fólie začínají úspěšně konkurovat polyethylenovým a polyvinylchloridovým, neboť vynikají leskem, průhledností, odolností vůči vodě a elektroizolačními vlastnostmi.[4]

4. ZPŮSOBY RECYKLACE VYBRANÝCH POLYMERŮ

4.1. RECYKLACE POLYETHYLENU

Duté obaly užívané v průmyslové sféře, tj. hlavně kanistry a sudy o různých objemech, jsou téměř výhradně vyráběny vyfukováním z HDPE. Jejich znečištění je obvykle dobře známé a je prakticky omezeno na etikety a zbytky přepravovaného původního obsahu, např. minerálních či rostlinných olejů, různých typů barev nebo různých chemikálií. Z hlediska recyklace je výhodné, že původní obsah je většinou znám a díky tomu jsou průmyslově využité duté obaly pro zpracovatele plastových odpadů téměř ideálním materiálem s dobře definovatelným složením. Z komunálního sběru plastových odpadů mají obaly z HDPE (často různě pigmentovaného nebo i plněného) různorodé znečištění zahrnující zbytky původního obsahu od chemických výrobků pro domácnost (detergenty, kosmetické přípravky) po zbytky potravin v nejrůznějším stupni rozkladu.[5]

Čištění suroviny tohoto druhu se zpravidla omezuje na odstranění etiket. K tomu bývá využíván jak mokrý, tak i suchý proces. Mokrý proces je založen na praní horkou vodou s přídavkem detergentů, kdy se změkčí nebo rozpustí lepidla etiket a uvolní se do prací lázně. Papírové etikety se při tom rozvlákní a separují se pak od plastu buď filtrací, nebo separací v hydrocyklonech. Při suchém procesu je drť čištěného materiálu uvedena proudem horkého vzduchu do vznosu, lepidlo etiket ohřevem změkne a tenké etikety se v proudu vzduchu uvolní od pevného plastového podkladu. Tenčí a lehčí částice etiket jsou pak odděleny od těžších částic plastu v cyklonu.[5]

Technologie zpracování spotřebitelských dutých obalů z polyolefinů byly odvozeny od technologie zpracování nápojových lahví z polyethylentereftalátu (PET), které byly vyvinuty a do průmyslové praxe zavedeny dříve. Proces třídění, praní a čištění drti spotřebitelských dutých obalů byl ve vysokém stupni technologické pokročilosti vyvinut například v Centre for Plastics Recycling Research (CPRR) v Rutgers na Státní universitě v New Jersey. Všechny komerčně využívané procesy recyklace odpadních dutých obalů z polyolefinů zahrnují následující základní operace: rozvolnění lisovaných balíků suroviny, mechanické třídění (odstranění nežádoucích příměsí, zejména láhve z PET nebo PVC, hliníkové obaly, vázací materiál balíků či plastové folie), mletí (vznik částic o přibližném středním průměru 10 mm), pneumatické třídění (odstranění

prachových částic, zbytků papíru a folií), praní (odstranění ve vodě rozpustných nebo dispergovatelných nečistot, hlavně zbytků původního obsahu obalů, zbytků papírových etiket a půdních příměsí), filtrace, oplachování, odstřeďování, horkovzdušné sušení, extruze a granulace.[5]

Nejdůležitější operací celého postupu je extruze polyolefinické (zpravidla HDPE) drti zakončená její granulací. V tomto kroku je vyčištěná surovina ve vytlačovacím stroji (extruderu) roztavena, homogenizována, protlačena granulační hlavou a zgranulována. Podle požadavků předpokládané aplikace recyklátu může být materiál při extruzi dodatečně stabilizován, barven (pouze na černo vzhledem k charakteru suroviny), plněn vhodnými plnivy nebo jinak upravován (např. přídavkem maziv).[5]

4.2. RECYKLACE POLYPROPYLENU

V současnosti jsou skříně automobilových akumulátorů výhradně z PP, který v této aplikaci od šedesátých let minulého století postupně nahradil dříve používaný ebonit (tvrdá pryž). Vzhledem k požadované rázové odolnosti akumulátorů jsou jejich skříně vyráběny z houževnatých modifikovaných typů PP.[5]

