

Recyklace pěnových materiálů

Barbora Šafaříková

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Barbora ŠAFARÍKOVÁ**
Osobní číslo: **T07508**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Recyklace pěnových materiálů**

Zásady pro vypracování:

1. Recyklace obecně.
2. Přehled dostupných technik recyklace pěn.
3. Recyklace PUR pěn (současný stav).
4. Návrh nových možností recyklace PUR pěn.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Aguado, Jose; Serrano, David P. Feedstock Recycling of Plastic Wastes. Cambridge: 1999 Royal Society of Chemistry, ISBN: 978-0-85404-531-0, Electronic ISBN: 978-1-59124-904-7, 206 p. 2. Landrock, A. H. Handbook of Plastic Foams. Dover: 1995, William Andrew Publishing/Noyes, ISBN: 978-0-8155-1357-5, Electronic ISBN: 978-0-8155-1765-8, 488 p. 3. Klempner, Daniel; Sendijarevic, Vahid. Handbook of polymeric foams nad foam technology. Munchen: 2004, Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-21831-9, 584 p.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Alena Kalendová, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ŠAFÁŘIKOVA BARBORA

Obor: CHTM

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 30.5.2011

Šafářikova

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá problémem recyklace pěnových materiálů, především recyklací pěn na bázi polyuretanů. Práce seznamuje s pojmy týkajícími se obecné recyklace a s problematikou třídění odpadů. Dále se zabývá rozdělením pěnových materiálů a možnostmi jejich recyklace. Jako další problém je zde popsán proces recyklace polyuretanových pěn. V závěru práce jsou představeny nové způsoby recyklace pěn na bázi polyuretanu.

Klíčová slova: Polyuretan, PUR pěna, recyklace, recyklace pěn.

ABSTRACT

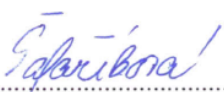
This bachelor work addresses the issue of recycling of foam materials, primarily recycling polyurethane foam. The work tries to explain the general concepts related to recycling and problem-sorting of waste. Next, it deals with dividing of foam materials and their recycling. Further recycling process of polyurethane foams is described there. Finally, new ways of recycling polyurethane foams are introduced.

Keywords: Polyurethane, PUR foam, recycling, foam recycling.

Na tomto místě bych chtěla poděkovat především paní Ing. Aleně Kalendové za vedení a milý přístup. Také bych chtěla vyjádřit své poděkování mé mamince a příteli za pomoc při překladu odborných článků.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně 30.5.2011



.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 RECYKLACE OBECNĚ.....	11
1.1 TŘÍDĚNÍ ODPADŮ.....	12
1.1.1 Kontejnery na papír.....	12
1.1.2 Kontejnery na plasty.....	13
1.1.3 Kontejnery na sklo.....	13
1.1.4 Kontejnery na nápojové kartony.....	13
1.2 ZNAČENÍ VÝROBKŮ PRO POTŘEBY SEPARACE A RECYKLACE.....	14
2 PŘEHLED DOSTUPNÝCH TECHNIK RECYKLACE PĚN.....	17
2.1 PĚNOVÉ MATERIÁLY – ZÁKLADNÍ POJMY.....	17
2.1.1 Pěny na bázi reaktoplasů.....	18
2.1.2 Pěny na bázi termoplastů.....	20
2.2 MOŽNOSTI RECYKLACE.....	20
2.2.1 Energetická - spalování.....	20
2.2.2 Surovinová recyklace.....	21
2.2.3 Chemická recyklace.....	21
2.2.4 Materiálová recyklace.....	21
3 RECYKLACE POLYURETANOVÝCH PĚN (SOUČASNÝ STAV).....	22
3.1 CHARAKTERIZACE PUR.....	22
3.2 MOŽNOSTI RECYKLACE PUR.....	24
3.3 MECHANICKÁ RECYKLACE.....	24
3.3.1 Přebroušení.....	24
3.3.1.1 Dvouválcový mlecí proces.....	25
3.3.1.2 Přesné řezání nožem.....	26
3.3.1.3 Peletový mlýn.....	26
3.3.2 Recyklace lepením s přidáním pojiva.....	26
3.4 CHEMICKÁ RECYKLACE.....	27
3.4.1 Hydrolýza.....	27
3.4.2 Hydrolýza PUR přehřátou párou.....	27
3.4.3 Glykolýza.....	30
3.4.4 Alkoholýza.....	32
3.5 TEPELNĚ-CHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ.....	33
3.4.4 Pyrolýza.....	33
3.4.5 Zplyňování.....	33
3.4.6 Hydrogenace.....	34
3.5 ENERGETICKÉ VYUŽITÍ.....	34
3.5.1 Spalování komunálního odpadu.....	34
4 NÁVRH NOVÝCH MOŽNOSTÍ RECYKLACE PUR PĚN.....	35

4.1	CHEMICKÁ DEGRADACE PRUŽNÉ POLYURETANOVÉ PĚNY POMOCÍ TRIETHYL FOSFÁTU	35
4.2	NÍZKOENERGETICKÝ ZPŮSOB RECYKLACE POLYURETANOVÉHO ODPADU	42
	ZÁVĚR	46
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	47
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	50
	SEZNAM OBRÁZKŮ	52
	SEZNAM TABULEK.....	54

ÚVOD

V současné době se využívají polymerní materiály v mnoha průmyslových odvětvích a vzniká tak mnoho rozmanitých výrobků. Již při výrobě vzniká odpad. Současně dané výrobky mají určitou životnost. Po skončení jejich životnosti je nutné vznikající odpad znovu zpracovat nebo zlikvidovat, jinak za chvíli budeme chodit mezi odpadky. V současnosti má obyvatelstvo téměř 100% možnost třídít běžný odpad z domácnosti. Obecně se tedy odpad vytřídí a putuje dál ke zpracování. Buď dojde k jeho energetickému využití – spalování, nebo k recyklaci vedoucí k opětovnému získání suroviny vhodné pro další průmyslové zpracování. Příkladem druhého způsobu recyklace může být recyklace polyuretanových odpadů. Jedná se o chemický proces, při kterém se určitým typem reakce, glykolýzou, zpět získávají polyololy, které jsou znovu použity při výrobě nových PUR pěn. Z takto získaných polyolů ovšem nevznikají pěny ze 100% recyklovaných polyolů, ale recyklací získané polyoly se přidávají v určitém poměru k tzv. panenským polyolům.

Recyklace obecně je tedy výhodná jak z hlediska ekonomického, tak z hlediska ekologického. Zpětným získáváním výchozích produktů se šetří přírodní zdroje. Je ovšem i možnost, již používané metody recyklace zlepšovat, např. úspora energie a času potřebných pro danou recyklaci, nebo vyvinout úplně nové způsoby recyklace.

Cílem, této práce je seznámit se s možnostmi třídění odpadů, se současnými možnostmi recyklace pěnových materiálů a novými poznatky, které recyklaci zlepší, např. úspora energie a času potřebného pro danou reakci.

1 RECYKLACE OBECNĚ

Název pochází z anglického slova „recycling“, což znamená v překladu recirkulace, vrácení zpět do procesu. [1] Ve své podstatě recyklace znamená znovu využití různého odpadního materiálu, který je opětovně zpracován na určitý výrobek nebo polotovár. Díky recyklaci je v dnešní době možnost zpracování odpadů, která šetří přírodní zdroje a zároveň působí jako částečné zmírnění zátěže pro životní prostředí. Recyklace je tedy posuzována jak z hlediska ekologického, tak z hlediska ekonomického. [1,2]



Obrázek 1.: Paleta vyrobená z recyklovaného materiálu [3]

Historicky se vývoj recyklace a třídění odpadů datuje již do 80. let minulého století. V této době byla možnost třídít a recyklovat sklo. Ovšem v posledních 15-ti letech se jako obalový materiál značně rozšířily polymery. Buď přímo nahradily do té doby používané sklo a papír, nebo jsou využívány v kombinaci s jinými materiály. Díky tomuto vývoji vyvstala otázka: „Kam s použitými plastovými obaly?“. Proto už na počátku 90. let začaly vznikat firmy zabývající se zpracováním plastového odpadu. [2]

Recyklaci lze dělit na tzv. přímou, kdy jde vlastně o znovuvyužití věci bez další úpravy (např. použití automobilových součástek z vrakoviště bez jejich další úpravy) a nepřímou, kdy je nutné odpadový materiál nějakým způsobem znovu zpracovávat. Energie potřebná pro znovuzpracování recyklované věci je pak nazývána šedou energií. [4] Šedou energii lze také charakterizovat tak, že je to vlastně energie spotřebovaná při výrobě recyklátů. Do šedé energie je započítávána nejen lidská práce (v přesném pojetí), ale příkon motorů drti-

čů a jiných. Recyklátem se rozumí výrobek, který je vyroben z recyklovaného materiálu. [4]

1.1 Třídění odpadů

Denně každý z nás prochází kolem barevných kontejnerů pro tříděný odpad. Spousta obyvatel si již zvykla třídít domovní odpad, ať už to dělají automaticky, nebo jen příležitostně. Povětšinou se třídí plastový odpad, sklo, papír a zbytek jde do komunálního odpadu. Na jednotlivé druhy odpadů jsou vyčleněny dle barvy dané kontejnery, např. pro sklo je určen kontejner bílý, kdežto plasty se třídí do kontejnerů žluté barvy. Na Obrázku 2. jsou zobrazeny všechny kontejnery na tříděný odpad, které je možno vidět v České republice.



Obrázek 2: Ilustrační foto s kontejnery na tříděný odpad: žlutý – plasty a nápojové kartony, modrý – papír, zelený – barevné sklo, bílý – bílé sklo, oranžový – nápojové kartony [5]

1.1.1 Kontejnery na papír

Jsou označeny modrou barvou, většinou i popiskem „papír“. Z papírového materiálu určeného k recyklaci to jsou kartony, noviny, kancelářský papír a lepenka. Tyto materiály jsou nejvíce žádány pro svoji případnou recyklaci. Méně žádané jsou potom časopisy a ostatní materiály s povrchovou úpravou. Poslední skupinu tvoří směsné papíry, zejména letáky. [6,7]

Nesmí se do nich ovšem házet papíry znečištěné, brusné papíry, pauzovací papíry, uhlové a voskové papíry, dále papíry s tuhou povrchovou úpravou a papíry zdobené kovovými či jinými potisky. [6,7]

1.1.2 Kontejnery na plasty

Jsou označeny žlutou barvou. Do těchto kontejnerů putují především tzv. PET láhve, o které je v oblasti recyklace největší zájem. Další možné recyklovatelné materiály jsou polyetylén, polypropylen a polystyren. [6,7]

Do žlutých kontejnerů nejsou určeny výrobky z PVC, pěnové plasty jako např. molitan, bakelit a znečištěné plastové obaly např. od olejů nebo takové, které obsahovaly chemické látky. [6,7]

1.1.3 Kontejnery na sklo

Barvou označující kontejnery na skleněný odpad je bílá nebo zelená. Kontejnery bílé jsou určeny pro bílé sklo a zelené na barevné sklo.[6,7] Do těchto kontejnerů můžeme vyházovat nejenom lahve, ale i tabulové sklo.

