

Zelená chemie

Problematika odpadů, recyklace

Jaromír Literák



- Vznik odpadů a odpadní energie ve všech fázích životního cyklu.
- Odpadem se může stát samotný výrobek na konci životního cyklu.
- Vznik odpadů je nevyhnutelný (roste entropie).
- Současný růst lidské společnosti je doprovázen dramatickým růstem výroby produktů, které se nakonec stávají odpadem.
- Způsoby nakládání s odpady (seřazeno hierarchicky):
 - Úspora zdroje.
 - Opětovné použití.
 - Oprava, upgrade.
 - Recyklace, využití materiálů. Spálení, využití energie.
 - Skládkování nebo likvidace bez využití materiálu a energie.

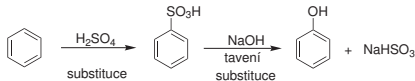
- Látka nebo energie.

Odvětví	Produkce (t/rok)	E faktor	Množství odpadů (t/rok)
Petrochemie	10^6-10^8	asi 0,1	10^6
Výroba zákl. chemikálií	10^4-10^6	1-5	10^5
Výroba čistých chemikálií	10^2-10^4	5-50	10^4
Výroba léků	$10-10^3$	25-100	10^3

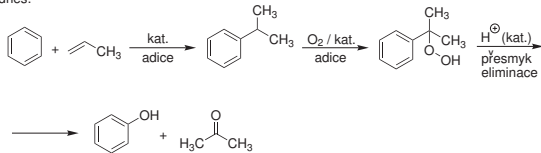
- Důležitý je podíl nákladů spojených s likvidací odpadů na *prodejní ceně produktu*.
- Důležité jsou i širší společenské dopady, vnímání aktivit podniku veřejností.

- Výroba fenolu:

dříve:

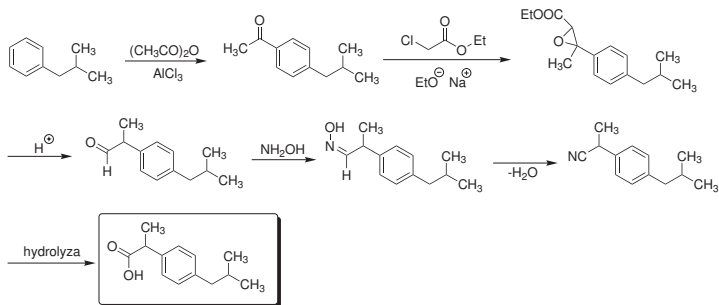


dnes:

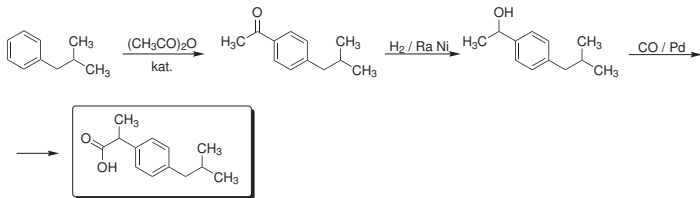


- Od 50. let roste spotřeba fenolu, marže je relativně malá, což vedlo k rychlému zavedení nového katalytického procesu spojeného s menší produkcí odpadů.

- Ve farmacii je situace odlišná, léčivá látka je zpočátku patentována, výrobní náklady jsou relativně nízké ve srovnání s náklady na vývoj, testování, lidskou práci, chemickou analýzu. . .
- Původní způsob výroby Ibuprofenu:



- Po uplynutí lhůty patentové ochrany výrazně poklesla cena, byl vyvinut nový způsob výroby produkující méně odpadů:



Beze změny samotné technologie:

- Omezení úniků, zlepšení údržby (těsnící ventily a spoje), dodržování kázně.

Změna technologie nebo zavádění nové technologie:

- Vyžaduje multidisciplinární tým zahrnující chemika, chemického inženýra, odborníka na bezpečnost a provozní otázky podniku, ekonoma nebo zástupce managementu.
- Úlohou chemika je optimalizace procesu s ohledem na výtěžek, selektivitu, čistotu produktu, dále identifikace vedlejších produktů a znalost mechanismu reakce.
- Chemický inženýr zpracovává výrobní schéma, sleduje převody látek a energií, provozní náklady, volí potřebné vybavení.

