

PREGLED STANJA PRI RECIKLIRANJU POLIMERNIH MATERIALOV

AN OVERVIEW OF THE STATE OF POLYMER RECYCLING

ANDREJ KR@AN

Kemijski in{titut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Z nara{a-jo-imi ekolo{kimi te'avami postaja recikliranje polimernih materialov vedno bolj zanimiva metoda odstranjevanja dela odpadkov. V zadnjih letih so bili tehnolo{ki postopki recikliranja mo-no izpopolnjeni, hkrati pa so pri{la {tevilna nova spoznanja o organiziranosti in u-inkovitosti sistemov recikliranja v razli-nih dr'avah. Podan bo pregled izku{enj in trenutnega stanja ter ugotovitve, ki naj rabijo kot vodilo pri razvoju novih sistemov recikliranja.

Klju-ne besede: polimerni materiali, plastika, recikliranje, ravnanje z odpadki

With increasing environmental concerns recycling of polymer materials is becoming an increasingly attractive method of eliminating a part of the solid waste. Recent years have brought important improvements in recycling technologies. At the same time we have new knowledge on the organization and efficiency of various recycling schemes adopted in different countries. An overview of past experiences and the present state in the field will be presented as well as some principles that should be used as guidelines in the development of new recycling systems.

Key words: polymer materials, plastics, recycling, waste management

1 UVOD

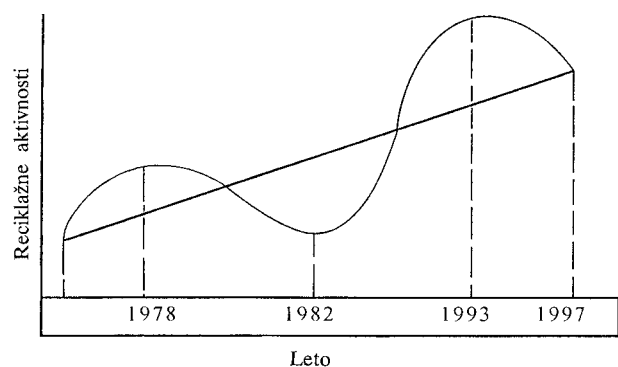
Polimerni materiali so relativno novi, saj so bili ve-inoma odkriti v drugi polovici dvajsetega stoletja. Zaradi odli-nih in raznolikih lastnosti, enostavne predelave in nizke cene so pri{li v uporabo na mnogih podro-jih, tako da je danes svetovna proizvodnja teh materialov okoli 100 do 120 milijonov ton. V industrijsko razvitih dr'avah 'e presega porabo nekaterih klasi-nih materialov, kot sta npr. les ali jeklo (po volumnu). Najve-jih proizvedejo v ZDA (28,9 milijonov ton v letu 1996), sledi zahodna Evropa (24,8 milijonov ton), kar je letno pribli'no 100 kg na prebivalca. Kljub temu se poraba iz leta v leto pove-uje s stopnjo rasti okoli 5%, letno.

Ob podatkih o proizvodnih koli-inah sta za vpliv polimernih materialov na okolje pomembni predvsem dve dejstvi. Prvi-, da je ve-ina materiala uporabljena za izdelke s kratko ali srednje dolgo uporabno dobo (t.j. manj kot 2 leti), pri -emer je embala'a pribli'no 30% celotne porabe. Drugi-, da so polimeri kemijsko obstojni, tako da obstojnost materiala nekajkrat presega uporabno dobo izdelkov. Iz kombinacije teh dejstev sledi, da bodo na odlagali{-ih odvr'ene ogromne koli-ine polimernih materialov dolgo ostale nespremenjene in bodo zasedale prostor. Tak{no stanje, ki neizogibno vodi v kopi-enje odpadkov, opozarja, da potrebujemo smotrne in ekolo{kno sprejemljive na-ine odstranjevanja odpadnih polimernih materialov - to pa je tema, s katero se ukvarja recikla'a¹⁻⁶.

2 RECIKLA@a

Kratko zgodovino recikla'e polimernih materialov je mogo-e opisati s cikli-no naravo zanimanja za to podro-je. Smer razvoja je pozitivna, kar je razvidno iz diagrama na **sliki 1**.