Opotřebené olověné akumulátory jsou pro vysoký obsah olova a kyseliny sírové považovány za zvláště nebezpečný odpad a nakládání s ním je regulováno příslušnými zákony. Díky těmto legislativním opatřením je zaručen prakticky stoprocentní sběr a opětovné zhodnocení tohoto surovinového zdroje, ve kterém PP tvoří přibližně 7 % hmotnosti recyklovatelného materiálu.[5]

Zavedené technologické postupy recyklace PP z použitých olověných akumulátorů se liší v jednotlivostech technologického provedení, avšak vždy jsou založeny na následujících základních operacích: odstranění elektrolytu z akumulátorů, hrubé drcení, separace olova a PP, praní drti PP, neutralizace a oplach drti PP, odstředění, sušení, mletí, extruze a granulace.[5]

Elektrolyt, případně jeho zbytky (akumulátory by měly být již zbaveny elektrolytu na sběrných místech) se z akumulátorů obvykle odstraňuje pomocí jednoúčelových manipulátorů a poté je dopraven do drtiče. Hrubě nadrcené akumulátory jsou dopraveny do flotační nádrže, kde je separován PP od materiálu desek (houbovité olovo a oxid olovičitý) a separačních vložek článků z polyvinylchloridu (PVC). Následuje praní drti z polypropylenu, při kterém jsou odstraněny zbytky oxidu olovičitého, neutralizace zbytkové kyseliny sírové z elektrolytu ředěným vápenným mlékem a oplach.

Po odstranění přebytečné vody odstředěním se hrubá drť vysuší ve vznosu v proudu horkého vzduchu. Po rozemletí na požadovanou zrnitost v nožovém mlýnu je polypropylenová drť zpracována extruzí na granulát obdobným způsobem, jaký byl popsán výše v části pojednávající o recyklaci dutých obalů. Narozdíl od PE podléhá PP při tepelném a mechanickém namáhání v tavenině poměrně snadno štěpení řetězců, při kterém se snižuje jeho střední molární hmotnost, což vede ke snížení viskozity taveniny recyklátu, avšak zároveň i k zhoršení jeho mechanických vlastností. Přidání vhodných antioxidantů při extruzi PP na granulát je tedy velmi vhodné.[5]

4.3. RECYKLACE POLYSTYRENU

Běžná recyklace PS a dalších styrenových plastů, tedy akrylonitril-butadien-styrenu (ABS) a rázuvzdorného polystyrenu (HIPS) z elektrošrotu na kvalitní recykláty a regranuláty i jejich likvidace spalováním jsou komplikovány vznikem vysoce toxických reakčních produktů z aditiv, jako jsou požární retardéry na halogenové (především bromové) bázi. Navíc se z PS při nedokonalém spalování uvolňuje obtížný, jedovatý a karcinogenní monomer styren. Německá společnost Creacycle GmbH, Grevenbroich realizovala novou technologii materiálové recyklace styrenových plastů s názvem CreaSolv, určenou především pro recyklaci expandovaného (pěnového či lehčeného) polystyrenu (EPS) a PS z obalů a z elektrošrotu. Proces recyklace je založen na jednoduchém schématu: odpad - rozpuštění - filtrace - srážení - sušení - - recyklát. Použité extrakční médium obsahuje pouze 20 % těkavých organických látek (VOC), pracuje v uzavřeném okruhu a lze ho recyklovat destilací. Kvalitní recyklát se získává i recyklací přepravek na ryby, které dosud končily ve spalovnách. Tento recyklát je bez zápachu, vhodný i na výrobu regranulátu.[6]

Při procesu CreaSolv zůstávají toxické látky v roztoku, z něhož je lze oddělit a takto oddělené se dají účinně likvidovat. Podle zkoušek se množství vznikajících polybromovaných dibenzodioxinů/furanů (PBDD/F) z recyklátu snižuje proti vznikajícím PBDD/F v původním polymeru o více než jeden řád a nepřekračuje hodnotu 250 $pg.g^{-1}$ polymeru. Spalování vedle nákladů asi 400 eur/t znamená také zdroj nežádoucích emisí oxidu uhličitého, zatímco recyklace elektrošrotu CreaSolv vyrábí plnohodnotný PS recyklát s cenou 0,50 eur/kg (což je nepatrně méně než polovina ceny primárního granulátu).[6]

