

Praktické příklady z literatury a praxe I výrobky, patenty

**RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ
A PRYŽÍ**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@polymer.cz

Časový plán

1	20.9.	<i>Dovolená – bude nahrazeno EXKURZÍ I</i>
2	27.9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura
3	4.10.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
4	11.10.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
5	18.10.	Recyklace termosetů – vložím jen přednášku, budu v Číně
6	25.10.	Recyklace termoplastů. Recyklace PET.
7	1.11.	Recyklace vulkanizátů.
8	8.11.	Chemická recyklace
9	15.11.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
10	22.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
11	29.11.	Recyklace versus biodegradace
12	6.12.	Praktické příklady z literatury a praxe
13	13.12.	EXKURZE

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Primární recyklace plastů, primární recyklování plastů Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek z tohoto materiálu, který má stejné nebo podobné vlastnosti jako materiál či výrobek původní	Primary recycling
Sekundární recyklace plastů, sekundární recyklování plastů Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek, jehož vlastnosti jsou značně odlišné od materiálu původního	Secondary recycling

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
<p>Průmyslový plastový odpad Materiál známého složení pocházející z vnitropodnikových technologických operací, nezhodnocený používáním výrobku; může obsahovat plast jednoho druhu či typu nebo směs plastů</p>	<p>Industrial plastic waste, Industrial plastic scrap</p>
<p>Technologický plastový odpad Materiál známého složení pocházející z technologické operace, nezhodnocený používáním výrobku; <u>obsahuje pouze plast jednoho druhu či typu</u></p>	<p>Industrial <u>single material</u> plastic scrap</p>

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Uživatelský plastový odpad Plastové výrobky pocházející od uživatelů , kde sloužily svému účelu a posléze byly odděleny od jiného tuhého odpadu, zejména za účelem sběru, třídění, recyklování, popř. jiného využití či zhodnocení	Postconsumer plastic waste
Smíšené plasty, směsice plastů Směs různých plastů, jejichž vlastnosti se mohou navzájem značně lišit	Commingled plastics

Regenerát versus recyklát

Česky	anglicky
Regenerát z vlastních zdrojů Materiál získaný z vlastního technologického odpadu, určený pro použití uvnitř podniku	Reworked plastic
Regenerát z vnějších zdrojů Materiál z technologického odpadu, zpracováváný nebo přepracováváný mimo podnik, v němž vznikl	Reprocessed plastic
Recyklovaný plast Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem dalších zpracovatelských operací vedoucích k výrobku	Recycled plastic

Data z roku 2008 podle časopisu EKONOM

rok 2008	Obaly uvedené na trh (tuna)	Vytříděné odpady předané k využití
PET	72 083	41 368
PE	68 927	51 395
PVC	9 494	423
PP	32 005	10 474
PS	8 811	7 028
Jiné plasty	11 060	1 957
Celkem	202 381	112 645

Ceny ze září 2010 podle časopisu Plastics Information Europe (EUR/t)

Materiál	Prvotní	Recyklát
HDPE	1150 – 1250	570 – 650
LDPE	1310 – 1350	540 – 800
PP	1260 – 1380	620 – 850
PS	1525 – 1665	700 – 810
S-PVC	1045 – 1120	Není uvedeno
PA 6 (NEPLNĚNÝ)	2350 - 2900	1850 – 2300
PET	1250 - 1300	900 – 1000 (<u>přírodní</u>) Typ pro potraviny až 1150!

Nejčastější případ

- Průmyslový plastový odpad
- Technologický plastový odpad
- Primární recyklace plastů, primární recyklování plastů
- Regenerát z vlastních zdrojů

PŘÍKLAD 1

- TLAKOVÁ VODOVODNÍ TRUBKA
- Vzorky po provedení zkoušek > Průmyslový nebo Technologický plastový odpad (většinou)
- Štěpkování > mletí > opětovné využití na opláštění tlakové trubky (chránička) > Primární recyklace plastů

PŘÍKLAD 2

Regenerát z vnějších zdrojů

- **Plastové vytlačované desky**
- **Materiály různé barvy z najíždění linky, ale vše PP homopolymer > Průmyslový plastový odpad**
- **Dodáno k přepracování mimo podnik: Štěpkování > mletí > regranulace a dobarvení na černou > opětovné využití na desky > Primární recyklace plastů (kromě barvy se vlastnosti moc neliší) > Regenerát z vnějších zdrojů**

