

Nové trendy v druhotnom využití plastov

V. Khunová: *New Trends in Plastics Reuse. Život. Prostr., Vol. 29, No. 6, 300–302, 1995.*

Plastics reuse is becoming an important demand to the growing waste problem and is the most desirable solution of plastic waste disposal. This article reviews a new approach to the recycling of plastics. There are several forms of manufacturing processes that have been developed recently specifically for processing commingled waste plastics, i. e. physico-mechanical processes able to produce a refined polyolefin feedstock which is compatible with conventional processing systems, plastic separation technologies, chemical processes for separation the mixed plastic by homopolymer, compatibilisation, reactive extrusion. New depolymerisation chemical and thermal methods, i. e. pyrolysis, dry distillation, super heated steam, molten metal heat transfer media appear to be a promising technology for monomer and energy recovery.

V súčasnosti zaznamenávame kvalitatívny posun v riešení komplexu otázok súvisiacich s druhotným využitím plastov. Výsledky ekologických bilancí jednoznačne potvrdili, že používanie plastových obalov je v súlade so všeobecnými požiadavkami na zníženie množstva tuhého odpadu, pretože náhradou plastových obalov alternatívnymi by sa hmotnosť zvýšila o 400 %, objem o 250 % a celkové zvýšenie nákladov by predstavovalo viac ako 200 %. Výsledky týchto bilancí, ako aj zvyšujúci sa tlak legislatívnych opatrení iniciovali na prelome rokov 1991–1992 vznik mnohých výskumných pracovísk zameraných na hľadanie nových možností využitia plastového odpadu. Výsledky týchto aktivít sú jednoznačné: zatiaľ čo r. 1992 predstavoval objem recyklovaných plastov iba niekoľko percent, už r. 1993 dosiahol vo vyspelých štátoch takmer 20 % (Dennison, Lovell, 1994). V dôsledku prijatia zákonov o povinnej recyklácii a významného zvýšenia cien polymérového odpadu predstavoval r. 1994 objem recyklovaných plastových obalov v niektorých štátoch USA a EÚ až 40 %. V roku 1995 by mal v Nemecku, krajine s najvyšším podielom na recyklácii plastov v Európe, dosiahnuť až 64 %.

Najnovšie trendy naznačujú, že recyklácia plastov sa postupne stáva významným priemyselným odvetvím. Nové technologické postupy predstavujú, na rozdiel od minulosti, keď sa polymérny odpad väčšinou zhromažďoval na skládkach, efektívne a ekologicky prijateľné použitie tejto ekonomicky výhodnej suroviny.

Klasifikácia recyklácie

Leidner (1981) rozdeľuje recykláciu polymérov do štyroch základných skupín:

- **Primárna recyklácia** – zaoberá sa opakovaným spracovaním tzv. čistého polymérového odpadu, t. j. odpadu, ktorý vzniká priamo pri spracovaní. Vzhľadom na to, že ide o nekontaminovaný homogénny materiál, jeho primiešanie k primárnemu polyméru spravidla nezhoršuje aplikčné vlastnosti. V dôsledku termického namáhania, ktoré nastáva pri opakovanom spracovaní, môže však nastať pokles molekulových hmotností. Výskum sa preto sústreďuje predovšetkým na otázky restabilizácie. Tento typ recyklácie je najviac rozšírený vo výrobných zariadeniach, predstavuje však len nepatrný podiel z celkového množstva odpadových plastov.

- **Sekundárna recyklácia** – predstavuje opakované spracovanie znečisteného heterogénneho, tzv. užívateľského, polymérneho odpadu, ktorého vlastnosti môžu byť veľmi rozdielne a závisia od mnohých faktorov. Tento typ recyklácie je v súčasnosti predmetom najväčšieho záujmu a jeho výskum sa ubera dvoma smermi.