4.4. RECYKLACE SMĚSÍ POLYMERŮ

Recyklace polymerních směsí prostým míšením jejich taveniny nevede k požadovaným užitným vlastnostem výsledného materiálu. Největší překážkou pro dosažení aplikačně využitelných vlastností směsného recyklátu je termodynamicky podmíněná nemísitelnost naprosté většiny polymerů, která se projevuje separační tendencí polymerních složek směsi, a jejich velmi nízká vzájemná kompatibilita. Výsledkem je pak špatná soudržnost materiálu a tedy i nevyhovující mechanické vlastnosti, které jsou navíc negativně ovlivňovány degradativními změnami samotných složek směsí.[7,8]

Možnosti využití recyklátů jsou zásadním způsobem omezeny jejich mechanickými a dalšími užitnými vlastnostmi. Pro většinu aplikací je zvláště ceněnou vlastností recyklátů jejich rázová houževnatost. Podmínkou vysoké houževnatosti směsí nemísitelných polymerů je vysoká mezifázová adheze a co nejmenší částice dispergované fáze. Recyklát o vyšší houževnatosti umožňuje subtilnější konstrukci výrobku, a tím i dosažení vyšší prodejní ceny zpracovaného materiálu.[9]

4.4.1. SMĚS POLYOLEFÍNŮ A POLYSTYRENU S PŘÍDAVKEM KOMPATIBILIZÁTORU

Separační tendence polymerních složek směsi je možné potlačit kompatibilizací, tedy vytvořením interakcí (fyzikálních nebo chemických) na mezifázovém rozhraní. Výsledkem kompatibilizace je stabilizace vzniklé struktury materiálu.[7,8]

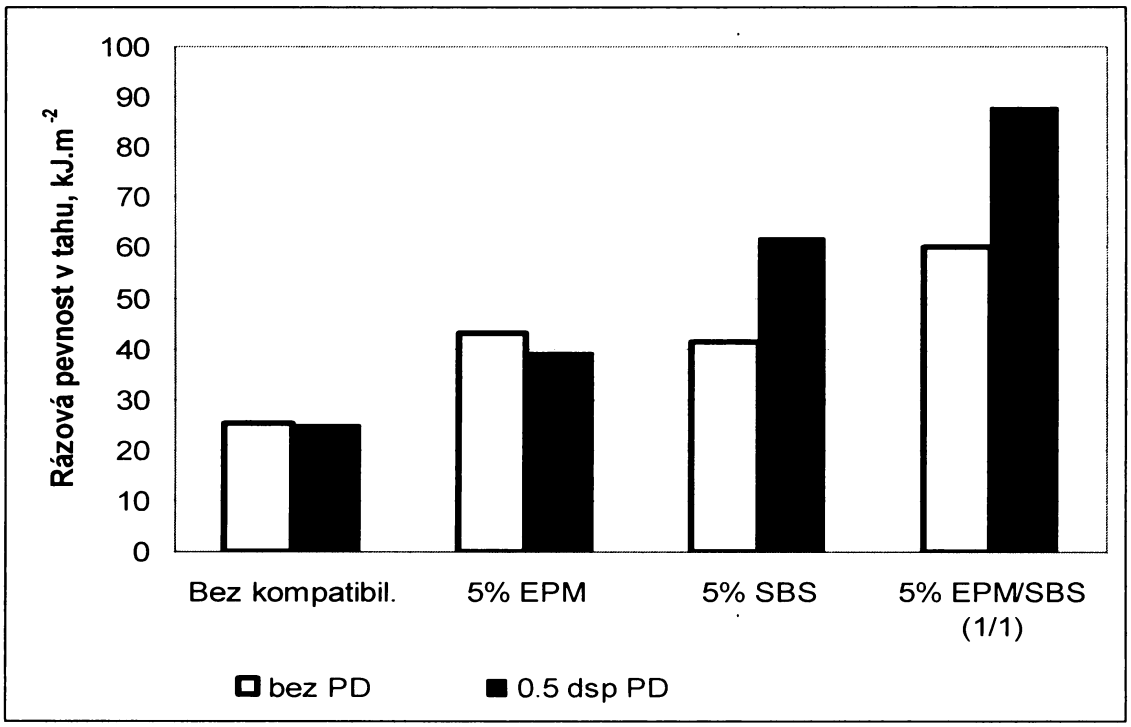
Kompatibilizace lze provést dvěma způsoby – aditivním a reaktivním. Aditivní postup je založen na přídavku kompatibilizátorů složek směsi, obvykle blokových nebo roubovaných kopolymerů, které mají segmenty strukturně shodné nebo podobné kompatibilizovaným polymerům.[10] Kompatibilizátory se adsorbují na fázových rozhraních homopolymerních částí polymerů a zajišťují jejich vzájemnou soudržnost při mechanickém namáhání - zvyšují adhezi mezi těmito částmi.[2] Zatímco méně často využívaný, novější, reaktivní postup je založen na účinku vhodných iniciátorů, které mezi složkami směsi generují roubovací nebo síťovací reakce. Produkty těchto reakcí skládající se z chemicky spojených jednotlivých složek směsi pak vykazují podobný kompatibilizační účinek jako již zmíněné kopolymerní kompatibilizátory.[10]