Zanimanje za recikla'o polimernih materialov se je pojavilo v za-etku sedemdesetih let zaradi naftne krize. Dra'ja nafta, kot surovina za polimerne materiale, je povzro-ila, da so se le-ti mo-no podra'ili. Recikla'a je bila v tej situaciji re{itev, s katero bi proizvodnja polimernih materialov postala manj odvisna od nafte kot surovinskega vira. V tem -asu so bile opravljene pomembne osnovne raziskave in razvojno delo, ki recikla'o polimernih materialov zaznamujejo {e danes. Osnovni namen, manj{a odvisnost od nafte, ni bil dose'en, ker se je s-asoma nafta spet pocenila, stanje na trgu polimernih materialov se je normaliziralo in zanimanje za recikla'o je zamrlo.



Slika 1: Shematski prikaz recikla'nih aktivnosti v preteklosti

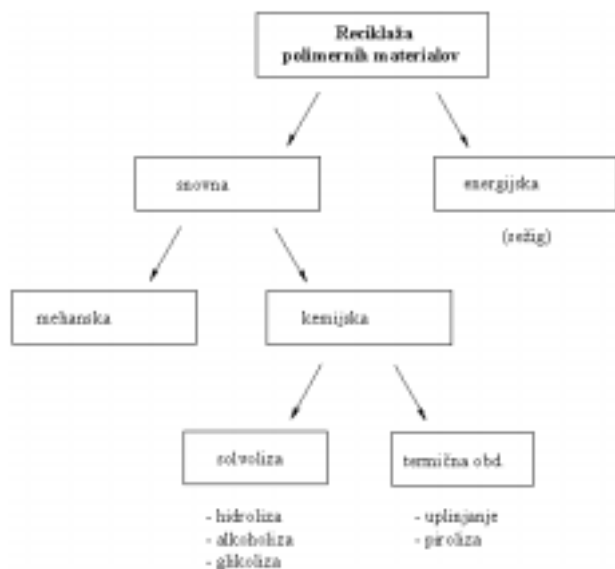
Figure 1: A schematic presentation of recycling activities in the past

Zanimanje za recikliranje se je ponovno pojavilo v za-etku devetdesetih let kot posledica pritiska javnosti v skrbi za okolje. V tem -asu so nastali {tevilni bolj ali manj uspe{ni nacionalni recikla'ni programi. Njihova skupna lastnost so bili veliki stro{kci in dose'ki, v nasprotju s pri-akovanji. Negativne izku{nje, upad pritiska javnosti in nove prioritete nacionalnih vlad (npr. prora-unske te'ave) so povzro-ile ponovni zaton recikla'nih aktivnosti, kar je {e danes zna-ilno za svetovno stanje.

Razvoj recikla'e je do sedaj pre{el za-etno tehni-no in organizacijsko naivnost in idealizem. Sprizniti se je bilo treba s pragmati-nim na-inom, pri katerem igra glavno vlogo ekonomika. Z razvojem so se spreminjale tudi ovire. V za-etni fazi je bila najve-ja ovira tehnologija predelave, potem organizacija zbiranja, predvsem komunalnih odpadkov, medtem ko je danes glavna te'ava nerazvit trg za reciklirane materiale. Izku{nje, ki so bile pridobljene pri re{evanju teh te'av, so mo-no vodilo pri organiziranju novih recikla'nih programov, tako da je mo'no bolj{e na-rtovanje. Za razli-ne tipe predelave so znani stro{kci, zahteve glede sestave vhodnega materiala in obremenitve za okolje. Podobno je tudi z organizacijo zbiranja, ki je optimirana. Za nove projekte je zna-ilno, da se lotevajo vsakega materiala posebej. Tako je danes recikliranje vseh vrst polimernih materialov le {e malo verjetno. Specializirani programi pa so bolj ekonom-ni in imajo ve-jo verjetnost za uspeh, saj ponavadi delujejo na osnovi znanega vira in trga.

3 TEHNOLOGIJE PREDELAVE

Tehnologije recikla'e polimernih materialov je mogo-e v osnovi razdeliti na snovne in energijske. Pri snovnem recikliranju je produkt predelave polimerni ali



Slika 2: Razdelitev recikla'e polimernih materialov
Figure 2: Polymer recycling classification

drugi material, medtem ko dobimo z energijskim toplotno energijo (slika 2).