– V prvom prípade sa pozornosť sústreďuje na vývoj nových triediacich a čistiacich technológií. Výsledným produktom recyklácie je potom vysokokvalitný materiál, tzv. regranulát, ktorý má vlastnosti veľmi blízke primárnemu polyméru.

– V druhom prípade sa spracúva priamo zmesný polymérový odpad, ktorý sa používa na menej náročné aplikácie. Problémy vznikajú najmä v dôsledku rozdielných spracovateľských režimov, kedy môže nastať deštrukcia zložiek, ktoré majú nižšie spracovateľské teploty. Aj v tejto oblasti sa však dosiahol v poslednom období výrazný pokrok. Využitie nových typov spojovacích prostriedkov, resp. nových spracovateľských technológií (reaktívneho spracovania), umožňuje bez významnejších finančných nákladov pripraviť z nemiešateľných polymérových zmesí kvalitný materiál, ktorého vlastnosti predurčujú širokú škálu aplikačných možností.

- **Terciálna recyklácia** – do tejto skupiny spadajú viaceré chemické a termické depolymerizačné technologické postupy, ktorými možno pripraviť rôzne nízkomolekulové produkty, resp. základné uhľovodíkové frakcie použiteľné na výrobu nových polymérov.

- **Kvartérna recyklácia** – predstavuje energetické zhodnotenie plastového odpadu spaľovaním. Na rozdiel od minulosti sa pri použití nových technologických postupov netvorí škodlivé splodiny. Získaná energia je na úrovni energetickej výhrevnosti fosílnych palív. V dôsledku neustále sa zvyšujúceho počtu opotrebovaných pneumatík (len v USA sa r. 1994 vyradilo ca 250 mil. ks), zdokonaľovania technológie spaľovania, ako aj obmedzených možností ďalšieho využitia opotrebovaných pneumatík, je podľa najnovších ekonomických a ekologických prognóz spaľovanie pre tento druh polymérneho odpadu najvhodnejšie.

Rozdelenie spôsobov recyklácie do štyroch základných skupín uvádza aj ASTM D-5033 90 (Ehring, Curry, 1992; La Mantia, 1994). Pri výbere optimálneho postupu však treba zväžiť výsledky komplexnej analýzy materiálovej (zloženie, životnosť, pôvod, obsah nečistôt, stupeň degradácie) i ekonomickej (náklady na odvoz, čistenie, triedenie).

Triedenie a kompatibilizácia zmesného polymérového odpadu

Triedenie polymérového odpadu stále predstavuje najväčšiu ekonomickú aj technologickú prekážku pri recyklácii polymérov. Z tab. 1 je zrejmé, že viac ako 95 % plastového odpadu predstavuje polyetylén (LDPE, HDPE), polypropylén (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyrén (PS) a polyetyléntereftalát (PET). V záujme zlepšenia kvality vstupnej suroviny, ako aj zjednodušenia identifikácie a triedenia plastového odpadu pre obyvateľstvo, bol navrhnutý špeciálny kódovací systém (ISO 1043-1), ktorý je už zavedený v USA a v súčasnosti sa zavádza aj v Európe. Číslo, uvedené v trojuholníku, zodpovedá príslušnému typu polyméru (tab. 1).

Ručné triedenie polymérového odpadu je v dnešných podmienkach neefektívne, a preto sa zavádzajú rôzne typy detektorov, rozpúšťadiel (metylchloroform, tetrahydrofu-

Tab. 1. Analýza zloženia polymérového odpadu v západnej Európe r. 1994

Polymér	Recyklácia [%]	Číselný kód
Polyetyléntereftalát	2	1
Lineárny polyetylén	59	2
Polyvinylchlorid	5	3
Rozvetvený polyetylén	17	4
Polypropylén	9	5
Polystyrén	6	6
Ostatné	2*	7

Rozdiel v zložení polymérového odpadu v jednotlivých krajinách ES nepresahuje 5 %

rán, xylén), fluorescenčných fotobuniek, elektromagnetických separátov, prípadne usadzovacích nádrží (Monks, 1990; Riley, 1990).