Vzhledem k zastoupení jednotlivých polymerů ve směsi odpadních plastů z komunálního sběru, je základním problémem kompatibilizace polyolefinů

a styrenových plastů. Nejvhodnějšími kompatibilizátory polypropylenu s různými typy polyethylenu jsou ethylen-propylenové kopolymery (EPM, EPDM), směsi polyolefinů a polystyrenu je možné účinně kompatibilizovat blokovými styren-butadienovými kopolymery (SBS). Bylo prokázáno (např. podle českého patentu č. 290 957 [11]), že kombinace EPM/SBS je účinnějším kompatibilizátorem složek směsí odpadních plastů komunálního původu než samotné kopolymery EPM nebo SBS. Kompatibilizační účinek systému SBS/EPM se výrazně zvyšuje aplikací antioxidantů, zejména derivátů difenylaminu.[9]

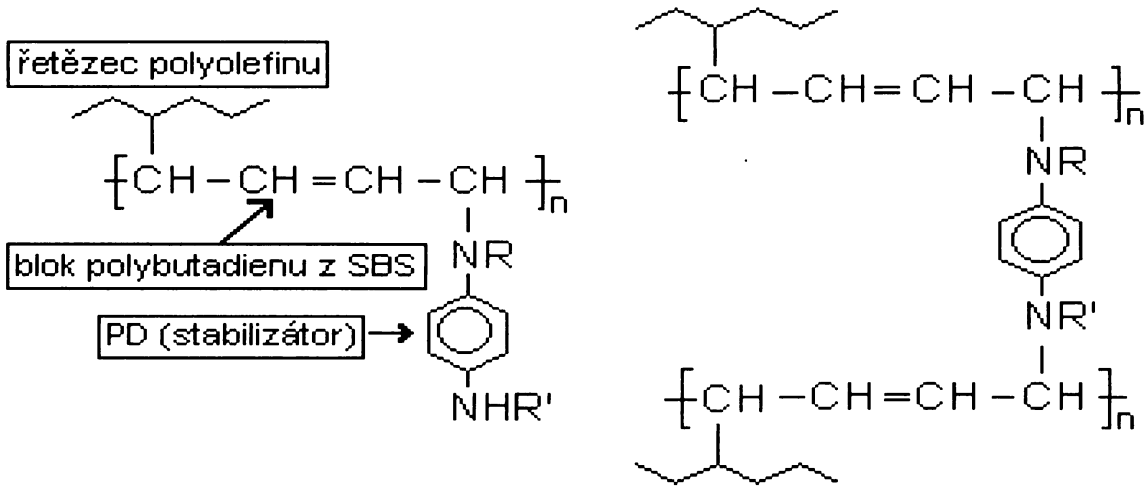
V případě polymerní složky směsi plastového odpadu z komunálního sběru, ve které jsou polymery do různého stupně znehodnoceny tepelnou a povětrnostní degradací, byly zjištěny bezkonkurenčně nejlepší mechanické vlastnosti u recyklátu ze směsi odpadních plastů kompatibilizované přídavkem ethylen-propylenového a blokového styren-butadienového kopolymeru v kombinaci se sekundárním aromatickým aminem.[12] Tento kompatibilizační postup je chráněn českým patentem č. 293 717[13]. Kompatibilizační účinnost postupu podle tohoto vynálezu je výrazně vyšší u směsí degradačně poškozených odpadních plastů, kde doposud užívané kompatibilizační postupy prakticky selhávají. Výsledný recyklát směsi odpadních plastů pak vykazuje vysokou houževnatost při udržení vyváženého komplexu ostatních užitných vlastností.[14]