Nesmí se vkládat sklo znečištěné, automobilová skla a skla mísená s jiným materiálem, dále zrcadla, keramika a porcelán. [6,7]

1.1.4 Kontejnery na nápojové kartony

Jsou to kontejnery nebo koše označené oranžovou nálepkou (Obrázek 3.). Mezi kontejnery na tříděný odpad mají oranžovou barvu. Občas se setkáváme s možností, vyházovat nápojové kartony do kontejnerů společně s plasty. Ovšem pouze tehdy, pokud je na kontejneru určeném pro plast přidána i nálepka pro nápojové kartony, jak ukazuje Obrázek 4. [7]



Obrázek 3.: Nálepka označující kontejnery na nápojové kartony [8]




Obrázek 4.: Kontejner na plasty a nápojové kartony [8]

1.2 Značení výrobků pro potřeby separace a recyklace

Vezmeme-li do ruky jakýkoli výrobek, nemusí se jednat pouze o plastový, najdeme na něm minimálně jednu značku, která nějak souvisí s recyklací. [9] Přehled používaných značek je uveden v Tabulce 1 a 2.

Tabulka 1.: Značky na obalech výrobků [9]

	<p>Tato značka znamená, že výrobek je vyroben z recyklovatelného materiálu. Každý materiál má své číselné označení. Někdy může být pod trojúhelníčkem i typ materiálu, jak vidíme na obrázku – tato značka se tedy nachází na PET lahvích. Tato značka je povinná ze zákona o odpadech (477/2001 Sb.)!</p>
	<p>Tento trojúhelník značí, že daný výrobek je vyroben s obsahem recyklovaného materiálu.</p>
	<p>Nachází-li se na obalu tato značka, znamená to, že výrobce obalů za něj zaplatil do národního systému za zpětný odběr obalu.</p>
	<p>Označení jak nakládat s odpadem. Můžeme jej vyhodit do komunálního odpadu.</p>
	<p>Výrobek nesoucí tuto značku nesmí být vyhozen do komunálního odpadu. Např. elektronika – kalkulačka.</p>

Tabulka 2.: Grafické značení plastových výrobků [10]

 <p>1 PET</p>	Polyethyltereftalát - patří do kontejneru na plasty, nebo do kontejneru určeného pouze na PET láhve.
 <p>2 HDPE</p>	Vysokohustotní (lineární) polyetylen - patří do kontejneru na plasty.
 <p>4 LDPE</p>	Nízkohustotní (rozvětvený) polyethylen - patří do kontejnerů na plasty.
 <p>5 PP</p>	Polypropylen – patří do kontejnerů na plasty.
 <p>6 PS</p>	Polystyren - patří do kontejnerů na plasty.
 <p>3 PVC</p>	Polyvinylchlorid - nepatří do tříděného odpadu, k jeho likvidaci je nutno ho odvést do sběrného dvora.

2 PŘEHLED DOSTUPNÝCH TECHNIK RECYKLACE PĚN

2.1 Pěnové materiály – základní pojmy

Lehčené plasty se obecně skládají ze dvou fází: tuhé fáze (pevného polymeru) a plynné fáze. [11] Plynná fáze vzniká chemickou nebo fyzikální cestou, např. teplem rozkladem chemického nadouvadla, mechanickým šleháním plynu do polymeru či vypařováním kapaliny s nízkým bodem varu. [11]

Pěny jsou pružné nebo tuhé, v závislosti na teplotě skelného přechodu. A to tehdy, je-li teplota skelného přechodu nižší, nebo vyšší, jak teplota okolí, respektive pokojová teplota. Polymerové pěny mohou být vyráběny s různou hustotou, v rozmezí $1,6 \text{ kg/m}^3$ až 960 kg/m^3 [11]. Mechanické vlastnosti jsou přímo úměrné hustotě. Vysokou hustotu vyžadují při použití nosné aplikace, kdežto pěny s nízkou hustotou se používají na tepelnou izolaci.

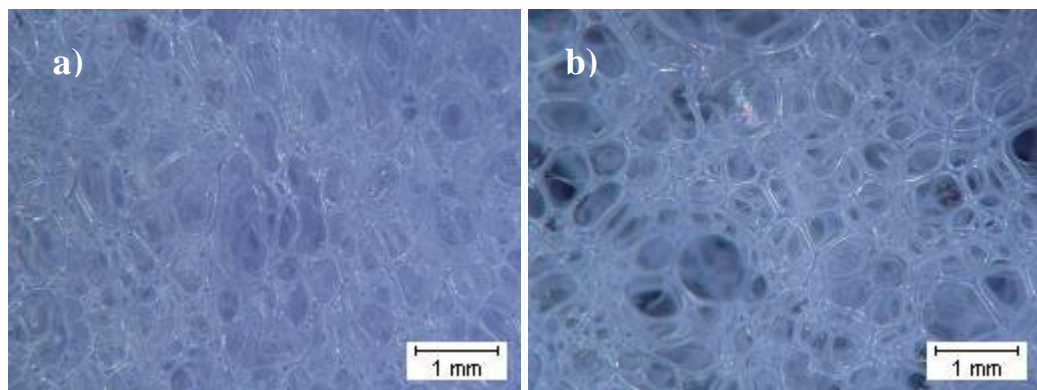
Rozdělení pěn

Obecně se pěny dělí na:

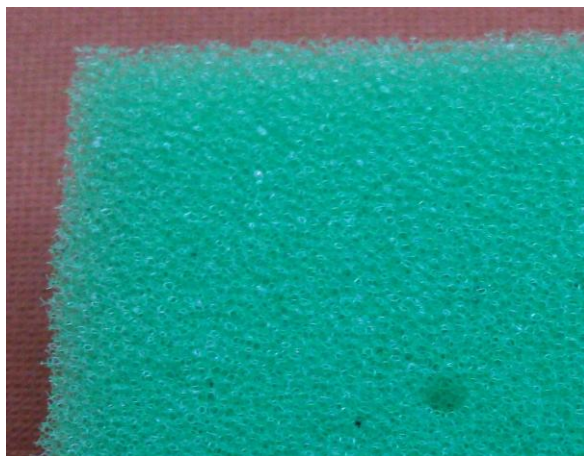
- Pěny na bázi reaktoplastů
- Pěny na bázi termoplastů [11]

Rozdělení pěn podle struktury pórů:

- Mechové – mají uzavřenou strukturu buněk (např. pěnový PE Mirelon), Obrázek 5a.
- Houbové – mají otevřenou strukturu buněk (např. PUR Molitan), Obrázek 5b.
- Integrální (strukturní) – mají otevřenou strukturu buněk v jádru výrobku, ale na povrchu je nelehčená struktura, která je součástí výrobku. [11]



Obrázek 5.: Struktura pěn: vlevo struktura uzavřená; vpravo struktura otevřená. [12]



Obrázek 6.: Příklad použití pěn s otevřenou strukturou – houba na nádobí.

2.1.1 Pěny na bázi reaktoplasů

Jsou definovány jako pěny bez termoplastických vlastností. Většina reaktoplastických pěn se vyrábí současně za vzniku polymeru a vývinu plynu. Tento princip výroby je znázorněn na Obrázku 7. [11]



Obrázek 7.: Schéma výroby pěn na bázi reaktoplastů [11]

Na trhu s reaktoplasty mají největší podíl především polyuretanové pěny, pěny na bázi elastomerů a polyizokyanurátu. V poslední době se rychle rozmáhají polymočovinové a fenolické pěny, naproti tomu v USA z trhu zmizely močovino-formaldehydové pěny. [11]



Obrázek 8.: Dekorace do květináče vyrobená z pěnové pryže [12]

V dnešní době se tyto materiály využívají nejen v průmyslu (těsnění, čalounění automobilů apod.), ale i při kreativní výrobě např. bytových dekorací, šperků, hraček či razítek. Mechová pryž, jinak nazývaná „moosgummi“ (Obrázek 8.), se dá koupit ve velké škále barev v hobby obchodech a obchodech pro kreativní tvorbu.

2.1.2 Pěny na bázi termoplastů

Jsou to materiály s termoplastickými vlastnostmi. [11] Pěny na bázi termoplastů jsou určeny především do dvou odvětví, a to strojírenství a na výrobky spotřebního zboží. Mezi zástupce této kategorie patří strukturní pěny z polykarbonátu, PS, polyamidu, dále pěny na bázi polyetylenu a polypropylenu.

Na trhu se pěny tohoto typu používají především v automobilovém průmyslu, kde je třeba zvýšit výkon automobilu vzhledem ke spotřebě paliva a snížit hmotnost vozu a často jako obalový materiál. [11]

2.2 Možnosti recyklace

Možností, jak využít odpadní plasty k dalšímu zpracování, je několik:

- Energetická – spalování
- Surovinová recyklace
- Chemická recyklace
- Materiálová recyklace [2]

2.2.1 Energetická - spalování

Jedná se o energetické zhodnocení odpadu a je dáno tím, že plasty mají lepší výhřevnost oproti uhlí a její hodnotou se blíží k topným olejům. Výhodou tohoto zpracování je, že nevadí možné příměsi ostatních materiálů, jako jsou např. textil, dřevo, papír, zbytky potravin a hliníkové fólie, které se spálí také a přecházejí do plynných emisí nebo popela. Mohou tak ale vznikat i odpady, se kterými je nutné zacházet jako s nebezpečnými a je nutné je zlikvidovat. Mohou to být plynné i pevné produkty. A další nevýhodou je negativní postoj společnosti ke spalovnám. [2]

2.2.2 Surovinová recyklace

Představuje tepelně destruktivní reakce, které rozkládají polymery na nízkomolekulární produkty, které jsou chemicky odlišné od původního materiálu. Pyrolýzou jsou plasty rozkládány na směs plynných a kapalných uhlovodíků. Tato metoda je ovšem velmi finančně nákladná a ceny kapalných produktů jsou vyšší než u surové ropy. Výhodou jsou ovšem nízké nároky na kvalitu vstupní suroviny a vysoká konverze materiálu na produkt (až 90%) a možnost zpracovávat kapalně produkty společně se surovou ropou. [2]

2.2.3 Chemická recyklace

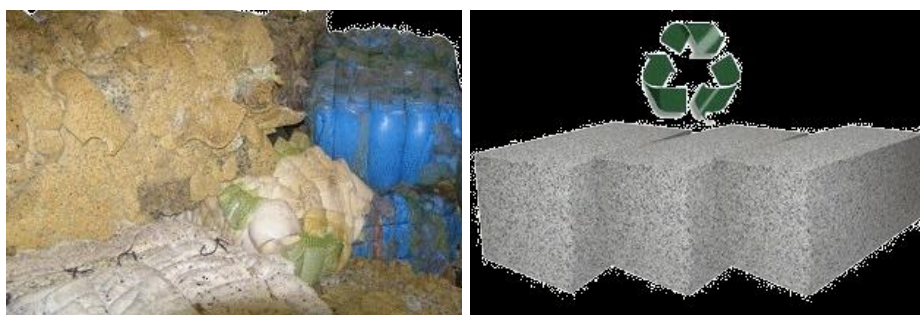
Představuje rozložení polymeru na vlastní monomerní jednotky, které mohou sloužit znovu jako výchozí látka k výrobě polymeru. V praxi se používá pro recyklaci polykondenzátů. Tato metoda je nevýhodná z hlediska vysokých prvotních investic, nelze ji provozovat mimo chemický průmysl a dále musí být surovina druhově vytríděná. Výhodou je proti tomu fakt, že produktem je původní polymerní materiál. [2]