- Pracovník seznámený s provozními otázkami: hodnotí proveditelnost a přenositelnost technologie, bezpečnost výroby a obsluhy, způsob zacházení s reaktanty, produkty a činidly.
- Odborník na bezpečnost: Druh a povaha emisí z výroby, způsob zacházení s odpady, shoda s se zákonnými a jinými normami, bezpečnost výroby.
- Ekonom hodnotí náklady spojené s výrobou, likvidací odpadů, balením výrobku, spolehlivosti výroby.
- Tento postup a diskuse navržených řešení zkrátí cestu k inovaci a umožní vyhnout se mnoha nástrahám spojeným s klasickým postupem.

Fyzikální zpracování:

- Vede ke zmenšení odpadů, převedení odpadních látek do jiné fáze.
- Filtrace, mikro- a ultrafiltrace.
- Dialýza.
- Iontová výměna.
- Strahávání těkavých nečistot z roztoku probublávaným plynem.

Chemické zpracování:

- Neutralizace, vhodné je vzájemná neutralizace kyselých a zásaditých odpadů.
- Oxidativní působení (O_3 , H_2O_2 s katalyzátorem).
- Elektrochemické (izolace kovů, dehalogenace organických halogenderivátů).

Biologické zpracování:

- Organické látky jsou nebo mohou být potravou pro řadu mikroorganismů.
- Často zpracování odpadní vody znečištěné malým množstvím organických látek.

Ukončení životního cyklu výrobku

- Fyzická doba života (výrobek se porouchá, rozbije).
- Funkční doba života (není již potřebná funkce výrobku).
- Technická doba života (funkce může zastávat jiný výrobek využívající lepší technologie).
- Ekonomická doba života (využití výrobku přestalo být ekonomicky přijatelné).
- Zákonné omezení doby života.
- Ztráta žádanosti výrobku (estetické, modní hledisko).

- Opětovné užití:
 - Stavební materiál, oblečení.
- Skládka:
 - Ukládání odpadů na skládkách není s 3% ročním růstem spotřeby (a produkce odpadů) udržitelný.
 - Formou regulace je zpoplatnění této formy ukládání odpadů.
- Spalování:
 - Zdroj tepla, nižší efektivita převodu na elektrickou energii.
 - Plasty jsou výhřevným palivem.
 - Spalování vyžaduje vysokou teplotu a pečlivou kontrolu aby došlo k omezení tvorby nežádoucích produktů hoření halogenovaných látek (dioxiny).
 - Někdy žádoucí: spalování pneumatik a kapalných chemických odpadů v pecích vápenek.

- Velký problém představují obaly.
- Obal má řadu funkcí (ochrana výrobku, prezentace a identifikace výrobce, informace pro zákazníka).
- Obaly tvoří asi 20 % komunálního odpadu.
- Obaly jsou vyrobeny především z papíru, skla, polymerů, kartonů, hliníku a oceli.

- Jeden ze způsobů ukončení životního cyklu výrobku, který vrací složky – materiály na začátek životního cyklu (na rozdíl od skládkování nebo pálení).
- Uplatnitelná na objemy odpadů řádově srovnatelné s objemem produkce (opětovné užití, oprava toto zajistit nemůže).
- Recyklace je energeticky náročná, spotřebuje se ale obvykle méně energie než pro výrobu nového materiálu.
- Náročnost – cena závisí na znečištění, případně rozptýlení materiálu. Některé materiály nelze separovat (některé kompozity).
- Velkou roli hraje tržní cena materiálu, výrobci sekundárně získaného materiálu soutěží s primárními producenty.
- Kvalita sekundárního materiálu je často nižší.

Skupina materiálů	Rozvinutá recyklace a existující trh	Sekundární využití, neexistuje trh
Kovy	Ocel a litina Hliník Měď Olovo Titan Všechny vzácné kovy	Obaly kombinující papír a kov
Polymery a elastomery	Polyethylentereftalát (PET nebo PETE) Vysokohustotní polyethylen (HDPE) Polypropylen (PP) Polyvinylchlorid (PVC)	Všechny ostatní polymery a elastomery, zvláště pneumatiky

Skupina materiálů	Rozvinutá recyklace a existující trh	Sekundární využití, neexistuje trh
Keramika a skla	Láhvové sklo Cihly Beton a asfalt	Další druhy skla
Další materiály	Papír, kartony, denní tisk	Dřevo, textil (bavlna, vlna a další vlákna)

Recyklace kovů:

- Již v současnosti značně rozvinutá.
- Recyklace je podpořena vysokou tržní cenou mnoha kovů.
- Kovy se výrazně liší hustotou, reaktivitou, magnetickými a elektrickými vlastnostmi, což lze využít k jejich separaci.