Kompatibilizační účinek jednosložkových kompatilizátorů a kombinovaného systému EPM/SBS je porovnán na modelové směsi termooxidačně stárnutého LDPE s HIPS (Obr. 1), kde jako kriterium kompatibilizace byla zvolena houževnatost (rázová pevnost v tahu) výsledné směsi. Houževnatost směsi kompatibilizované kombinací EPM/SBS je zhruba o polovinu vyšší v porovnání s houževnatostí téže směsi kompatibilizované samotným SBS. Přídavkem N,N′-disubstituovaného fenylendiaminu do systémů obsahujících SBS se houževnatost směsi dále výrazně zvyšuje. Tento dosud nepopsaný efekt byl nazván „kooperativně aditivní kompatibilizací“.[14]



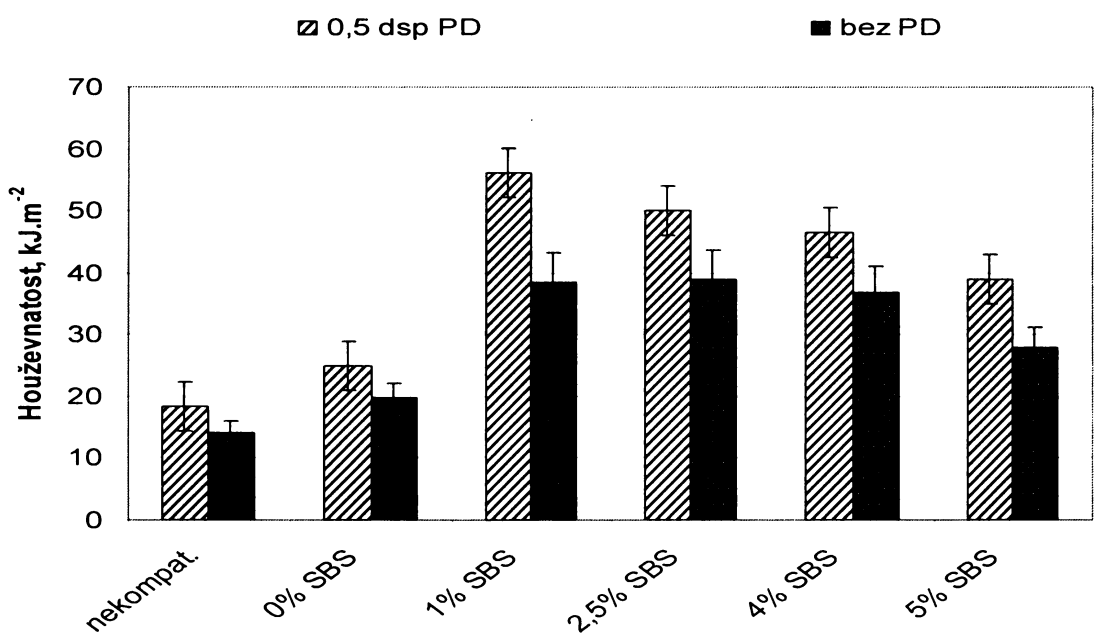
Obr. 1. Závislost rázové pevnosti v tahu směsí termooxidačně stárnutého LDPE (200 °C, 90 min) s HIPS (70/30) na složení kompatibilizačního systému a tepelné stabilizaci N,N′-disubstituovaným 1,4-fenylendiaminem (PD).