Snovno recikla'o nadalje delimo na mehansko in kemijsko, postopki pa se razlikujejo predvsem po vplivu na polimer. Pri mehanski recikla'i material obdelamo le mehansko (mletje, iztiskanje), pri -emer ostane osnovna struktura polimera nespremenjena ali skoraj nespremenjena.

Pri kemijski recikla'i polimer delno ali popolno depolimeriziramo in kemijsko pretvorimo. Glavna postopka tak{ne recikla'e sta solvoliza ter termi-na obdelava. Solvolitski postopki so primerni le za predelavo kondenzacijskih polimerov, kjer s solvolitskim reagentom cepimo polimerne verige. Uporabljamo razli-ne solvolitske reagente, med katerimi so najpogostej{i voda (hidroliza), alkoholi (alkoholiza), glikoli (glikoliza) in amini (aminoliza). Po teh postopkih dobimo oligomere ali monomere, ki jih lahko ponovno polimeriziramo v prvotni ali drugi polimer.

Ve-jo degradacijo polimerov dose'emo s termi-nimi postopki razgradnje (termoliza) pri katerih polimer razgradimo pri visokih temperaturah v kontrolirani atmosferi. Produkti termolize, ki so odvisni od pogojev razgradnje, so plini z visoko gorilno vrednostjo ter nafti podobne teko-ine. Uporabljamo jih za pridobivanje energije, samostojno ali kot dodatek gorivom oziroma kot surovino za ponovno proizvodnjo polimernih materialov.

Odpadni polimerni materiali so zaradi visoke energijske vrednosti uporabni tudi neposredno kot gorivo v se'igalnicah. Ve-ina le-teh je namenjena energijskemu izkori{-anju in ne le zgolj uni-enju odpadkov. V mnogih primerih je to najbolj smiselna uporaba odpadnih polimernih materialov in rabi kot temelj nekaterim nacionalnim programom ravnanja s komunalnimi odpadki. Pomislek pri razvoju se'igalnic so nevarne aromatske in halogenirane spojine (npr. HCl, dioksin), ki nastajajo pri se'igu nekaterih polimernih materialov in katerih emisija je zakonsko vedno stro'e regulirana.

Od na{tetih tehnologij je danes prakti-no najbolj pomemben se'ig z energijskim izkori{-anjem. V zahodni Evropi je bilo leta 1995 na ta na-in predelanih 65% od 4 M ton recikliranih polimernih materialov. Mehansko je bilo recikliranih nadaljnjih 32,5%, kemijsko pa 2,5%. Poleg na{tetih tehnologij predelave se pojavljajo tudi nove, katerih cilj je visoka u-inkovitost ob zmernih stro{kkih. Tako je ena najbolj atraktivnih novih uporab odpadnih polimerov kot reducent v postopkih pridobivanja 'eleza. Razvojno delo na tem podro-ju vodijo predvsem in{titucije v zahodni Evropi.

4 MATERIALI

Pri mehanski recikla'i polimernih materialov je treba poznati vpliv ve-kratne uporabe na material. V za-etku so bili raziskovalci mnenja, da bo polimere mogo-e reciklirati brez omejitev. Ob prvih prakti-nih poskusih se je to mnenje pokazalo kot zmotno, ker polimeri, kot vsak

organski material, pri predelavi (visoka temperatura, mehanska napetost) propadajo. Po{kodujejo jih predvsem procesi termi-ne in foto-oksidacije ter hidrolize. Oksidacija poteka po radikalskih mehanizmih, medtem ko je hidroliza pomembna le pri kondenzacijskih polimerih. Rezultat obeh procesov je cepljenje / kraj{anje polimernih verig in s tem izguba mehanskih lastnosti.