PŘÍKLAD 3

- **Recyklační podnik nakupuje odpady z desek a trubek na bázi HDPE**
- Štěpkování > mletí > regranulace a dobarvení na černou > sekundární recyklace plastů
(kromě barvy se liší i jiné vlastnosti, např. IT)
 - **Recyklovaný plast**
Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem dalších zpracovatelských operací vedoucích k výrobku
- **Opětovné využití, např. na desky**

Recyklace PETP lahví

- **Uživatelský plastový odpad**
- **Sekundární recyklace plastů, Sekundární recyklování plastů > LVČ i barva a čistota se liší značně**
- **Recyklovaný plast**
Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem dalších zpracovatelských operací vedoucích k výrobku > viz další snímky
- **Protože není tak zcela závislé na ropě, menší vliv současné krize než u polyolefinů > recyklát se stále dobře prodává, i když za ceny nižší než např. v roce 2006**

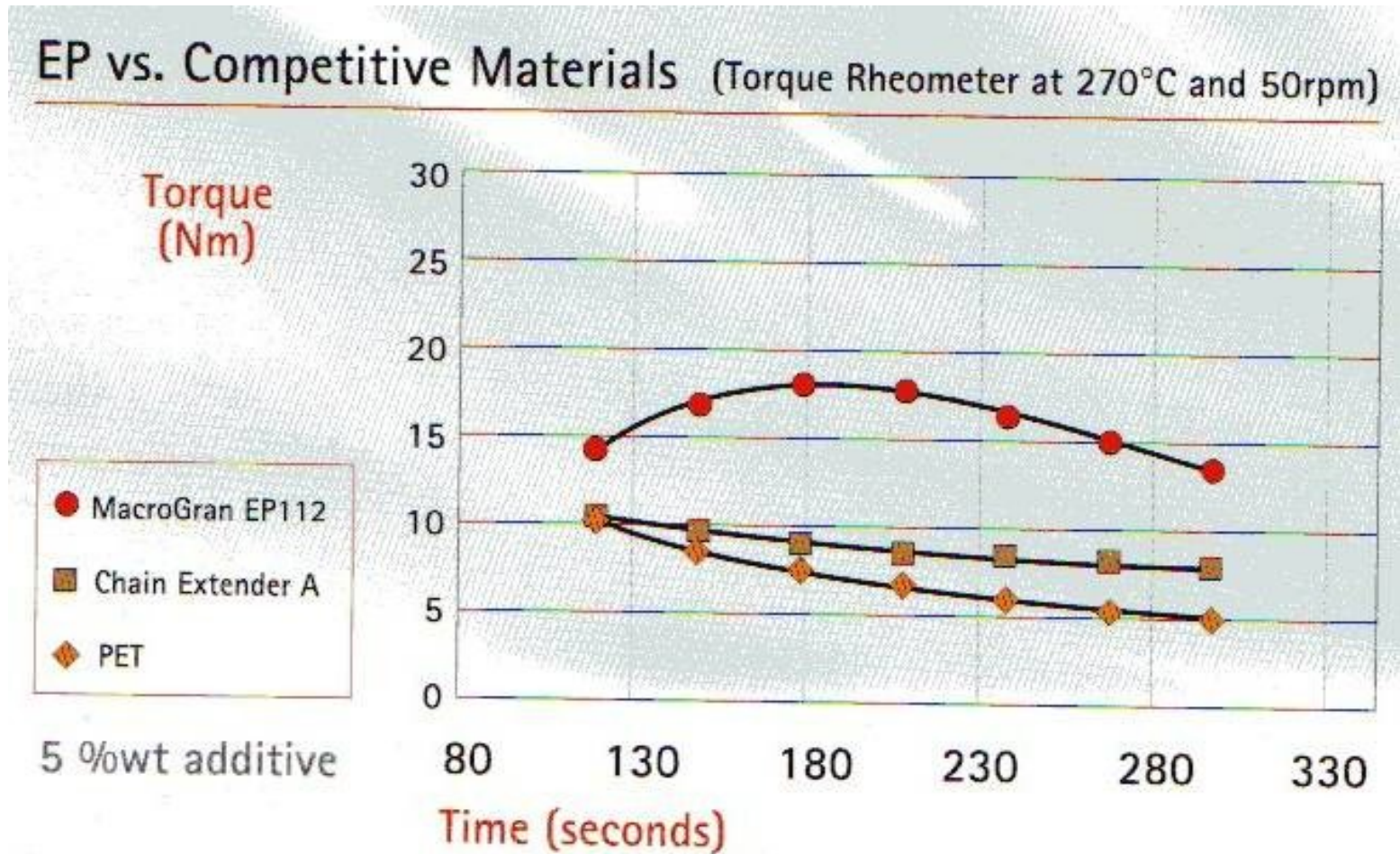
Použití recyklovaného PET

- Hlavním použitím PET recyklovaného z lahví je výroba vláken, konkrétně vláken střížových. Jedná se o cca. 80 % z celého množství.
- Z celosvětového hlediska je největším výrobcem střížových vláken z recyklovaných PET lahví Čínská lidová republika.
- Další významnou aplikací je výroba obalových fólií, tvořící cca. 10 %.
- Na místě třetím jsou vazací pásy a monofily s cca. 5 %.
- Celosvětově je vyvíjeno značné úsilí k tomu, aby se z recyklovaných PET lahví vyráběly opět láhve (Bottle to Bottle). Tato cesta je však spojena s řadou obtíží a masově se zatím neprosadila.

Použití recyklovaného PET v tuzemsku

- Výroba střižových vláken > SILON Planá nad Lužnicí (cca. 30 000 t/rok, výhradně z recyklátu)
- Výroba obalových fólií zatím jen snahy menších výrobců
- Vázací pásy > SVITAP Svitavy, nová linka, cca. 1000 t/rok (PET kupuje zelená od PETKA CZ)
- Monofily > zatím jen pokusy, nevím o realizaci
- Textilní orientované pásy > jen do stádia poloprovozu
- Kompozity se skleněnými vlákny (výztuž) a anorganickými plnivy pro vstřikování > snad letos realizace