Recyklace plastů:

- Polymery mají velice žádané vlastnosti, široká škála polymerů a široká škála jejich aplikací.
- Několik druhů polymerů, které se používají pro aplikace s krátkou dobou života.
- Polymery jsou hlavní zdroj problémů ve zpracování odpadů.

Recyklace kovů

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	(117) (Uus)	118 Uuo

* Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

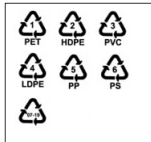
<1%
 1-10%
 >10-25%
 >25-50%
 >50%

Použití plastů a jejich podíl na odpadech

Applikace	Použité množství		Množství odpadů	
	ktun/rok	%	ktun/rok	%
Obaly	1640	37	1640	58
Stavební materiál	1050	24	284	10
Elektronika	355	8	200	7
Nábytek	335	8	200	7
Výroba automobilů	335	8	150	5
Zemědělství	310	7	93	3
Ostatní	425	10	255	9

Recyklace plastů

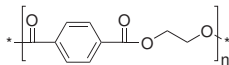
- Mechanická recyklace (méně náročná aplikace ve srovnání s původním materiálem).
- Chemická recyklace přes monomery.
- Třídění různých druhů plastů je mimořádně obtížné.



- Nízké rozdíly v hustotě mezi jednotlivými polymery: flotování v různých kapalinách o proměnlivé hustotě (NaCl ve vodě, scCO_2).
- Centrifugace.
- Dělení pomocí IR (oblast $1430\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) nebo luminiscence v RTG záření.

Polyethylentereftalát – PET

- Recyklovaný materiál je snadno znehodnocen příměsí jiného polymeru.
- Kyselé nebo bazické nečistoty vedou k degradaci makromolekuly.
- Nejlépe zpracování odpadů z výroby.
- PET lahve: etiketa a zátka z jiného polymeru.
- Mechanicky recyklovaný PET není použitelný jako obal potravin.



polyethylentereftalát (PET)

Vysokohustotní polyethylen – HDPE

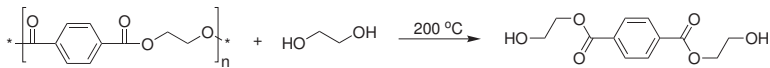
- Obaly potravin.
- Termálně nedegraduje.
- Odpadní trubky, pytlíky do koše.

Polyvinylchlorid – PVC

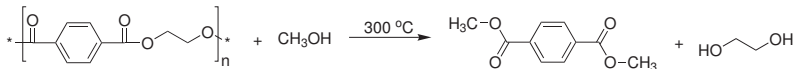
- Po PE druhý nejrozšířenější polymer.
- Především v aplikacích s dlouhou dobou životou – konstrukční materiál, trubky, rámy oken.
- Koextruze a mísení s čerstvým polymerem

Polyethylentereftalát – PET

- Rozklad na monomery, rafinace monomerů a retrosyntéza polymeru vyžadována, pokud má sloužit jako obal potravin.
- U odpadů o vysoké čistotě lze použít reakci:

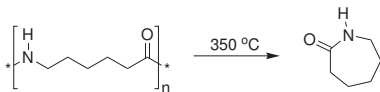


- Pokud je potřeba monomer čistit destilací (duPont):



Nylon

- Zdrojem jsou především použité koberce.
- Hydrolýza (kyselá, bazická): vzniká kaprolaktam, kys. adipová, hexamethyldiamin.
- Nylon 6 lze podobně jako jiné polymery vznikající ROP depolymerovat na KOH/Al₂O₃ při 350 °C.



Polystyren – PS

- PS je rozpuštěn ve směsi styrenu a divinylbenzenu a roztok je polymerizován za vzniku pryskyřice.

Polyurethany

- Aminolýza, transesterifikace.

Oxidace polymerů pomocí NO/O₂

- Polymery PE, PP, PS, Nylony, polyakryláty poskytují směs dále využitelných karboxylových kyselin.

Pyrolýza polymerů

- Nemusí poskytovat přímo monomery, může se jednat o oligomery, které mohou být surovinou pro petrochemický průmysl.