Pri recikla'i je polimerni material izpostavljen obremenitvam, ki jih enkrat uporabljeni material ne do'ivi. Negativni u-inki degradacije se se{tevajo, dokler material zaradi spremenjenih lastnosti ni ve- uporaben. Trajnost polimera lahko razdelimo na indukcijsko obdobje, v katerem je degradacija minimalna in material skoraj ohranja lastnosti, ter degradacijsko obdobje, v katerem material zaradi avtokatalitskega efekta pospe{eno propada. V indukcijskem obdobju so mehanske lastnosti materiala ohranjene, ker ne pride do reakcije s kisikom in s tem do pove-anega {tevila karbonilnih in karboksilnih skupin. Ko dose'e degradacija neko stopnjo, nastane pri reakciji s kisikom nekaj karbonilnih in karboksilnih skupin, ki imajo katalitski u-inek na degradacijske mehanizme. Posledica je pospe{ena degradacija, ki jo lahko spremlja spreminjanje molske mase in njene porazdelitve, kar mo-no vpliva na lastnosti polimera.

Indukcijsko obdobje lahko podalj{amo z uporabo stabilizatorjev, ki zavirajo degradacijske procese. Pri recikliranju uporabljamo enake dodatke, kot so v uporabi tudi pri formulaciji novih materialov. Pomembni so predvsem termi-ni in svetlobni stabilizatorji. Med prve pri{tevamo antioksidante (steri-no ovirani fenoli, sekundarni aromatski amini), kovinske okside, karboksilate, fosfite in fosfonite. Za svetlobno (predvsem UV) stabilizacijo uporabljamo spojine, ki absorbirajo UV-svetlobo (hidroksibenzofenoni, salicilati), steri-no ovirane amine (HALS) in kovinske kelate. Danes so komercialno na razpolago tudi predpripravljene me{anice stabilizatorjev, ki so namenjene prav recikliranemu materialu (npr. Ciba Geigy Recyclostab serija). Ker je recikliranje ponavljajo- se proces in se stabilizatorji v reakcijah stabiliziranja porabljajo, jih je potrebno dodajati pri vsaki ponovni uporabi materiala.

Na-in stabiliziranja je potrebno prilagoditi tudi naravi recikliranega materiala, ki sam po sebi vsebuje kontaminante, stabilizatorje, polnila ter drugo. Te je pri izbiri stabilizatorjev potrebno upo{tevat. V mnogih primerih imajo stabilizatorji in kontaminanti med seboj sinergisti-ne ali nasprotujo-e si u-inke, zato je poznavanje sestave materiala toliko bolj pomembno. Kot primer, poliolefini iz recikliranih elektri-nih vodnikov vsebujejo sledi bakra, ki deluje kot katalizator degradacije. Obratno polipropilen iz odpadnih avtomobilskih akumulatorjev vsebuje sledi svinca, ki deluje kot antioksidant.

Kot alternativa klasi-nim na-inom stabiliziranja se pojavlja metoda molekularnega popravila (molecular repair). Po tej metodi razcepljene skraj{ane polimerne verige s posebnimi reagenti kovalentno pove'emo in s tem delno odpravimo u-inke degradacije. Na ta na-in bo

mogo-e mo-no degradiran polimer povrniti v stanje, podobno novemu materialu, -esar pa danes prakti-no {e ni mo- izvesti. Na tem podro-ju 'e ve- let poteka 'ivahna raziskovalna aktivnost, predvsem v smeri razvoja reagentov, ki so dvo- ali tri-funkcionalne reaktivne spojine, kot npr. oksirani. Za'eleno je, da bi molekularno popravilo potekalo v trdni fazi ali v talini in bi ga lahko zdru'ili s predelavo materiala (npr. iztiskanje).

Pri recikla'i se pogosto sre-amo z me{animi polimeri, katerih lo-evanje v homopolimerne frakcije je neekonomi-no. Tak{en material ima zaradi neme{lljivosti poslab{ane mehanske lastnosti in ni primeren za zahtevne aplikacije. ^e prevladuje ena vrsta polimera, deluje ta kot osnova, ki dolo-a lastnosti, primesi pa prevzamejo vlogo polnila. Me{lljivost polimerov v-asih lahko izbolj{amo z dodatkom kompatibilizatorjev. To so praviloma kopolimeri, katerih segmenti so me{ljivi z enim in drugim polimerom in med neme{lljivimi polimeri ustvarijo povezovalno plast. Struktura kompatibilizatorjev mora biti prilagojena polimerom, ki jih 'elimo povezati. Z dodatkom kompatibilizatorjev postane material za vsako nadaljnjo recikliranje bolj zahteven. Pri uporabi kompatibilizatorjev je {e posebej pomembno, da imamo na razpolago mo'nost dovolj intenzivnega me{anja, ker je od le-tega odvisna velikost delcev enega monomera v drugem in posledi-no u-inkovitost kompatibilizatorja. Dodatek kompatibilizatorja izbolj{a mehanske lastnosti in tudi obstojnost materiala proti propadu.