- Láhve z recyklovaných PET lahví (Bottle to Bottle) > zatím vím o jedné realizaci v Jílovém u Prahy
- Směsi s polyolefiny na trubky s vyšší tuhostí > pokusy

Prodlužování polymerních řetězců u recyklovaného PET (Chain Extenders)



Příklad nového patentu na chemickou recyklaci PET

■ 2006-550 301118

Způsob chemické recyklace odpadního polyetylente-reftalátu

Platný dokument

Způsob chemické recyklace odpadního polyetylentereftalátu s výchozí alkalickou hydroglykolýzou, kde se odpadní polyetylentereftalát podrobí alkalické hydroglykolýze roztokem louhu sodného nebo draselného a glykolu, při současném oddestilování vody z reaktoru, načež se oddělí suspenze krystalů sodné nebo draselné soli kyseliny tereftalové a glykolu a tato suspenze se zředí vodou a zbaví sorbentem nečistot a poté se podrobí elektrolýze tak, že se přivede do katodového prostoru elektrodialyzačního zařízení a do jeho anodového prostoru se přivede elektrolyt a tereftalová kyselina vzniklá reakcí anionu kyseliny tereftalové s kationem elektrolytu v anodovém prostoru se z anodového prostoru odvede a filtrací se oddělí její krystaly od vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu a glykolu, který se vrací zpět do prvního stupně hydroglykolýzy.

Složení polyolefinické frakce odpadávající při recyklaci PET

Sušina v polyolefinickém
odpadu po recyklaci PET

5.1.2010.	90 °C	8 hodin
	sušina (%)	těkavý podíl (%)
1	74,44	25,56
3	80,68	19,32
4	78,34	21,66
PRŮMĚR	77,8	22,2
s_x	3	3

Ostatní plasty v polyolefinickém odpadu
po recyklaci PET

suchý materiál (g)			
SUCHÉ polyolefiny s hustotou < 1 g/ml	Sušina polyolefiny (% hmot.)		
77,5	77,8	SUCHÉ polyolefiny s hustotou > 1 g/ml	PET
obsahuje i EXP PS		0,13	0,21
<u>může být i aglomerát EXP PS + PET!</u>		<u>aglomeráty s PET a plněné PO</u>	76,38
PRŮMĚR	77,8	22,2	
s_x	3	3	

Použití recyklovaného PET



Použití recyklovaného PET



Použití recyklovaného PET



Použití recyklovaného PET co jsem dělal já

- **Textilní orientované pásy**
- **Kompozity se skleněnými vlákny (výztuž) a anorganickými plnivy pro vstřikování**
- **Vázací pásy**