2.2.4 Materiálová recyklace

Patří mezi neúčinnější zhodnocení surovinového a energetického vkladu do původního výrobku. Odpad postupuje procesy zpracování od mletí přes tepelně-mechanické zpracování až k tavenině. Taveniny většinou slouží pro přípravu vícesložkových materiálů z odpadních směsí plastů. Výhodou je, že není potřeba speciálních technologií na zpracování odpadu. Nevýhodou je silná závislost na čistotě vytríděných vstupních surovin, což ovlivňuje výslednou kvalitu výrobků z recyklátu a jejich následné uplatnění. [2]

3 RECYKLACE POLYURETANOVÝCH PĚN (SOUČASNÝ STAV)

Polyuretanové (PUR) pěny zaujímají asi 33% z celkové produkce polyuretanů. Používají se v automobilovém průmyslu na výrobu sedadel, dále na výrobu matrací, nábytku. U nás pro příklad firma Moleda, která vyrábí obuv značky Prestige, používá PUR podešve, nebo firma GUMOTEX a MOLITAN a.s. zabývající se výrobou pěn z polyuretanu. Využití nacházejí i ve stavebnictví. Tím, že se používají běžně v průmyslu i jako spotřební zboží, vzniká otázka ukládání a recyklace odpadu. Možnost vzniku odpadu je i při samotné výrobě, kde může dosáhnout až 10 % z celkové produkce pěn.

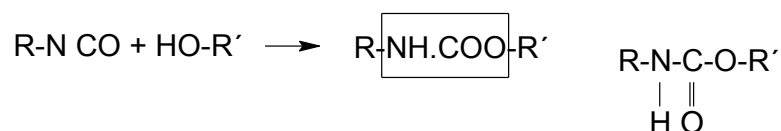


Obrázek 9.: PUR – odpad a recyklovaný výrobek [4].

3.1 Charakterizace PUR

PUR se používají od 40. let minulého století a dnes jsou základním materiálem se širokým použitím v mnoha průmyslových odvětvích.

Reakcí izokyanátů s alkoholy vznikají tzv. uretany. Jsou to estery kyseliny karbamové. [14].



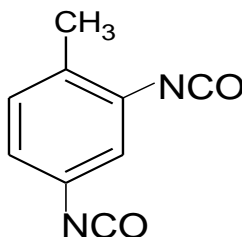
Obrázek 10.: Schéma reakce izokyanátu s alkoholem za vzniku uretanu [15]

Reakcí polyizokyanátů s polyalkoholy potom vznikají polyuretany. PUR se vyskytuje v různých formách závisících na chemické struktuře polyizokyanátů a polyolů. Jako poly-

alkoholy se nejvíce používají polyetery nebo polyestery, proto se rozlišují dva nejčastější typy PUR: polyesterové a polyeterové. [15]

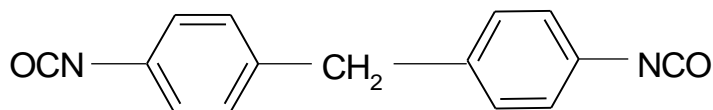
Mezi nejdůležitější typy diizokyanátů patří:

- toluen diizokyanát (TDI), který se používá pro výrobu měkké pěny, [17]



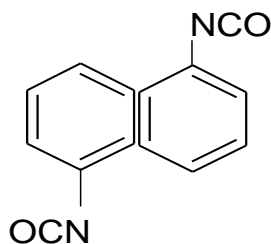
Obrázek 11.: Toluén diizokyanát (TDI) [16]

- difenylmetan diizokyanát (MDI), ze kterého se vyrábí tvrdé pěny, [16]



Obrázek 12.: Difenylmetan diizokyanát (MDI) [16]

- diizokyanátonaftalén. [16]



Obrázek 13.: Diizokyanátonaftalén [16]

Protože izokyanát při reakci s vodou produkuje oxid uhličitý, pěnové PUR se vyrábí tak, že během výrobního procesu se k němu přidává malé množství vody. [15]

PUR se mohou používat jako pěny, elastomery, laky, lepidla, elastická vlákna či jako umělá kůže. Největší poptávka z těchto forem je po pěnách. PUR pěny se používají jako těsnění, tepelná izolace a konstrukční materiál. [15]

3.2 Možnosti recyklace PUR

Hlavní čtyři skupiny recyklace polyuretanu jsou mechanická, chemická, tepelně-chemická recyklace a energetické využití. [18]



Obrázek 14.: Přehled možností recyklace PUR [18]

3.3 Mechanická recyklace

Důležitým a prvním krokem je zpracování odpadních materiálů na menší částice, které se potom budou snadněji zpracovávat. Mohou to být vločky, pelety či prach, v závislosti na druhu PUR, který je recyklován. U polyuretanových pěn se používá recyklace přebroušováním, při níž vznikající prach je možné znovu použít při výrobě nových PUR pěn jako plnivo. V jiných případech se odpadní materiál drtí. [18]

3.3.1 Přebroušení

Je to technologický proces, kdy dochází v podstatě k rozmělnování odpadního materiálu broušením. Tak vzniká jemný prach, optimálně v rozmezí 100 – 200 μm . Ten je dále pou-

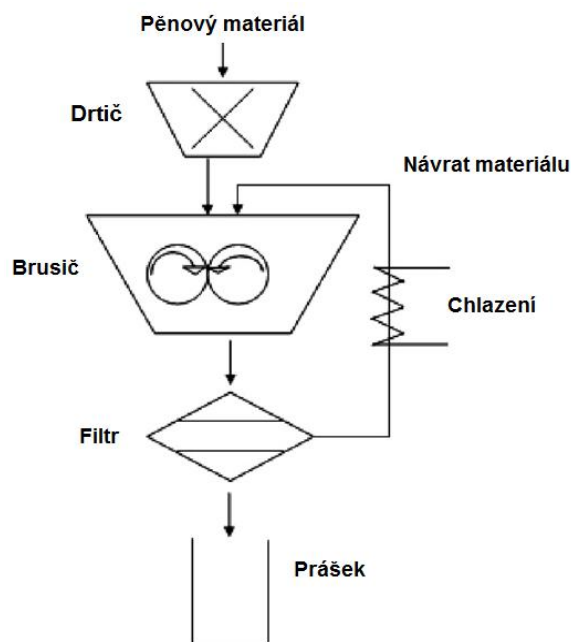
žíván při výrobě PUR pěn a elastomerů jako plnivo. Tato technologie se úspěšně používá při recyklaci polyuretanových pěn v automobilových sedadlech. [18]

Technologická zařízení pro přebrousování:

- Dvouválcový mlecí proces
- Přesné řezání nožem
- Peletové mletí

3.3.1.1 Dvouválcový mlecí proces

Pro tento proces zpracování je nutné mít alespoň jeden pár válců. Ty rotují každý v opačném směru a každý jinou rychlostí. Na tomto zařízení se nejlépe zpracovává flexibilní PUR pěna. [18]



Obrázek 15.: Dvouválcový systém pro mletí PUR pěn [18]

3.3.1.2 Přesné řezání nožem

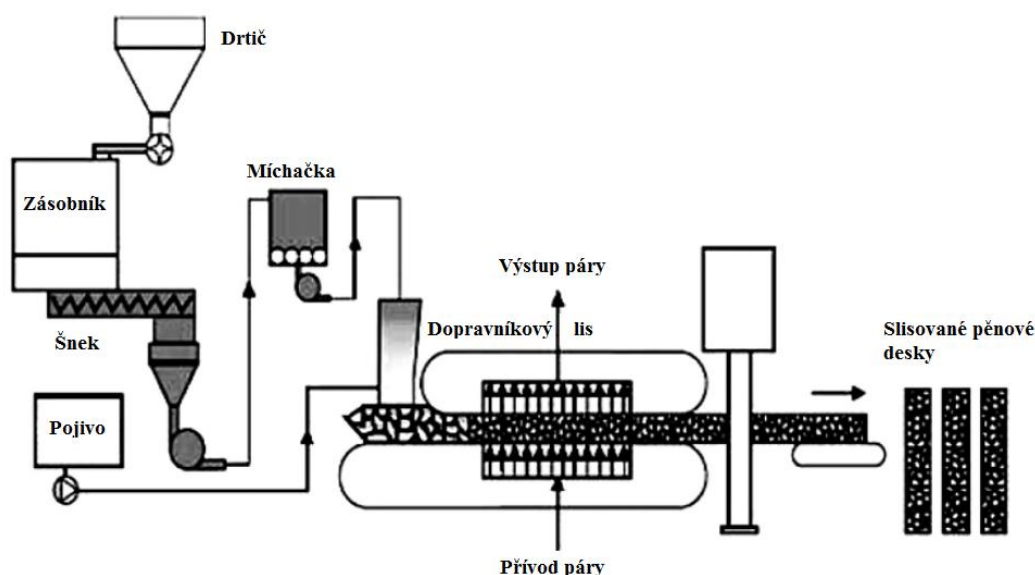
Používají se zvláštní typy řezaček, které mají velké množství statických a rotujících nožů. Tímto způsobem se pěnové materiály rozmělnují na částice o velikosti menší než 0,25 mm. [18]

3.3.1.3 Peletový mlýn

V tomto procesu se využívá dvou a více kovových válců, které protlačí zpracováváný materiál přes kovovou perforovanou desku. [18]

3.3.2 Recyklace lepením s přidáním pojiva

Recyklace lepením s přidáním pojiva patří mezi nepoužívanější proces recyklace, používá se již 30 let. Spočívá ve způsobu zpracování pěnových vloček pocházejících z recyklace pěnových odpadů např. přebrousováním. Vločky se foukají ze zásobníků do bubnových míchaček, které se skládají z bubnu a míchadla. Zde se vločky míchají s lepidlem. Tato vzniklá směs se dá barvit a poté se slisuje dopravníkovým lisem. Stabilizace se provádí pomocí páry. Díky tomuto postupu můžeme získat nové vlastnosti PUR, např. vyšší hustoty. Zahrnuje i vysokou pružnost a širokou variabilitu v mechanických vlastnostech hotových výrobků. Díky této technologii je možné v současné moderní době získávat kvalitní lisované díly z pojených materiálů. [18]



Obrázek 16.: Schéma recyklace lepením s přidáním pojiva [18]