Klíčovou podmínkou účinného působení kooperativně aditivní kompatibilizace je přítomnost produktů částečné oxidace polyolefinu (alkylperoxyradikálů), jinými slovy degradační poškození materiálu.[12,14] Dochází při něm ke vzniku makroradikálů, které reagují se stopami kyslíku. Vznikající alkylperoxoradikály reagují s polymerem (polymer slouží jako donor atomu vodíku) za vzniku hydroperoxidů. Hydroperoxidy pak podléhají homolýze, při které vznikají alkoxyradikály a volně migrující hydroxyradikály. Touto součinností se vytváří oxidačně poškozené struktury, které se v polyolefinickém materiálu projevují jako strukturní nehomogenity. Při mechanickém namáhání takto poškozeného materiálu pak strukturní nehomogenity účinkují jako poruchová centra, na nichž vznikají mikrotrhliny, a následně dochází k rozpadu materiálu.[15] Avšak v případě kooperativně aditivní kompatibilizace reagují alkylperoxyradikály s N,N′-disubstituovaného fenylendiaminu za vzniku disubstituovaného benzochinondiiminu. Tato látka je schopná dále vytvářet vazby s alkylradikály na polybutadienových blocích SBS kopolymeru, čímž dochází ke vzniku kompatibilizačně účinných (větvených) struktur (viz Obr. 2).[12,14]



Obr. 2. Kompatibilizačně účinné struktury vzniklé sledem radikálových reakcí N,N´-disubstituovaného fenylendiaminu v kompatibilizované směsi.

Praktická využitelnost poznatků získaných na modelových směsích byla ověřena na směsi reálného plastového odpadu – drti ze směsi odpadních plastů z komunálního sběru po vytřídění nápojových PET lahví. Z obr. 3 je zřejmé, že vyvinutý kompatibilizační systém je průmyslově využitelný v reálných podmínkách recyklace plastových odpadů.[14]



Obr. 3. Vliv složení kompatibilizačního systému EPM/SBS a přídavku N,N´-disubstituovaného 1,4-fenylendiaminu (PD) na houževnatost směsí plastového odpadu.

4.4.2. PALIVOVÉ UHLOVODÍKY ZE SMĚSI POLYMERŮ

Růst množství komunálního plastového odpadu, který obsahuje zejména polyethylen, polypropylen, polystyren, polyamid, ethylen-propylenové kopolymery (EPC) a polyurethanoné pryže (PUR), ale i zvláště vytříděný polyvinylchlorid a polyethylentereftalát, je čím dál větším celosvětovým problémem.[16,17,18] Na druhou stranu současný ekonomický růst je nepředstavitelný bez úspory fosilních zdrojů energie jako je ropa, zemní plyn či uhlí. Tyto skutečnosti vedly k myšlence využití směsi lehkých uhlovodíků, které vznikají při chemické recyklaci z dlouhých uhlovodíkových řetězců polymerů, jako zdroj paliv a pohonných hmot.[16]

Bylo zjištěno, že množství a strukturu vznikajících kapalných a plynných produktů (těkavé látky) ovlivňuje krakovací teplota i doba štěpení polymerních řetězců a to tak, že s rostoucí teplotou a dobou štěpení roste i jejich objem. Množství a konkrétní složení produktů dále ovlivňuje složení recyklované směsi. Čím více obsahuje směs polypropylenu, jenž má díky svému rozvětvenému řetězci menší tepelnou stabilitu, tím větší objem těkavých produktů získáme. Dále bylo prokázáno, že obsah aromatických látek roste s rostoucí krakovací teplotou a množstvím PS v recyklované směsi. Růst objemu aromatických látek s teplotou je však výhodou, protože největší podíl těchto látek zůstane ve frakci s plynnými produkty a kapalné produkty jsou pak méně znečištěné. Největším problémem jsou plasty obsahující PA a PUR, při jejichž tepelném rozkladu se uvolňuje s těkavými látkami nežádoucí dusík a síra. Ze směsí polymerů by skutečně mohly vznikat pohonné hmoty a paliva, ale jejich dobrá kvalita závisí především na složení recyklované směsi plastů a recyklačních podmínkách.[16]

4.4.3. POLYPROPYLEN VE SMĚSI SE SAZEMI

Do kategorie nebezpečných odpadů se mimo jiné řadí i použité zdravotnické pomůcky vyrobené z vysoce kvalitních polymerních materiálů, mezi něž patří i polypropylen. Tento fakt, společně s problémem velkého množství toho druhu odpadu, vedl ke snaze o řešení formou výroby elektrických vodičů s tepelnými vlastnostmi vhodnými pro tvorbu vytápěcích materiálů, jenž by byly vytvořeny z recyklovaného polymerního materiálu plněného sazemi. Kromě vysoké kvality polymerních materiálů je velkou předností zdravotních pomůcek třídění a sběr odpadu přímo v nemocnicích, což by vedlo k významnému snížení ceny budoucího výrobku.[19]