PŘÍKLAD 4

Regenerát z vnějších zdrojů

- PE pytle, paletizační a jiné fólie (převážně LDPE a LLDPE)
- Materiály bezbarvé nebo bílé barvy, ale vše PE různé struktury a hustoty > **Uživatelský plastový odpad**
- mletí > praní > regranulace s důkladnou filtrací přírodní nebo obarvení na černou > opětovné využití na fólie (hlavně třívrstvé do střední vrstvy) > sekundární recyklace plastů (kromě barvy se liší i jiné vlastnosti, např. IT a hustota)
- **Nyní asi problémy s cenami**

Využití netříděného plastového komunálního odpadu

Smíšené plasty, směsice plastů

Směs různých plastů, jejichž vlastnosti se mohou navzájem značně lišit

Sekundární recyklace plastů, Sekundární recyklování plastů

PŘÍKLAD 1

- Vytříděné plasty z komunálního odpadu
- Žádné mytí a druhové třídění, jen oddělení kovů a anorganiky
- Štěpkování > extruze do forem (kokil) netlakově + dobarvení > volné chlazení

Extruder neboli VYTLAČOVACÍ STROJ

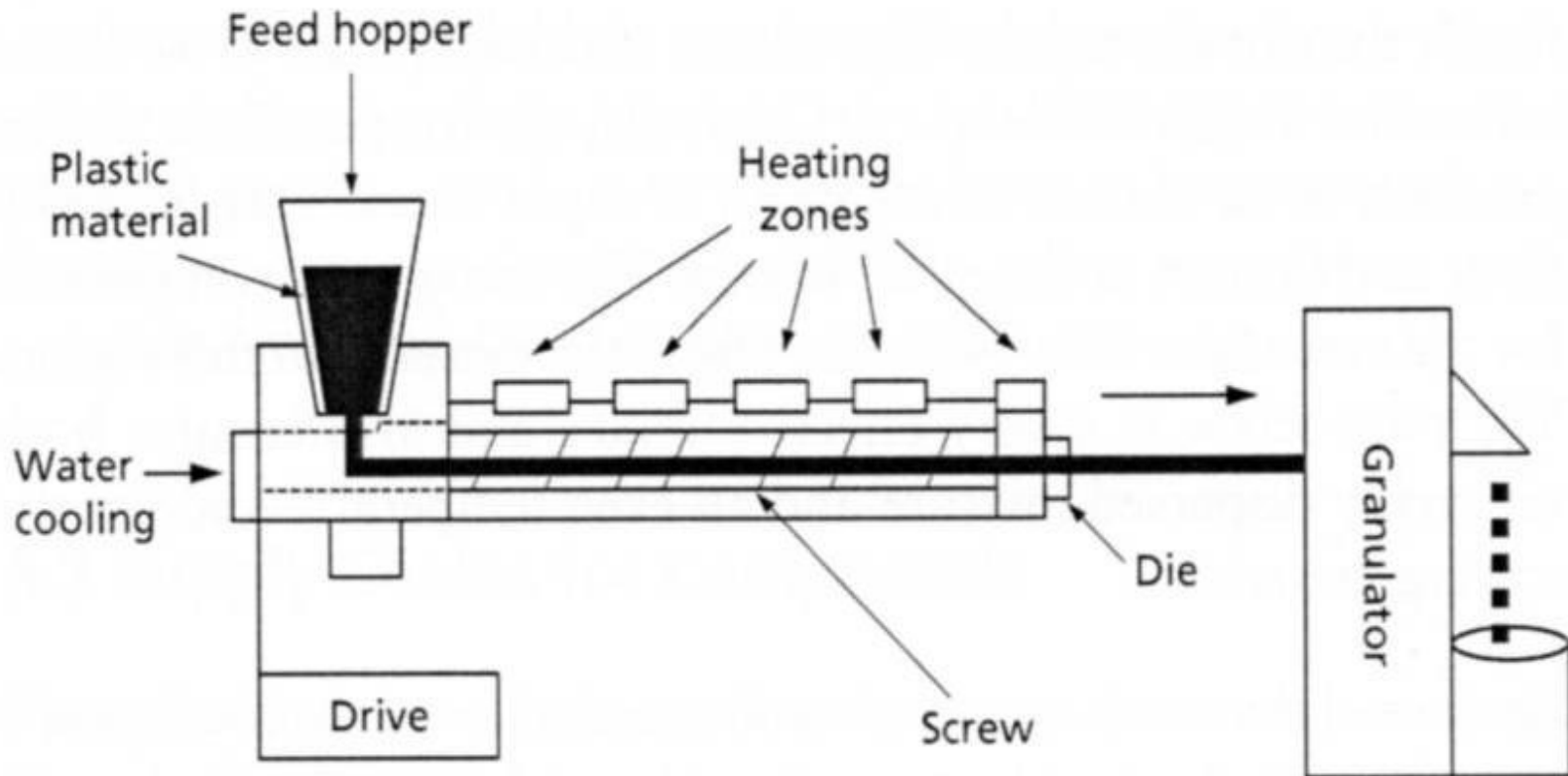


Figure 6.4 Schematic of an extruder

Využití netříděného plastového komunálního odpadu 1 – lavičky u FCH VUT v Brně



6.12.2010

Recyklace 11 2010

25

Využití netříděného plastového tento povrch obvykle nevadí



Využití netříděného plastového důsledek volné chlazení bez tlaku



6.12.2010

Recyklace 11 2010

27

TRANSFORM Lázně Bohdaneč

Technologie zpracování plastových odpadů je v Bohdanči suchá.

Dodaný materiál je nejprve ručně tříděn. Zde jsou odděleny neplastové materiály jako jsou kovové předměty, sklo, papír, pryž a pod. Plasty jsou roztríděny do stanovených frakcí podle typu výrobku a materiálu ze kterého byl zhotoven. **PET láhve jsou tříděny jako samostatná frakce a po slisování jsou dodávány k dalšímu zpracování specializovaným podnikům.** Vytríděné frakce určené k dalšímu zpracování v Transformu se dále upravují drcením a mletím, folie pak aglomerací, což je tepelné zpracování - spečení folií do formy granulí. Z nich se v další fázi mícháním připravuje výrobní směs takového složení a vlastností, které zajistí její dobrou zpracovatelnost a požadovanou kvalitu výrobků. **Tato směs je dále homogenizována, roztavena a vtlačena do kovových forem, kde dostává tvar konečného výrobku.** Při zpracování nevznikají odpadní látky, vody ani exhaláty takového druhu a složení, aby ohrožovaly okolí.