3.4 Chemická recyklace

3.4.1 Hydrolýza

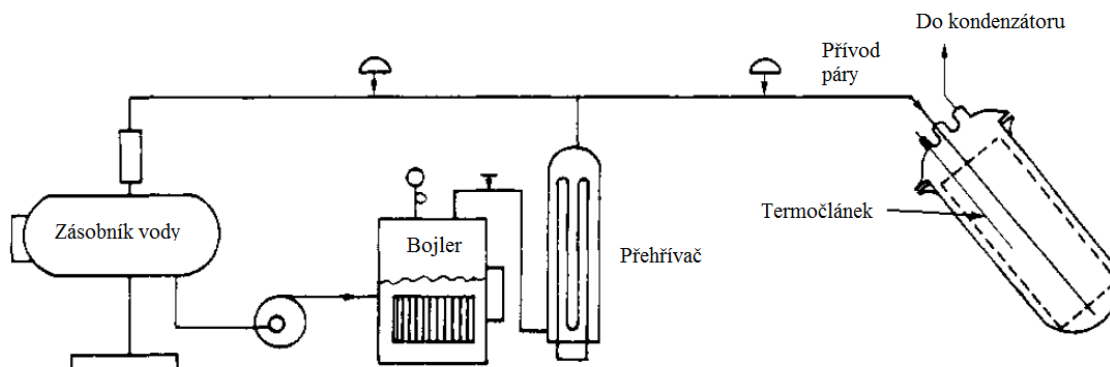
Hydrolýza je rozkladná reakce, při které se spotřebovává voda. K odbourávání vodou jsou náchylné polymery obsahující hydrolyzovatelné esterové, amidové a nitrilové skupiny a tam, kde tyto skupiny vznikají oxidací. [17] Pracuje se v bezkyslíkovém prostředí. Během procesu dochází k odbourání polymeru na oleje, plyny a pevné látky. Tepelným médiem je přehřátá pára. [18]

3.4.2 Hydrolýza PUR přehřátou párou

Historie recyklace PUR je datována již v 80. letech 20. století. Zasloužili se o to General Motors ve svých výzkumných laboratořích Ústavu polymerů. [19]

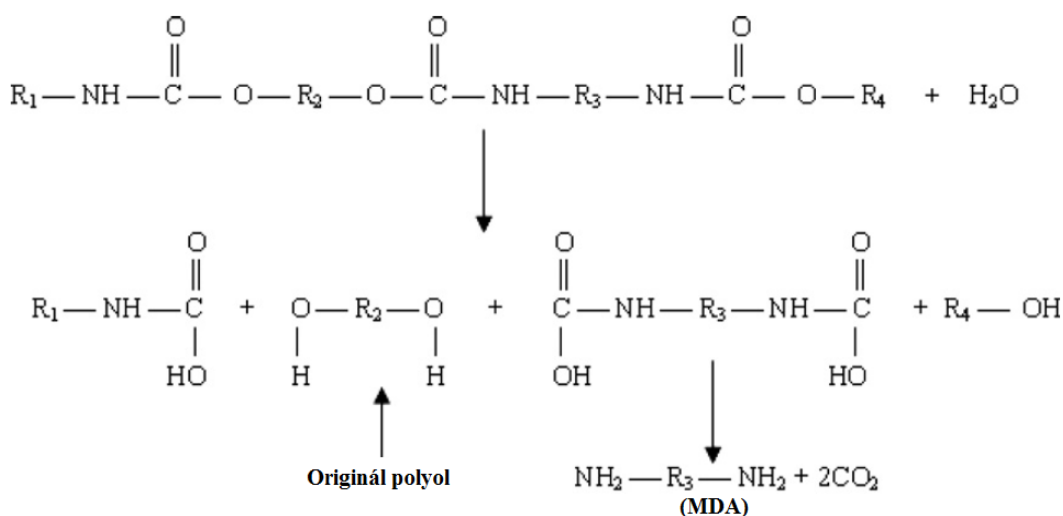
Průmyslový proces hydrolýzy se používá pro flexibilní PUR pěny a využívá přehřáté páry okolo 230 – 315°C. [19,20] Přehřátá pára je vytvořena pomocí elektrického kotle a přehříváče a poskytuje reakci teplo i vodní páru pro rozklad polyuretanových a močovinových vazeb. Odpadní pěna je přiváděna přímo do reakční komory a přichází přímo do styku

s přehřátou párou. Nejsou zde použity žádné další chemické přísady kvůli zlepšení ekonomiky procesu. Výsledný polyol bude v suchém stavu a bez znečišťujících látek. [19] Tato metoda tedy poskytuje relativně čistý polyol bez nutnosti dalšího komplexního čištění.



Obrázek 17.: Příklad reakčního systému [19]

Z PUR na bázi polyeterů a diaminů (toluendiamin nebo difenylmethan diamin) vznikají polyoly a oxid uhličitý. Hydrolýzou PUR pěny na bázi polyesterů odvozených z kyseliny adipové a diethylen glykolu (DEG) získáme zpět kyselinu adipovou, DEG, diamin a oxid uhličitý. PUR obsahují vedle uretanových skupin i močovinné skupiny, které proces hydrolýzy zpomalují a stojí za vnikem oxidu uhličitého a aminů. [20]



Obrázek 18.: Chemie hydrolýzy polyuretanu při tvorbě diaminů, přímo difenylmetan diamin (MDA) [18]

Kompletního rozkladu polyuretanové pěny při glykolýze je dosaženo v závislosti na struktuře konkrétního materiálu přibližně za tři hodiny, s čímž je spojena nejen vysoká spotřeba energií, ale také nízká produkce recyklátu za jednotku času. Recyklát se využívá při výrobě PUR pěn v poměru 5 % recyklovaného polyolu na 95 % „panenského“ polyolu. Dále touto cestou získané polyoly mohou být použity jako efektivní pohonné hmoty. [19]

K zajímavým výsledkům dospěl tým Campbell a W. C. Meluch [19], kteří studovali vliv teploty na rychlost reakce a kvalitu regenerovaného polyolu. Obecně, při nižší teplotní reakci, bylo získáno méně polyolu v porovnání s výchozím materiálem. Pokud byla pěna degradována při 282 °C [19], došlo k mírnému snížení v molekulové hmotnosti. Zvýšení teploty až na 343°C zase způsobilo odbourání polyolů - žádný polyol nebyl v baňce nalezen [18]. Další šetření ukázalo, že k získání vysokomolekulárního produktu vhodného k přímé recyklaci, by měl být provozován reaktor v rozsahu 288 °C až 315° C [19]. Výnos užitečných polyolů byl inverzní funkcí teploty a šel z 55 % na 40 %, při provozu mezi 260° a 316° C (Tabulka 3.) .

Tabulka 3.: Vliv teploty na výnos užitečných polyolů [19]

Teplota (°C)	Polyol z pěny (%)
236	45
260	55
288	47
316	40
321	10
343	0

Schopnost pěny vygenerovat polyoly tedy závisela na teplotě. Dále bylo zjištěno, že polyoly vyrobené při 238 °C neprodukovaly stabilní pěnu. Nekvalitní pěna byla taktéž vyrobena z polyolů vzniklých při 260 °C a okrajová pěna byla vyrobena z polyolů vzniklých při 277 °C.[19] Polyoly vyprodukované v reaktoru při 288 °C, při přidání k hlavnímu pěnové-

mu systému při 5%, vyústily ve vynikající pěnu s vlastnostmi téměř srovnatelnými s panenskými pěny (Tabulka 4.) [19]

Tabulka 4.: Srovnání vlastností panenských pěn (kontrolní hodnoty) a pěny vyrobené z recyklovaného polyolu při 288°C [19]

Vlastnosti	Kontrolní hodnoty	Recyklovaný polyol
Hustota [kg/m³]	41,6	42,6
Pevnost v tahu [kPa]	160	165
Prodloužení [%]	160	167
Pevnost proti oděru [N/m]	405	382

Dále byl dvěma pokusy testován vliv velikosti částic na reakční rychlost. Pěna byla rozdělena na jemné částice větší než 2.66 mm pro první pokus a na druhý pokus byly použity větší kusy pěny o rozměru přibližně 5 cm.[19]

Výsledkem této části experimentu tedy bylo to, že zbytky v nádobě byly mnohem větší při použití větších kusů pěny. Vložená pěna vyprodukuje 10 – 15 % zbytků v případě jemných částic, ale při větších kusech tvoří zbytky 20 – 25 % z počáteční náplně. [19]

Závěrem lze tedy shrnout, že při příliš nízké teplotě páry mohou být polyuretanové pěny, vyrobené z recyklovaných polyolů, nestabilní. Naopak příliš vysoká teplota způsobuje pokles výroby polyolů. [18,19] Na množství nezpracovatelných zbytků má vliv velikost částic recyklátu.[19]

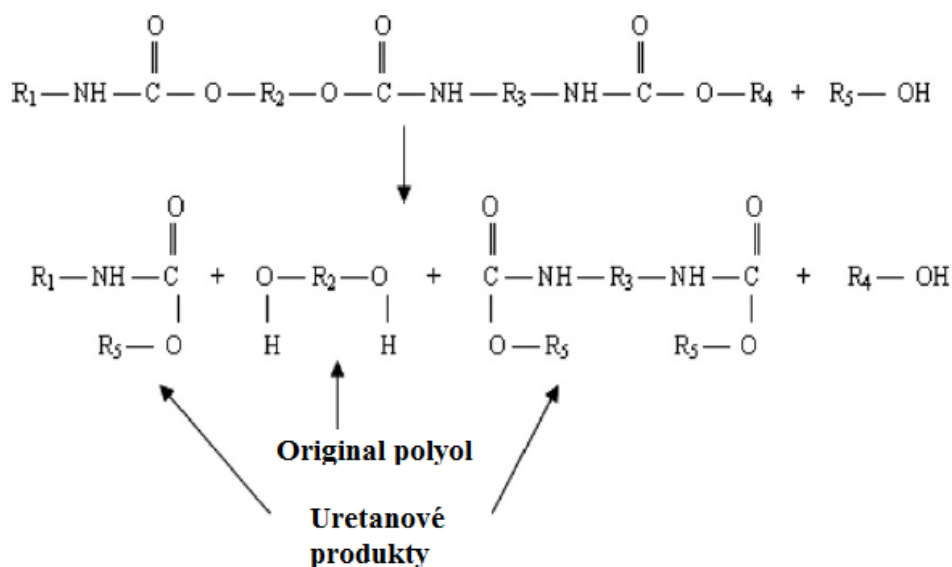
3.4.3 Glykolýza

Glykolýza je chemická reakce, při které reaguje polyuretan s dioly při teplotách nad 200 °C [17]. V současné době je tato metoda základním procesem pro řízenou recyklaci polyuretanu. Flexibilní polyuretanové pěny obsahují opakující se uretanové a močovinné skupiny. Zahřívání v přítomnosti glykolů a katalyzátorů vede k reakci, při níž vznikají produkty kapalné při pokojové teplotě. [18] Výsledné polyoly mohou být použity jako náhrada až 70 % z panenského polyolu. [20]

Autoři C. Molero, A. de Lucas, J. F. Rodríguez v článku zveřejněném v časopise Polymer degradation and stability [21], také zkoumali vliv zvoleného glykolu pro glykolýzu flexibilních PUR pěn. Z jejich pokusů vyplývá, že nejvhodnější glykol pro zmíněnou glykolýzu je dietylglykol. Závěrem lze tedy shrnout, že ekonomicky výhodnější pro glykolýzu je použití nízkomolekulárního glykolu. [21, 22]