Jedným z perspektívnych spôsobov separácie heterogénneho polymérneho odpadu je tzv. *selektívne rozpúšťanie*. Princípom tohto procesu je rozpúšťanie nemiešateľných polymérov v spoločnom rozpúšťadle pri rôznych teplotách a potom rýchle odparenie. Tento spôsob triedenia sa osvedčil pre viaceré typy polymérov (tab. 2), ako aj pre silne znečistené a zápachajúce obaly z ľahčeného polystyrénu. Laboratórne pokusy naznačujú, že táto technológia je vhodná aj na odstraňovanie nánosov z PET fólií a pokovovaných plastov (Wogrolly, 1994).

Tab. 2. Selektívne rozpúšťanie polymérneho odpadu xylénom

Frakcia	Polymér	Teplota [°C]	Výťažok [%]
1	PS	25	≥ 99
2	LDPE	75	≥ 99
3	HDPE	105	≥ 99
4	PP	118	≥ 99
5	PVC	138	≥ 99
6	PET	142	≥ 99

Zaujímavé výsledky sa dosiahli aj použitím infračervenej, hmotnostnej a atómovej absorpčnej spektroskopie. *Infračervená spektroskopia* v blízkej infračervenej oblasti (NIR) dokáže s komplexným softwarom porovnávať enormné množstvo informácií na referenčnej báze. Na rozdiel od náročného riešenia zvyšovaním výkonu počítačov je táto metóda účinnejšia, pre priemyselné využitie však treba zvýšiť rýchlosť merania, vyhodnocovania, ako aj intenzitu svetla.

V dôsledku vysokých nákladov na triedenie a čistenie heterogénneho polymérneho odpadu sa venuje zvýšená pozornosť hľadaniu nových, technologicky nenáročných

spôsobov zabráňujúcich rozvrstvovaniu polymérových zmesí. Jedným z možných riešení sa ukazuje použitie spojovacích prostriedkov, tzv. kompatibilizátorov, ktoré zvyšujú miešateľnosť vzájomne neznášateľných polymérnych zmesí. Ako kompatibilizátory sa používajú rôzne typy blokových a očkovaných kopolymérov. Spravidla sú to kopolyméry polyelefínov s kyselinou akrylovou, metakrylovou alebo maleinanhydridom. Nové typy kompatibilizátorov na báze styrenových kopolymérov vyrábajú firmy DSM, Arco, Enimont, Shell, Petrofina a Asahi.

Beatty (1993) navrhol spôsob tzv. *reaktívneho spracovania* heterogénneho polymérového odpadu, pri ktorom sa monomér chemicky naviaže na polymér pri spracovaní. Uvádza, že kompatibilizáciu zmesí PE, PP, PVC a PS možno realizovať priamo vo vytlačovacom zariadení, kde pridaný monomér reaguje s jednotlivými polymérmi. Vytvorený kopolymér pôsobí ako kompatibilizátor, čo sa v konečnom dôsledku prejaví na výraznom zlepšení mechanických vlastností.

Nové typy chemickej a termickej recyklácie

Najnovšia odborná literatúra uvádza niekoľko zaujímavých chemických a termických postupov recyklácie, ktoré sa vyskúšali v poloprevádzkových podmienkach a v súčasnosti sa zavádzajú do praxe.

- *Teplný rozklad.* Rozklad pri teplotách 350–550 °C sa osvedčil v prípade polytetrafluóretylénu, polymetylmetakrylátu a polystyrénu (95–100 % výťažok). Na vyvolanie depolymerizácie sa používa prehriata para, roztavené kovy alebo taveniny kovových solí. Táto metóda je však problematická pre také typy polymérov, pri ktorých tepelná deštrukcia nastupuje pri vyšších teplotách ako radikálové reakcie. Problémom je tiež prenos tepla. Metanolýzu možno použiť aj na degradáciu PET fliaš. Výsledný produkt (etylénglykol, dimetyltereftalát) je vhodný na prípravu nového PET.