Během tavení zdravotnického plastového odpadu z PP dochází ke štěpení jeho uhlovodíkových řetězců, při kterém se snižuje molekulová hmotnosti PP a uvolňují se radikály, což má za následek zvýšení krystalinity recyklátu. Ovšem čím vícestupňový proces recyklace je použit, tím méně jsou krystalky recyklátu pravidelné. Jelikož dobrá krystalinita má vliv na elektrickou vodivost recyklátu, je vhodné přidat do něho saze, které krystalinitu pozitivně ovlivňují. Vodivost směsi panenského PP byla prokázána již s 3 % přídavkem sazí, avšak v případě recyklovaného PP byla prokázána až s 8 % přídavkem sazí. K vyrovnání hodnoty elektrické vodivosti obou směsí dochází až s 30 % přídavkem sazí a bylo prokázáno, že při vložení relativně nízkého napětí (asi 30 V) na materiál vyrobený z takovéto směsi, dochází k ohřevu výrobku i jeho okolí, proto ho lze využívat k vytápění.[19]

4.4.4. SMĚS POLYPROPYLENU, POLYETHYLENU A PAPÍRU

Plastový komunální odpad obsahuje různé procento papírového odpadu, avšak recyklace této směsi je velice obtížná již s jeho 5 % podílem a s 15 % příspěvkem papírového odpadu je recyklace téměř nemožná.[20,21] Pokud je před obvyklý recyklační proces zařazena hydrolytická úprava celé směsi, dojde ke zlepšení její homogeniny, což má také za následek zlepšení mechanických vlastností recyklátu. Hydrolytická úprava totiž neovlivňuje plastovou část recyklované směsi, ale způsobuje rozpad celulózy na malé části, které ji následně vyplní. Tímto způsobem je možné recyklovat směs až se 40 % podílem papírových příměsí v plastovém odpadu. Kromě homogenity ovlivňuje mechanické vlastnosti recyklátu také složení plastového odpadu použitého k recyklaci. Čím větší množství PP recyklovaná směs obsahuje, tím větší pružnost i tvárnost recyklát získá. Pokud je v recyklované směsi 30 % příspěvek papírového odpadu, a navíc je do ní přidán kompatibilizátor EPDM, dojde ke zlepšení rázové pevnosti recyklátu a tento materiál lze použít jako náhražku dřeva.[20]

4.4.5. SMĚS POLYPROPYLENU A VYSOKOHUSTOTNÍHO POLYETHYLENU S PŘÍDAVKEM JIŽ RECYKLOVANÉHO POLYPROPYLENU

PP a PE patří do stejné skupiny polyolefinů, tudíž mají podobné hustoty a fyzikální vlastnosti, takže jejich úplné oddělení je velmi složité. Ovšem směs těchto dvou polymerů je nekompatibilní a jejich recyklát má tedy horší mechanické vlastnosti

než panenský PP a PE. Bylo však prokázáno, že pokud přidáme do směsi, konkrétně polypropylen a HDPE, přírodní oxidací narušený a následně recyklovaný PP, zlepší se jejich kompatibilita a tedy i mechanické vlastnosti recyklátu. Ještě lepší kompatibilizační vliv byl dokázán u modifikací polypropylenu vzniklých za nekontrolovaných přírodních podmínek bez přístupu kyslíku, protože nebyl narušen nepolární charakter PP, který udržuje jeho afinitu k ostatním polyolefinům, tedy i HDPE, která je hlavní podmínkou jejich kompatibility.[22]

4. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo představení nejrůznějších recyklačních postupů, které by mohly přispět k řešení problému s rostoucím množstvím plastového komunálního odpadu a nahradily by nejrozšířenější, avšak nejnevhodnější způsob jeho likvidace, tedy skládkování. V práci je popsáno několik postupů recyklace odpadních plastů z jednoho druhu polymeru, ale také z problematických polymerních směsích.