3.4.4 Alkoholýza

Alkoholýza chemická rozkladná reakce podobná hydrolýze, při níž alkohol hraje obdobnou roli jako voda. V případě polyuretanů, reaguje polyuretanová pěna s alkoholem pod tlakem a za zvýšené teploty. Alkoholizačním činidlem bývá pro svou nízkou cenu častěji metanol či etanol. Z důvodu nízkých bodů varu je nutné vést proces za zvýšeného tlaku za přítomnosti katalyzátoru. Vznikají tak polyoly s uretanovými produkty. Jednotlivé části se pak oddělují, aby bylo možné je dále zpracovat a opětovně použít. [18]



Obrázek 20.: Chemie alkoholýzy polyuretanu – vytvoří uretanové produkty [18]

Produkty alkoholýzy rozpuštěné v přebytku alkoholu lze s výhodou využít jako topné kapaliny k přímému spalování. [18,23]

3.5 Tepelně-chemické zpracování

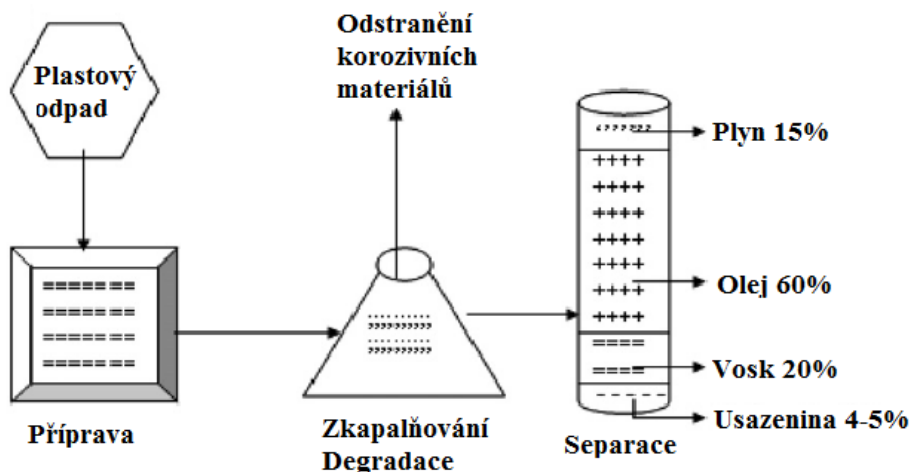
3.4.4 Pyrolýza

Pyrolýza (řecky pýr = oheň, lysis = rozpuštění) je fyzikálně-chemický děj, řadící se mezi termické procesy. Pyrolýza, nebo-li tepelná depolymerace, je prováděna zpravidla v inertní atmosféře za účelem převedení polymeru na kapalnou a plynnou fázi. Pyrolýzní proces může být tedy použit pro získání kapalného produktu k dalšímu zpracování.

Počáteční pyrolýzní reakcí je dekompozice uretanu zpět na izokyanát a hydroxysloučeniny. Dalším zvyšováním teploty dochází k štěpení uretanů na alkyly a kyselinu karbamovou. Poslední kontrolovatelnou reakcí je dekarboxylace kyseliny karbamové za vzniku příslušného aminu a uvolnění CO_2 . Při teplotách nad $300\text{ }^\circ\text{C}$ se začínají uplatňovat radikálové reakce za vzniku širokého spektra produktů, bohatého na alkyly a aldehydy. [24]

3.4.5 Zplyňování

Zplyňování patří mezi exotermní reakce, při kterých se produkuje teplo. Další produkty při zplyňování jsou popílek a plyn nebo tzv. syntézní plyn. Ten obsahuje velké množství výbušných plynů jako H_2 a CO . V tomto procesu se odpadní plast ohřívá a kombinuje se vzdušným kyslíkem. Syntézní plyn se dále zpracovává v rafinářském průmyslu. [17]



Obrázek 21.: Schéma zkapalňování/zplyňování plastových odpadů [18]

3.4.6 Hydrogenace

Hydrogenaci lze chápat jako kompromis zplyňování a pyrolýzy. Vlivem působení tepla a vysokotlakého vodíku získáme plynné a kapalné produkty. Hydrogenace je jeden krok před pyrolýzou a produkce plynů a olejů kombinací tepla, tlaku a vodíku je čistější. Aby byla tato metoda uskutečnitelná, vyžaduje řešení dvou problémů – čistotu plynů a olejů získaných pyrolýzou a hydrogenací, a s tím související ceny umožňující využití produktů. Ty mohou sloužit jako palivo nebo jako chemikálie pro další zpracování. [18]

3.5 Energetické využití

Polyuretany jsou odvozeny z ropy a díky tomu mohou mít zpětné energetické využití. V některých případech mohou být srovnatelné s uhlím. Spalováním se může snížit objem pevných odpadů a závislost na uhlí. A současně to může mít příznivý vliv na zachování přírodních zdrojů. [18] Navíc přídavek PUR pěny může podle studie [25] zvyšovat rovnost rozložení teploty během fluidního spalování a stabilizovat hoření.

3.5.1 Spalování komunálního odpadu

Současné technologie umožňují obnovit energetickou hodnotu polyuretanů a tím částečně omezit spotřebu spalování fosilních paliv. Obsah polyuretanů ve směsném odpadu je 0,2%. Tento obsah nemá vliv na změnu složení spalin. Teplota spalování musí být vyšší jak 930 °C, aby se zabránilo vzniku NO₂. Teplota okolo 930 °C je běžná pro moderní spalovny. [26]

4 NÁVRH NOVÝCH MOŽNOSTÍ RECYKLACE PUR PĚN

4.1 Chemická degradace pružné polyuretanové pěny pomocí triethyl fosfátu.

Autoři článku K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi a A. Tsekova v časopise Polymer [27] zjistili, že pružné polyuretanové pěny na bázi polyesterových nebo polyeterových polyolů a toluendiizokyanátu mohou být kvantitativně převedeny do tekutého stavu úpravou triethylfosfátem $(C_2H_5O)_3P(O)$. Hlavním cílem těchto studií je vyvinout unikátní, vysoce účinnou metodu pro konverzi polyuretanových odpadů a použitých materiálů do opakovaně použitelných produktů pomocí esterů kyseliny fosforečné nebo kyseliny fosfonové. Vytvořené produkty by mohly být použity při přípravě polymerů, včetně polyuretanů, se sníženou hořlavostí, lepší přilnavostí a lepší odolností proti UV záření. [27]

Materiálem použitým pro pokus byla flexibilní polyuretanová pěna na bázi polyesterového polyolu Varalux HL a flexibilní polyuretanová pěna na bázi polyeterového polyolu. [27]

Pro pokus bylo nakrájeno 120 g pružné polyuretanové pěny na bázi polyesteru na malé kousky 3-5 mm velké a spolu s 364 g [27] triethylfosfátu byly umístěny v tří-hrdlé baňce s míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem. Degradace probíhala při teplotě 190 °C. Pak byla teplota snížena na 60° C, nezreagovaný triethylfosfát byl odstraněn působením vakua (0,1 mm Hg) a znovu použit. [26] Experimenty na chemickou degradaci pružné pěny polyuretanu na bázi polyesteru byly provedeny zahříváním na 1, 2 a 3 hod. Výsledky degradace jsou uvedeny v Tabulce 5. [27]

Tabulka 5.: Výsledky pro chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyesteru provedené pomocí triethylfosfátu (TEP) [27]

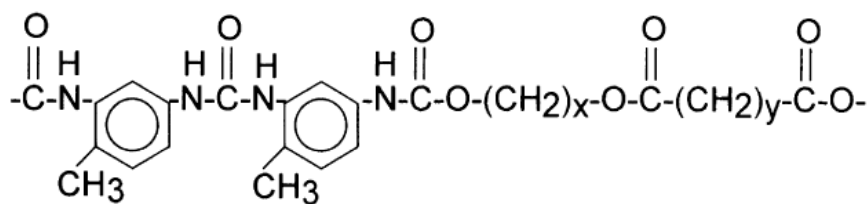
PU (g)	TEP (g)	Doba trvání degradace (h)	Zreagovaný TEP (g)	Nezreagovaný TEP (g)	Stupeň degradace (%)	Výnos z degradovaného výrobku (g)	Obsah fosforu (%)
120	361	1	90	271	100	207	7,17
120	363	2	94	269	100	210	7,6
120	361	3	97	264	100	211	8,24

Stejný postup byl použit pro degradaci flexibilní polyuretanové pěny na bázi polyeteru za pomoci triethylfosfátu. Experiment byl proveden při zahřívání na 2, 3 a 4 hod. Výsledky výzkumného týmu jsou uvedeny v Tabulce 6. [27]

Tabulka 6.: Výsledky chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru provedené pomocí triethylfosfátu (TEP)

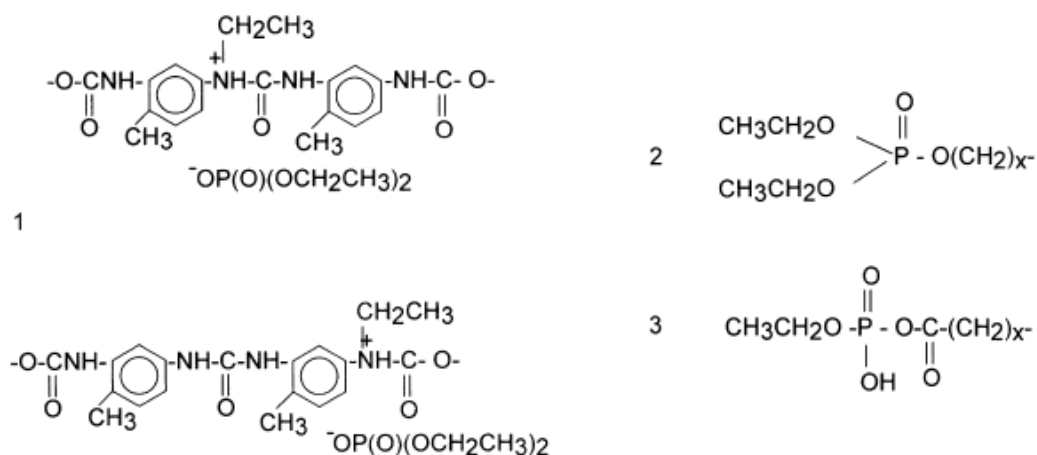
Doba trvání degradace (h)	PU (g)	TEP (g)	Zreagovaný TEP (g)	Nezreagovaný TEP (g)	Stupeň degradace (%)	Výnos z degradovaného výrobku (g)
2	120	364	96	268	100	211
3	120	363	123	240	100	238
4	120	364	118	246	100	231
Doba trvání degradace (h)	Horní vrstva (g)	Dolní vrstva (g)	Pevný produkt (g)	Obsah fosforu (%)		
				Dolní vrstva	Horní vrstva	
2	Homogenní produkt		5	7,18		
3	132	106	5	5,25	5,55	
4	120	111	5	4,87	5,31	

Flexibilní polyuretanová pěna na bázi toluendiizokyanátu a polyesterového polyolu s následujícím opakovaním cyklu (Obrázek 22.) byla přeměněna do tekuté formy pomocí triethylfosfátu při 190 °C. [27]



Obrázek 22.: Opakující se cyklus v PUR pěně na bázi toluendiizokyanátu a polyesterového polyolu [27]

Měřením NMR spektroskopie byl potvrzen výskyt struktur obsahujících fosfor, vzniklých degradací pěny, zobrazených na Obrázku 23.. Struktura 1. byla zastoupena v 82%, struktura 2. zastupovala 14% a struktura 3. byla 4%. [27] Všechny výsledky měření spektroskopie potvrzují vznik výše uvedených struktur.