Spoločnosť British Petroleum Company vyvinula nový postup, ktorým možno z plastových odpadov vyrobiť olej vhodný na výrobu etylénu a propylénu. Základ tejto prevratnej technológie tvorí reaktor s fluidným pieskovým ložiskom, kde sa pri teplote 400–600 °C rozdrvený plastový odpad pyrolyzuje na olej podobný ťažkému benzínu, pričom väčšina pevných nečistôt zostáva zachytená v piesku. Pri tomto postupe sa získa rovnaké množstvo etylénu a propylénu ako pri krakovaní nafty a výťažnosť procesu je až 80 %. Zvyšný odpad zhorí, čím sa získa energia potrebná na čistenie a drvenie.

- *Chemická deštrukcia.* Firma BASF pripravuje chemickú recykláciu netriedeného plastového odpadu s kapacitou 300 000 t ročne. Pri navrhovanom spôsobe sa predpokladá až 80 % zníženie nákladov, pretože odpad sa nemusí

čistiť ani triediť. V prvom stupni sa upravený odpad roztaví a zbaví halogénov (chlorovodík sa absorbuje). Plynné organické látky sa skvapaľnia a využijú na prípravu náhradných surovín. V ďalšom štádiu sa skvapaľnené odpady rozdestilujú. Destiláty (naftové, olefinové, aromatické) sa ďalej využívajú vo výrobe.

- *Spaľovanie.* Ukazuje sa, že spaľovanie opotrebovaných pneumatík v cementárňach, ktoré sa už bežne používa v USA, je vzhľadom na enormné množstvá odpadu v automobilovom priemysle najvýhodnejšie. Spaľovaním plastového odpadu iba v Európe možno každoročne ušetriť až 14 mil. t ropy. Všetky ostatné spôsoby recyklácie pneumatík sú podstatne nákladnejšie.

V Kalifornii, štáte s najprísnejšími legislatívnymi opatreniami týkajúcimi sa prípustného množstva toxických látok v ovzduší, r. 1994 začala pracovať nová prevádzka na spaľovanie opotrebovaných pneumatík. Zasluchou najmodernejšieho technologického vybavenia je výsledkom spaľovacieho procesu iba čistý popol a energia. V tejto oblasti Európa stále ešte zaostáva. Len v Nemecku sa napríklad každoročne hromadí až 600 000 t opotrebovaných pneumatík bez akéhokoľvek ďalšieho využitia.

* * *

Široká škála nových možností recyklácie, ako aj zavádzanie účinných legislatívnych opatrení zaväzujúcich výrobcov hospodárne nakladať s polymérom odpadom, predurčuje omnoho väčšie využitie tejto ekonomicky významnej suroviny v národnom hospodárstve. Napriek tomu, že niektoré uvádzané recyklácie sú zatiaľ vyskúšané iba v poloprevádzkových podmienkach, je reálny predpoklad, že v blízkej budúcnosti sa zavedú do technologickej praxe.

Literatúra

- Annual Report Recycling Markets Advisory Committee, Florida Department of Commerce, 1994.
- Beatty, C. L., 1993: In Proceedings of Conference: New Developments in Plastic Recycling.
- Dennison, M. T., Lovell, J. S., 1994: Future of Plastics Recycling in Europe. Macplas International, p. 32–34.
- Ehring, R. J., Curry, M. J., 1992: Plastics Recycling, 6, München.
- La Mantia, F. P., 1994: Techniques and Problems in Plastic Recycling. Macplas International, p. 53–57.
- Leidner, J. C., 1981: Polymer Waste. M. Dekker, New York.
- Monks, R., 1990: Plast. Technol., 36, 5, p. 31.
- Riley, M. W., 1990: Plast. Technol., 36, 2, p. 13; 36, 4, p. 125.
- Wogrolly, E., 1994: Polymery a ekologie. Edice Makro, 10 pp.