Třídění plastového komunálního odpadu je obtížná záležitost hlavně vzhledem k neznalosti či neschopnosti rozlišovat jednotlivé druhy plastů laickou veřejností. Dotřiďování na specializovaných pracovištích je finančně nákladné, což se pak nepříznivě promítne v ceně recyklovaného výrobku. Bez roztřídění podle druhu polymerů mají výrobky z recyklovaných směsí plastů kvůli nekompatibilnosti většiny polymerů mnohem horší vlastnosti než původní výrobky a tak ztrácejí konkurenceschopnost na trhu s výrobky z panenských polymerů. Ze směsi plastů, bez předchozího třídění, lze však s využitím moderních postupů už také vytvořit recykláty s vlastnostmi srovnatelnými s výrobky z panenských plastů.

Problém plastového komunálního odpadu je laickou veřejností nepříliš vnímán, ovšem je to problém, který se týká nás všech. Důvodem představení různých způsobů recyklace plastů je snaha o upozornění na tento nemalý problém naší společnosti a připomenutí, že po použití správných technologií může být vyřešen se ziskem nového surovinového zdroje.

SEZNAM LITERATURY

1. Vejnar, P.; Buřtová, H.; Laurinová, R.; Mlnaříková, J.; Spáčil, R.: Odpady. V: *Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2005* (ed. Jandová, V.) ČSÚ a MŽP, Praha 2005
2. Vohlídal, J.: *Makromolekulární chemie.* Karolinum, Praha 1995
3. Ducháček,V.: *Základní pojmy z chemie a technologie polymerů, jejich mezinárodní zkratky a obchodní názvy.* VŠCHT, Praha 1996
4. Ducháček,V.: *Polymery; Výroba, vlastnosti, zpracování, použití.* VŠCHT, Praha 1995
5. Perlson, B. D.; Schababerle, C. C.: Polyolefins. V: *Plastics Recycling* (ed. Ehrig, R.J.) Hanser, Mnichov 1992
6. Abušinov, A. : *Odpady.* **11**, 21 (2002)
7. Utracki, L. A.: *Polymer Alloys and Blends.* Hanser, Mnichov 1989
8. Bonner, J. G.; Hope, P. S.: Compatibilisation and reactive blending. V: *Polymer Blends and Alloys* (Ed. Folkes, M. J. and Hope, P. S.) Blackie Academic&Professional, Glasgow 1993
9. Kruliš, Z.: *Informační zpravodaj EKO VIS MŽP.* **2**, 5 (2003)
10. Kruliš, Z.; Horák, Z.: *Plasty a kaučuk.* **36**, 164 (1999)
11. ČR Pat. 290 957. Kruliš, Z.; Horák, Z.; Fortelný, I.; Michálková, D.: *Kompatibilizátor směsí polyolefinů s polystyrenem.* 17.9.2002
12. Pospíšil, J.; Fortelný, I.; Michálková, D.; Kruliš, Z.; Šlouf, M.: *Polym. Degrad. Stab.* **90,** 244 (2005)
13. ČR Pat. 293 717. Kruliš, Z.; Michálková, D.; Fortelný, I.; Horák, Z.: *Způsob recyklace směsí odpadních plastů na termoplastický houževnatý materiál.* 12.5.2004
14. Starý, Z.; Kruliš, Z.; Beneš, H.: Využití kompatibilizace při recyklaci směsného plasového odpadu. V: *Odborný seminář Polymery a životní prostředí.*, Litomyšl, 2. – 3. 11. 2005
15. Pospíšil, J.; Horák, Z.; Kruliš, Z.; Nešpůrek, S.; Kuroda, S.: *Polym.Degrad.Stab.* **65**, 405 (1999)
16. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deák, G.; Jóver, B.: *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 357 (2004)

17. Clark, J.H.: *Feedstock recycling of plastic wastes.* RSC, Cambridge 1999
18. Satorius, I.: *Development of Plastics Manufacturing Industry in Europe.* ICS--UNIDO Conference, Itálie 2002
19. Hernández-Sánchez, F.; Herrera-Franco, P. J.: *Polym. Bull.* **45**, 509 (2001)
20. Mehrabzadeh, M.; Farahmand, F.: *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 2573 (2001)
21. Klason, C.; Kubat, J.; Skou, H. R.: *Chemical Technology.* Toronto 1993
22. Bonelli, C.M.C.; Martins, A. F.; Mano, E.B.; Beatty, CH. L.: *J .Appl. Polym. Sci.* **80**,1305 (2001)