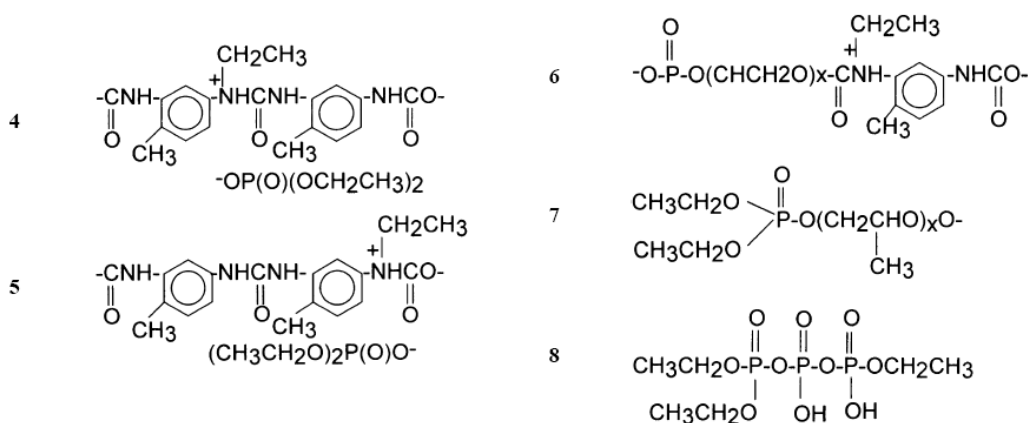


Obrázek 23.: Fosfor obsahující produkty chemické degradace pružné polyuretánové pěny na bázi polyesteru provedené pomocí triethylfosfátu [26]

Viskozita degradovaných produktů klesá s prodlužováním degradace (Obrázek 24.).

Na rozdíl od pružné polyuretanové pěny na bázi polyesteru degradace pružného polyeterového polyuretanu jsou výsledkem působením triethylfosfátů 2 vytvořené kapalné vrstvy a jeden pevný produkt po 3 a 4 hod. zahřívání. Zajímavé je, že po 2 hod. zahřívání se směs stane homogenní. [27]

Studium a data z NMR prokázaly výskyt struktur zobrazených na Obrázku 26.. Na základě těchto výsledků lze jako nejpravděpodobnější strukturu předpokládat č. 8. [26] Údaje z NMR spektroskopie potvrdily vznik uvedených struktur během degradace flexibilní polyuretanové pěny na bázi polyeteru. Složení směsi je popsáno v Tabulce 7.[27]



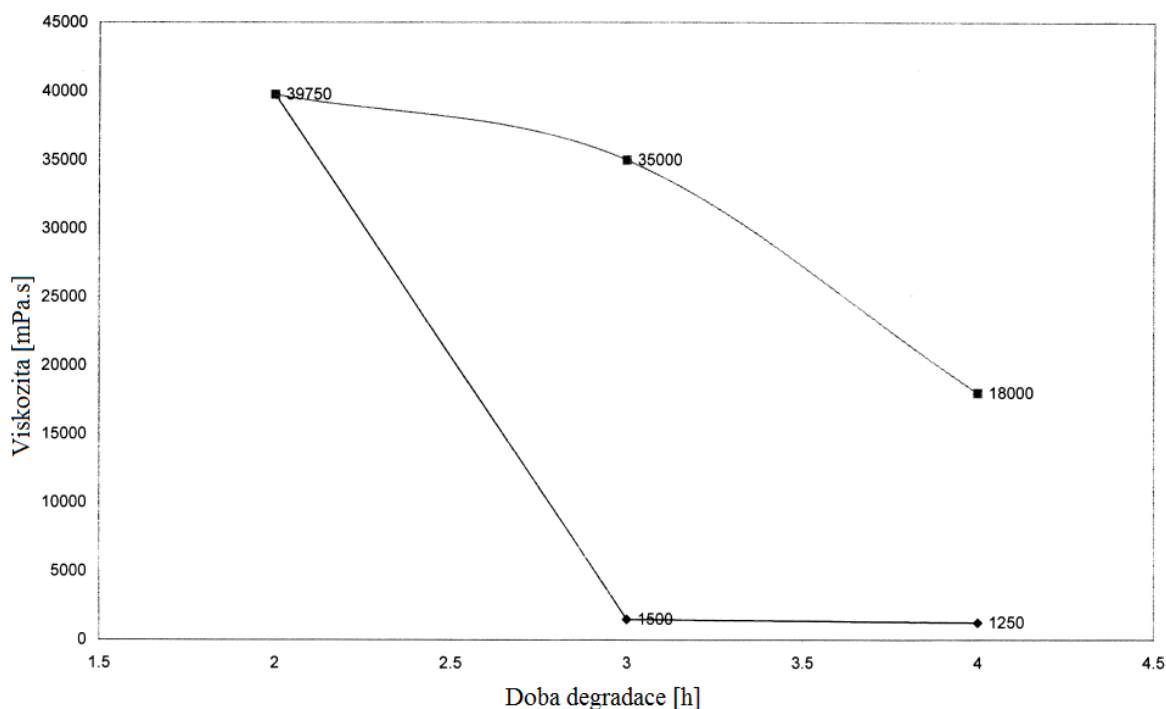
Obrázek 26.: Fosfor obsahující produkty chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru provedené pomocí triethylfosfátu [27]

Studie spodní vrstvy pomocí NMR spektroskopie ukázala, že spodní vrstva je tvořena stejnou konstrukcí jako horní vrstva. Jediným rozdílem je složení směsi – procentuální zastoupení jednotlivých struktur (Tabulka 7.).

Tabulka 7.: Složení dvoufázové směsi chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru provedené pomocí triethylfosfátu [26]

Struktura	Horní vrstva (%)	Dolní vrstva (%)
4.	61,5	74,2
5.	21,2	2,6
6.	5,1	3,3
7.	2,6	3,5
8.	9,6	16,3

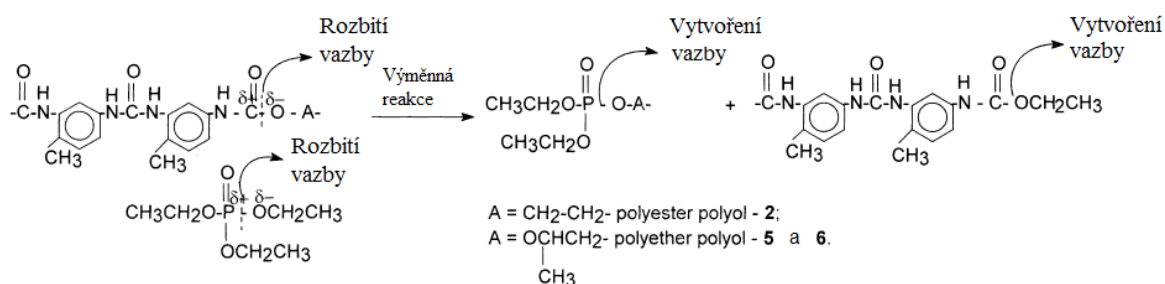
Viskozita horní vrstvy klesá s prodlužováním degradace a po 3 hod. zahřívání je viskozita 1600 mPa.s a zahříváním po 4 hod. klesne až na 1250 mPa.s, zatímco viskozita dolní vrstvy po stejném období rozkladu je 18 000 mPa.s (Obrázek 27.). [26]



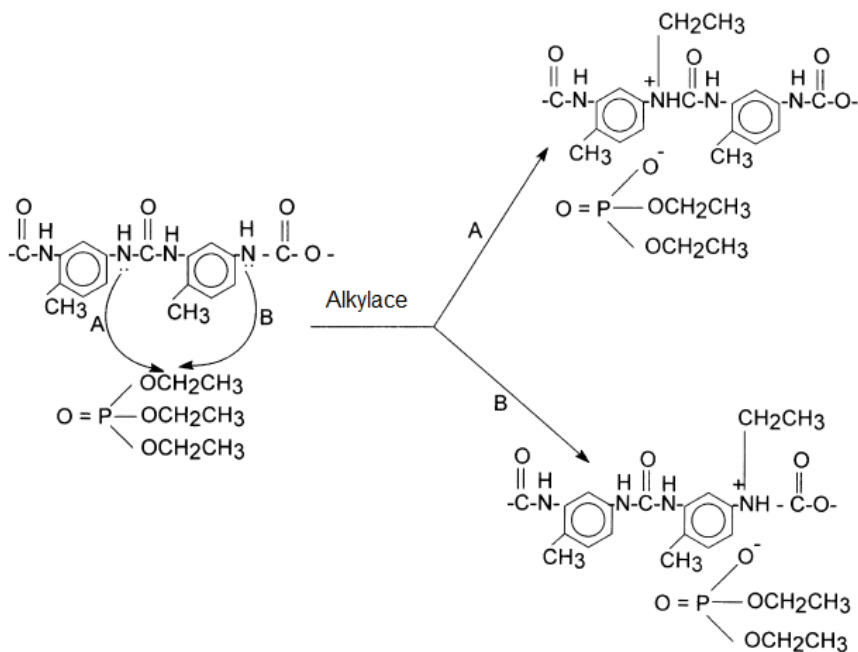
Obrázek 27.: Viskozita vs. doba degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru pomocí triethylfosfátu: ■ – dolní vrstva, ♦ - horní vrstva [27]

Ze získaných výsledků publikovaných ve studii [26] vyplývá, že degradace polyuretanu pomocí triethylfosfátu obsahuje dvě souběžné reakce: výměnnou reakcí za účasti uretanové skupiny a etoxy skupiny kyseliny fosforečné vede k rozdělení řetězce polymeru (Obrázek

28.); a alkylace polyuretanové skupiny pomocí triethylfosfátu (Obrázek 29.). Vytvoření výše uvedených struktur během degradace pružné polyuretanové pěny je výsledkem: výměny reakce mezi uretanovou skupinou a skupinou esterů kyseliny fosforečné, a alkylace polyuretanu nebo močovinové skupiny triethylfosfátu. To bylo prokázáno modelem reakcí mezi polyuretanem (ethylkarbamát) a dimethylfosfonáty [27].