5 DRUGI DEJAVNIKI

Recikliranje je kompleksna aktivnost, ki ni odvisna le od tehnologije, ampak tudi od drugih dejavnikov zunaj raziskovalnega in industrijskega okvira.

U-inkovitost je odvisna od zbiranja in lo-evanja odpadnega materiala, ki sta najdra'ja procesa recikla'e, kar samo po sebi potrjuje njun pomen. Po zbiranju in lo-evanju sledi predelava materiala, proizvod pa mora imeti znano uporabo in kupca. Prav pomanjkanje na-rtovanja pri tem delu procesa recikliranja se je v nekaterih velikih programih izkazalo kot glavna pomanjkljivost.

Stanje je dodatno zapleteno z sociolo{ko komponento, saj je recikliranje odvisno od pripravljenosti uporabnikov, da odpadke zbirajo. To je mogo-e dose-i z ekolo{kim ozave{-anjem in izobra'evanjem, pri -emer pa obstaja nevarnost, da vse skupaj zaide v ekolo{ki fanatizem, ki pogosto nima veliko skupnega z realnostjo in je v kon-ni fazi {kodljiv. Pri spodbujanju recikliranja ima pomembno vlogo zakonska regulativa, ki lahko neposredno zahteva recikliranje ali ga na stimulativen na-in promovira. Preobse'na regulativa pa lahko vodi do neu-inkovite in predrage recikla'e, kar ima nasprotne u-inke od 'elenih.

Iz opisane kompleksnosti je razvidno, da je treba recikliranje nujno organizirati kot interdisciplinarno aktivnost, saj lahko le na ta na-in dose'emo uspeh.

6 SKLEP

Recikliranje polimernih materialov je v svojih skoraj tridesetih letih prešlo za- etno tehnolo{ko naivnost in idealizem in je danes pragmat- na veja predelovalne industrije, ki temelji na obi- ajnih ekonomskih zakonitostih. Tehnologije predelave odpadnih polimernih materialov so raznovrstne in dobro raziskane. Sodoben na- in uva- janja recikliranih materialov je, da jih obravnavamo kot samosvoje polimerne materiale in jih kot tak{ne predelu- jemo in uporabljamo. Na tej osnovi lahko dose' emo ve- kratno recikla' o s tem, da material predvsem z upo- rabo stabilizatorjev in kompatibilizatorjev ohrani bolj{e lastnosti. Razvoj se nadaljuje in na trg prihajajo novi re- ciklirani polimerni materiali, dodatki za delo z njimi in nove uporabe. ^eprav podro- je sedaj do' ivlja krizo, lah- ko zaradi novega razvoja tehnologij in nove regulative v

prihodnosti pri- akujemo konstantno rast recikliranja polimernih materialov.

7 LITERATURA

- ¹G. D. Andrews, P. M. Subramanian: Emerging Technologies in Plas- tics Recycling, American Chemical Society, Washington, D.C., ZDA, 1992
- ²N. Mustafa, Plastics waste Management, Marcel Dekker, New York, ZDA, 1993
- ³R. J. Ehrig, Plastics Recycling, Hanser publishers, Munchen, Nem- ija, 1992
- ⁴D. Paszum, T. Sychaj, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1373
- ⁵A. L. Bisio, M. Xanthos, How to Manage Plastics Waste, Hanser Pub- lishers, Munchen, Nem- ija, 1994
- ⁶C. P. Rader, S. D. Baldwin, D. S. Cornell, G. D. Sadler, R. F. Stockel, Plastics, Rubber and Paper Recycling: A Pragmatic Approach, Ameri- can Chemical Society, Washington D.C. ZDA, 1995