TRANSFORM Lázně Bohdaneč

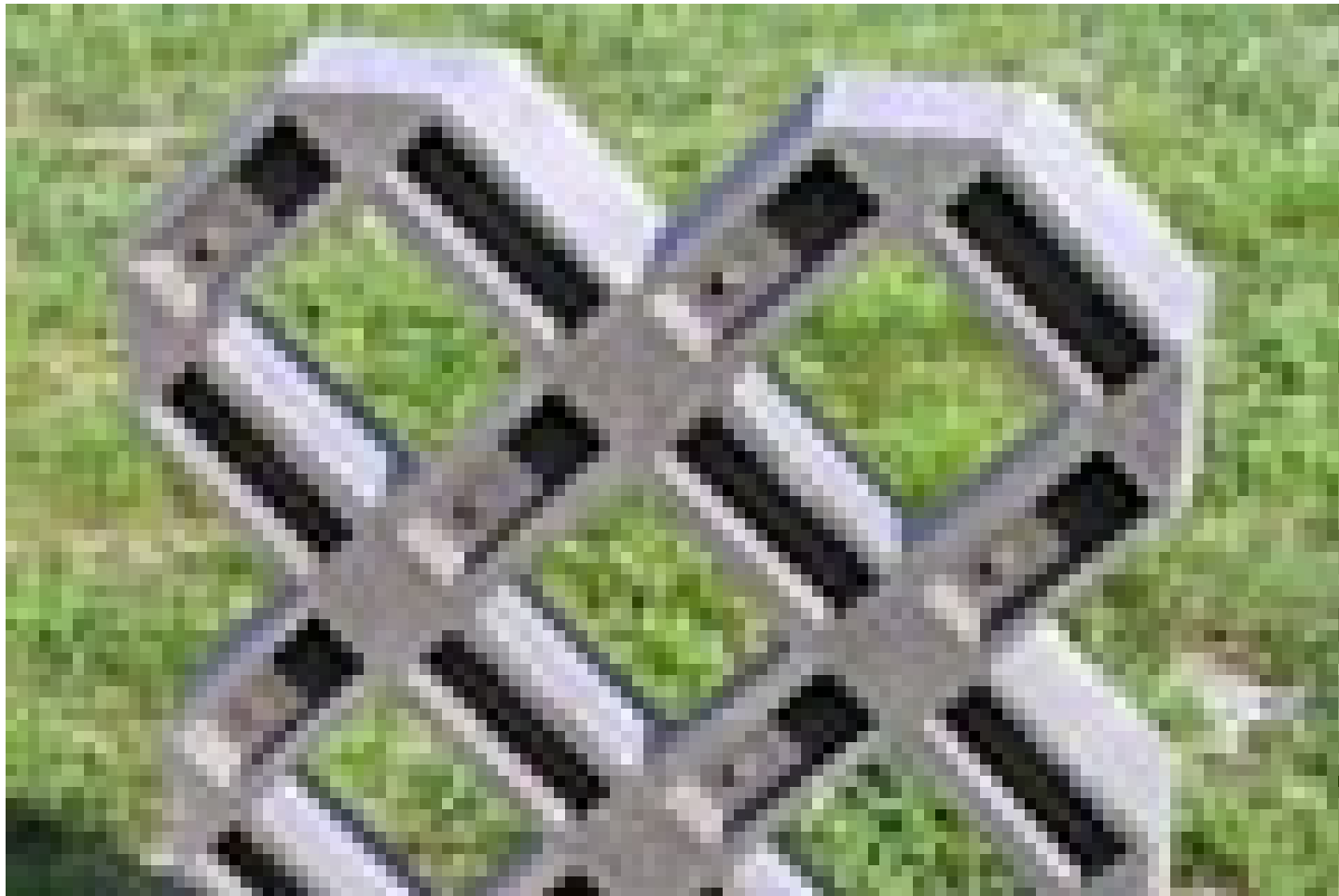


6.12.2010

Recyklace 11 2010

29

TRANSFORM Lázně Bohdaneč



TRANSFORM Lázně Bohdaneč

Zatravňovací dlažba

- Číslo zboží Název a rozměry Cena bez DPH Cena s DPH
- 14401 zatravňovací dlažba Lite, 60x40x4 cm, S 74,79 Kč 89,00 Kč
- 18401 zatravňovací dlažba VD600+, 60x40x6 cm, S 97,48 Kč 116,00 Kč
- 18601 zatravňovací dlažba VD800+, 80x60x6 cm, S 194,96 Kč 232,00 Kč
- 18801 zatravňovací dlažba VD1200+, 120x80x6 cm, S 389,92 Kč 464,00 Kč

PURUS a.s., Kostelany



Další zajímavé aplikace recyklovaných plastů

- **Termoplast + papír** > CycleTec (Izrael)
- **Termoplast +dřevo (WPC)** > řada firem, hlavně v USA (HDPE láhve na mléko)
- **Twin Shot vstřikování** > jádro (recyklát) + plášť (prvotní plast)

Co je dnes nejrozšířenější recyklací ?

Průmyslový nebo Technologický plastový odpad

- Primární recyklace
- plasty všeho druhu

Uživatelský plastový odpad

- Sekundární recyklace PETP,
- Sekundární recyklace PE > pytle,
paletizační a jiné fólie (převážně LDPE
a LLDPE)

Příklad – recyklace drobné spotřební elektroniky

WEEE recycling test successfully completed

A full-scale trial has been completed to examine the technical viability of treating mixed waste electrical and electronic equipment (WEEE) materials with high plastics content in an integrated metal smelter. Integrated metal smelters enable the simultaneous recovery of a large range of elements from WEEE, including precious and base metals.

The results show that integrated metal smelters are a suitable way