Obrázek 28.: Schéma výměnné reakce [27]



Obrázek 29.: Schéma alkylace triethylfosfátem [27]

Experimentem bylo prokázáno, že pružné polyuretanové pěny mohou být převedeny kvantitativně do tekuté formy výměnnou reakcí mezi uretanovou skupinou a etoxy skupinou kyseliny fosforečné triylester. Degradované produkty jsou oligourethan obsahující fosfor. [27]

4.2 Nízkoenergetický způsob recyklace polyuretanového odpadu

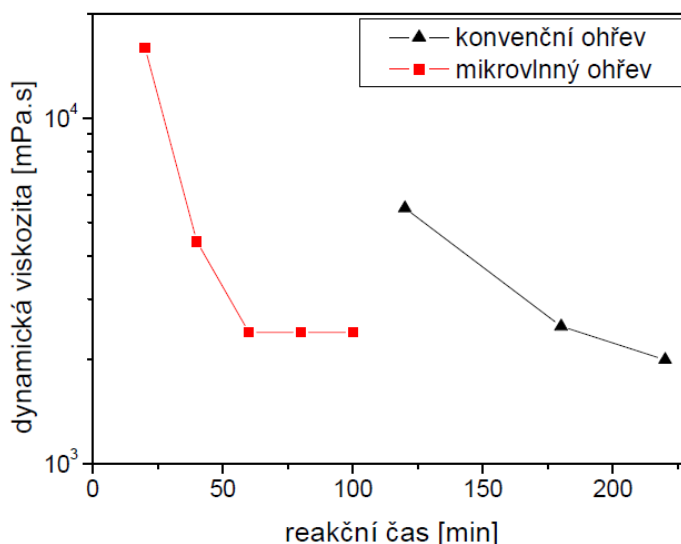
V současné době postupy používané na recyklaci těchto pěn jsou ekonomicky náročné, z důvodu vysoké spotřeby energie a dlouhé reakční doby. Skupina českých vědců z Akademie věd České republiky zkoumala nízkoenergetický způsob, který je schopen snížit provozní náklady až o 70% a který šetří především právě elektrickou energii. Navíc metodu lze použít i na recyklaci polyuretanového odpadu s různými příměsemi či kontaminanty. Nemají na reakci žádný vliv a jsou během celého procesu separovány a odstraněny. Metoda využívá k ohřevu reakční směsi mikrovlnného záření. Mikrovlny představují nedestruktivní neionizační záření (vlnění) o velmi nízké energii, které proniká materiálem a způsobuje jeho velice účinný vnitřní ohřev, při kterém tepelný tok směřuje z vnitřních částí materiálu ven, což způsobuje vysokou rychlost ohřevu reakční směsi v celém objemu bez ohledu na její nízkou tepelnou vodivost.[28]

Pro experiment byl použit technologický odpad měkké polyuretanové pěny na bázi Polydifenylmetan diizokyanát (PMDI) a polyeterpolyolu a měkká polyuretanová pěna z autovraků, u kterých nebylo známo chemické složení. Jako reakční činidlo byl použit dipropylglykol (DPG, tech., 97%). Glykolýza byla katalyzována pomocí dietanolaminu v množství 0,5 hm. % z navážky PUR.[28]

Glykolýzní rozklad byl ověřen v 50 litrovém vsádkovém reaktoru, který byl vyhříván silikonovým olejem, a v 80 litrovém vsádkovém mikrovlnném reaktoru. V průběhu reakce byly odebírány vzorky reakční směsi a byla měřena celková energetická spotřeba obou procesů.[28]

Průběh glykolýzní depolymerace PUR byl monitorován měřením viskozity odebraných vzorků reakční směsi. Měření viskozity bylo prováděno na reometru Bohlin Gemini HR Nano při 25 °C. Obsah výšemolekulárních oligomerů v reakční směsi byl stanoven pomocí rozměrově vylučovací chromatografie (SEC). SEC analýza byla prováděna na modulárním GPC systému.[28]

Z prvních experimentů bylo prokázáno, že samotný polyuretan neabsorbuje mikrovlny a nedochází tedy k jeho výraznému ohřevu. Naopak k velmi rychlému ohřátí reakční směsi dochází přidáním glykolu a k následné depolymerizaci polyuretanu, která je způsobena reakcí polyuretanu s přítomným glykolem. „Technologie byla ověřena ve vsádkovém 80 dm³ mikrovlnném reaktoru a pro srovnání v klasicky vyhřívaném 50 dm³ reaktoru (tepelné médium: silikonový olej) na směsi technologického polyuretanu odpadu a polyuretanového odpadu z autovraků (demontovaná autosedaadla), jak je již zmíněno výše. Na Obrázku 30. je vidět pokles viskozity reakční směsi v průběhu reakce prováděné v klasicky vyhřívaném a mikrovlnném reaktoru. Je patrné, že kompletní rozklad měkké polyuretanové pěny nastává v mikrovlnném reaktoru po 60 min. reakce, kdežto v případě klasicky vyhřívaného reaktoru je nutno provádět reakci po dobu 220 min., tedy 3,7x delším výrobním cyklu.[28]



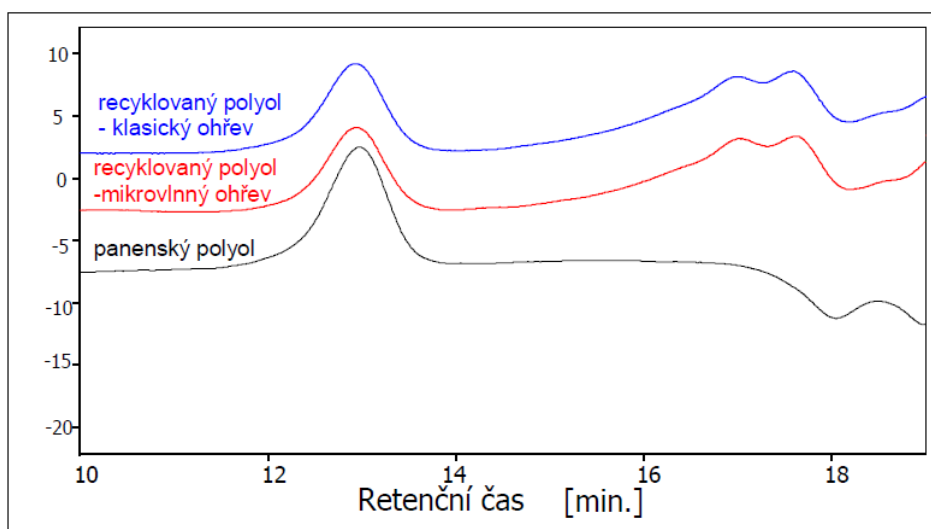
Obrázek 30.: Viskozitní profil reakční směsi v průběhu glykolýzy v mikrovlnném a klasicky vyhřívaném reaktoru. [28]

Základní charakteristiky získaných kapalných recyklátů jsou uvedeny v Tabulce 8.. Z fyzikálně chemického hlediska se získané recykláty při použití jak klasického, tak mikrovlnného reaktoru významně neliší. Z SEC záznamů (Obrázek 31.) je patrné, že oba získané recyklované polyoly neobsahují žádné oligomery polyuretanu, dochází tedy ke kompletní depolymeraci polyuretanu. Dominantní pík s retenčním časem cca 12,9 min odpovídá původnímu alifatickému (panenskému) polyolu z polyuretanové pěny, který opětovně vznikl transesterifikační reakcí v průběhu glykolýzy. Nízkomolekulární píky v SEC zá-

znamech recyklátů detekují přítomnost nezreagovaného DPG, který je do reakční směsi dávkován v přebytku, a dále vznikajících karbamátových polyolů – derivátů původních aromatických isokyanátů (PMDI či TDI) přítomných v polyuretanovém odpadu.“ [28]

Tabulka 8.: Vybrané základní charakteristiky recyklovaných polyolů získaných glykolýzou s klasickým a mikrovlnným ohřevem [28]

		Mikrovlnný ohřev	Klasický ohřev
Viskozita	<i>mPa.s</i>	2400	2000
OH číslo	<i>mgKOH.g-1</i>	430	400
Číslo kyselosti	<i>mgKOH.g-1</i>	0,3	0,3
Obsah vody	<i>%hm</i>	0,8	0,8



Obrázek 31.: SEC záznamy panenského polyolu a recyklovaných polyolů připravených glykolýzou v mikrovlnném a klasicky vyhřívaném poloprovozním reaktoru [28]

Z bilance uvedených testů tedy vyplývá, že při stejných reakčních vsázkách jsou celkové energetické náklady přibližně 6x nižší v případě mikrovlnného ohřevu, než při recyklaci PUR pěny v klasicky vyhřívaném reaktoru. Cena výsledného kapalného recyklátu – polyolu, byla nižší, než cena komerčního panenského polyolu, a to v obou procesech recyklace. Cena recyklátu, vyrobeného klasickým ohřevem, byla o 29% nižší, než cena panenského

polyolu, naproti tomu proces mikrovlnného ohřevu uspořil dokonce 43% z ceny panenského polyolu. [28]

Díky dobrým výsledkům byla metoda recyklace polyuretanových pěn s mikrovlnným ohřevem převedena do poloprovozního měřítka. Důvodem je zkrácení výrobního, respektive recyklačního procesu o cca 3,7x méně času, než při původní metodě ohřevu tepelným médiem. Právě díky zkrácení času výroby se sníží energetické náklady oproti klasicky prováděné glykolýze. Fyzikálně-chemické vlastnosti recyklátu z mikrovlnného reaktoru se nijak neliší od klasického ohřevu. Mezi výhody této metody lze považovat především možnost zpracování odpadních polyuretanových pěn s příměsemi. Jako další výhodu lze považovat možnost recyklace odlišných typů polyuretanových pěn z různých zdrojů (odpad z výroby polyuretanu, odpad z vyřazených automobilů, atd.) za vzniku produktu s konstantními základními charakteristikami. A třetí významná výhoda je, že při recyklaci nevznikají žádné vedlejší produkty, které by bylo nutno z výsledného produktu odstranit. [28]

ZÁVĚR

Vzhledem velkému objemu odpadu, který je neustále produkován, je řešení otázky recyklace velmi žádané. Ovšem aby bylo možné odpad recyklovat, je nutné ho prvně vytřídit. Velmi důležitou roli v otázce recyklace tedy zastává faktor samotného třídění odpadů. Ať už se jedná o odpad pocházející z domácností, nebo průmyslový odpad. Domácnosti mají možnost třídít odpad do speciálních kontejnerů, rozdělených podle druhu materiálu. Jsou to kontejnery na plasty, sklo, papír a nápojové kartony a mají přesně specifikováno, co do nich můžeme a nemůžeme vytřídit.

Samotná recyklace se potom dělí na 4 okruhy: energetická, chemická, surovinová a materiálová. Historicky, již v 80. letech 20. století, byla zkoumána recyklace polyuretanové pěny pomocí hydrolýzy. Jedná se o chemickou recyklaci. Tato metoda využívá vyhřívání, kyslíku prosté prostředí, k rozložení polyuretanu na oleje, plyny a pevné látky. Tepelným médiem je přehřátá pára. Lze to považovat za průkopnictví v recyklaci polyuretanových pěn. V současnosti pro recyklaci polyuretanových pěn je z chemických recyklací nejvhodnější glykolýza. Cílem je získání výchozích složek – polyolů pro výrobu nových polyuretanových materiálů. Glykolýza spočívá v ohřevu polyuretanových vloček ve vysokovroucím glykolu s katalyzátorem. Jako glykol se používá diethylenglykol.

Na nové poznatky v recyklaci polyuretanových pěn poukázali čeští vědci, kteří vycházeli z glykolýzy. Obecně se při glykolýze používá jako tepelné médium olejová lázeň. Na AV ČR pod vedením Ing. Beneše prováděli pokusy, kdy PUR odpad v glykolu zahřívají pomocí mikrovlnného ohřevu. Prokázalo se, že metoda byla úspěšná a byla převedena do poloprovozního měřítka. Další perspektivní metodou se může stát v budoucnu chemická degradace pružné polyuretanové pěny pomocí triethylfosfátu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] (2010-01-13) <http://ekologie.xf.cz/temata/recyklace/recyklace.htm>
- [2] (2010-02-22)
http://www.google.cz/url?sa=t&source=web&ct=res&cd=1&ved=0CAoQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.pruhledy.unas.cz%2Fpruhledy2006%2Fmoznosti_recyklace_plastu.doc&rct=j&q=mo%20%20C5%20BEnosti+recyklace+plast%20%20C5%20AF&ei=5OCCS6bjLJKCnQPokOHcBg&usg=AFQjCNFGIEZQsWItNGhBoRIkTHrRw_bHTg
- [3] (2010-02-24) <http://www.nejlevnejsiploty.cz/Fotografie/Zbozi/Original/paleta.jpg>
- [4] Robex DK s.r.o. Recyklace, recyklační linky: Recyklační linka na různé pěnové hmoty, recyklace PUR pěn, Molitanu, izolací.
URL: < <http://robexpedie.robex-dk.cz/index.php?clanek=1263977999.php>>.
- [5] (2010-02-22) <http://topfirmy.aktualne.centrum.cz/firma/ekokom.php?itemid=25>
- [6] (2010-01-13) <http://www.priroda.cz/clanky.php?detail=286>
- [7] (2010-02-22) <http://www.ekokom.cz/scripts/detail.php?id=148>
- [8] (2011-03-17) <http://www.ostrov.cz/index.php?id=647>
- [9] Ing.M. Dočkal Ph.D., Odpady a recyklace, ČVUT v Praze f. Stavební katedra hydromeliiorací a krajinného inženýrství, k nahlédnutí na:
http://geohydraulika.fsv.cvut.cz/on_line/odrz/04.pdf
- [10] (2011-01-13) <http://lisovna-plastu.blogspot.com/2011/02/zakladni-rozdeleni-plastu.html>
- [11] M. O. Okoroafor, K. C. Frisch, A. H. Landrock, K. Ashida; K. Iwasaki; Handbook of plastics foam; New Jersey 1995; 482s.; ISBN 0-8155-1357-7
- [12] J. Ištvánovic; Možnosti přípravy PUR pěny modifikované anorganickými nanočásticemi, Univerzita T. Bati ve Zlíně, FT, DP, 2010
- [13] (2011-05-16) <http://www.fler.cz/zbozi/ptacci-kvetinacovi-fialovi-a-ruzovi-1621530>
- [14] U. Meekum, R. Kenharaj; Comarative studi of polystyrene foam degradation in the open-air and artificial weathering exposure; School of Polymer Engineering, School of

Environmental Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology; Thailand

[15] M. Zichová, Možnosti odbourávání syntetických makromolekulárních látek se zaměřením na biodegradace, Vysoké Učení Technické v Brně, FT, Ústav chemie potravin a biotechnologií, BP, 2008.

URL: <www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7963>.

[16] K. Stoklasa; Makromolekulární chemie II.; Univerzita T. Bati, fakulta technologická

[17] J. Mleziva; Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití; Praha 2000; 537s.; ISBN 80-85920-72-7

[18] K. M. Zia, H. N. Bhatti, U. A. Bhatti; Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review; Reactive & Functional Polymers 67 (2007) 675–692

[19] G. A. Campbell, W. C. Meluch; Polyurethane Foam Recycling: Superheated Steam Hydrolysis; Environmental Science & Technology vol.10, 2 (1976) 182-185

[20] M. Ionescu; Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes; Shropshire, 2005, 557s.; ISBN 1-85957-491-2.

[21] M. Modesti, I. Simioni, R. Munari, N. Baldoin; Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content; Reactive & Functional Polymers 26 (1995) 157-165

[22] C. Molero, A. de Lucas, J. F. Rodríguez; Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by „split-phase“ glycolysis: Glycol influence; Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 221-228.

[23] G. Behrendt, B. Naber; The chemical recycling of polyurethanes; Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy; 44, 1 (2009) 2-23.

[24] ZHANG, Yanhong ; XIA, Zhengbin ; HUANG, Hong . Thermal degradation of polyurethane based on IPDI. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2009, 84, s. 89-94.

[25] The plastic Portal [online]. 1995 [cit. 2011-03-17]. Co-combustion of building

insulation foams with municipal solid waste - Summary Report.

URL: <<http://www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=521>>.

[26] S. Figalla, Možnosti recyklace odpadů tvrdých PU pěn z produkce KingSpan CZ, Vysoké Učení Technické v Brně, FT, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, BP,2011

[27] K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, A. Tsekova; A novel approach to recycling of polyurethanes: chemical degradation of flexible polyurethane foams by triethyl phosphate; Polymer 41 (2000) 7017–7022

[28] H. Beneš, Z. Kruliš, M. Hájek, P. Holler, P. Látalová, J. Prokop; Nízkoenergetický způsob recyklace polyurethanového odpadu; Odpadové fórum, 21.-23.4.2010, Kouty nad Desnou, sborník.

URL: <<http://www.odpadoveforum.cz/OF2010/dokumenty/prispevky/017.pdf>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$(C_2H_5O)_3P(O)$	Trietylfosfát
ABS	Akrylobutadienstyren
AV ČR	Akademie věd České republiky
$CDCl_3$	Deuterovaný chloroform
CO	Oxid uhelnatý
CO_2	Oxid uhličitý
DPG	Dipropylenglykol
EG	Etylenglykol
GPC	Gelová permeční chromatografie
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
HMTA	Hexametylentetramin
IDA	Diaminotoluen
IR	Infračervená spektroskopie
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
MDA	Difenylmetandiamin
M_n	Početně průměrná molární hmotnost
MWD	Molekulární rozložení hmotnosti
NMR	Nukleární magnetická rezonance
PET	Polyetylentereftalát
PMDI	Polydifenylmetan diizokyanát
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PUR	Polyuretan
PVC	Polvinylchlorid
SEC	Rozměrově vylučovací chromatografie

TDI	Toluendiizokyanát
TEP	Trietylfosfát
THF	Tetrahydrofuran
USA	United States of Amerika
vs.	Versus

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.: Paleta vyrobená z recyklovaného materiálu [3]	11
Obrázek 2: Ilustrační foto s kontejnery na tříděný odpad: žlutý – plasty a nápojové kartony, modrý – papír, zelený – barevné sklo, bílý – bílé sklo, oranžový – nápojové kartony [5].....	12
Obrázek 3.: Nálepka označující kontejnery na nápojové kartony [8].....	14
Obrázek 4.: Kontejner na plasty a nápojové kartony [8]	14
Obrázek 5.: Struktura pěn: vlevo struktura uzavřená; vpravo struktura otevřená. [12].....	18
Obrázek 6.: Příklad použití pěn s otevřenou strukturou – houba na nádobí	18
Obrázek 7.: Schéma výroby pěn na bázi reaktoplastů [11].....	19
Obrázek 8.: Dekorace do květináče vyrobená z pěnové pryže [12].....	19
Obrázek 9.: PUR – odpad a recyklovaný výrobek [4].	22
Obrázek 10.: Schéma reakce izokyanátu s alkoholem za vzniku uretanu [15].....	22
Obrázek 11.: Toluen diizokyanát (TDI) [16]	23
Obrázek 12.: Difenylmetan diizokyanát (MDI) [16]	23
Obrázek 13.: Diizokyanátonaftalén [16].....	23
Obrázek 14.: Přehled možností recyklace PUR [18]	24
Obrázek 15.: Dvouválcový systém pro mletí PUR pěn [18].....	25
Obrázek 16.: Schéma recyklace lepením s přidáním pojiva [18]	27
Obrázek 17.: Příklad reakčního systému [19].....	28
Obrázek 18.: Chemie hydrolyzy polyuretanu při tvorbě diaminů, přímo difenylmetan diamin (MDA) [18].....	28
Obrázek 19.: Chemie glykolýzy polyuretanu – vytvoří ether polyol [18].....	31
Obrázek 20.: Chemie alkoholýzy polyuretanu – vytvoří uretanové produkty [18].....	32
Obrázek 21.: Schéma zkapalňování/zplyňování plastových odpadů [18]	33
Obrázek 22.: Opakující se cyklus v PUR pěně na bázi toluendiizokyanátu a polyesterového polyolu [27]	37
Obrázek 23.: Fosfor obsahující produkty chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyesteru provedené pomocí triethylfosfátu [26].....	37
Obrázek 24.: Viskozita vs. doba degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyesteru pomocí triethylfosfátu. [27].....	38
Obrázek 25.: Opakující se cyklus v PUR pěně na bázi toluendiizokyanátu a	38

Obrázek 26.: Fosfor obsahující produkty chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru provedené pomocí triethylfosfátu [27].....	39
Obrázek 27.: Viskozita vs. doba degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru pomocí triethylfosfátu: ■ – dolní vrstva, ♦ - horní vrstva [27]	40
Obrázek 28.: Schéma výměnné reakce [27].....	41
Obrázek 29.: Schéma alkylace triethylfosfátem [27].....	41
Obrázek 30.: Viskozitní profil reakční směsi v průběhu glykolýzy v mikrovlnném a klasicky vyhřívaném reaktoru. [28]	43
Obrázek 31.: SEC záznamy panenského polyolu a recyklovaných polyolů připravených glykolýzou v mikrovlnném a klasicky vyhřívaném poloprovozním reaktoru [28]	44

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1.: Značky na obalech výrobků [9]	15
Tabulka 2.: Grafické značení plastových výrobků [10]	16
Tabulka 3.: Vliv teploty na výnos užitečných polyolů [19]	29
Tabulka 4.: Srovnání vlastností panenských pěn (kontrolní hodnoty) a pěny vyrobené z recyklovaného polyolu při 288°C [19]	30
Tabulka 5.: Výsledky pro chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyesteru provedené pomocí triethylfosfátu (TEP) [27]	36
Tabulka 6.: Výsledky chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru provedené pomocí triethylfosfátu (TEP)	36
Tabulka 7.: Složení dvoufázové směsi chemické degradace pružné polyuretanové pěny na bázi polyeteru provedené pomocí triethylfosfátu [26]	40
Tabulka 8.: Vybrané základní charakteristiky recyklovaných polyolů získaných glykolýzou s klasickým a mikrovlnným ohřevem [28]	44