of recycling WEEE materials because precious metals can be recovered and recycled, and the plastic content can serve as an energy source and reducing agent. Two-thirds of the energy content of the plastics was used to replace consumption of coke and fuel oil, and around a third was recovered as increased steam production. Carried out in the context of the implementation of the EU WEEE Directives, the trial proved that WEEE materials containing plastics

with flame retardants can be recycled and recovered without having to separate them from the waste mix prior to their treatment. The trial also demonstrated that the treatment of mixed WEEE materials in an integrated metals smelter does not affect the operational or environmental performance of the smelter.

The findings are included in a technical report entitled *Using metal-rich WEEE plastics as feedstock/fuel*

substitute for an integrated metals smelter, produced by PlasticsEurope in association with Umicore and the European Flame Retardants Association (EFRA), who all worked together to perform the tests.

*Contact: PlasticsEurope
Website: www.plasticseurope.org*

*Umicore
Website: www.umicore.com*

*EFRA
Website: www.cefic-efra.com*

Ambiciózní mladý chemik a RECYKLACE polymerního odpadu

- Vývoj a využití tzv. tracerů pro daný typ plastových výrobků
- Kompatibilizace složek směsného plastového komunálního odpadu
- Kombinace s jinými odpady (papír, dřevo atd.)
- Stabilizace recyklaci, zamezení vzniku těkavých podílů a zápachu
- **Bottle to Bottle u PETP**