

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.

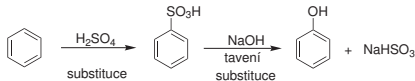
- Látka nebo energie.

| 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 |

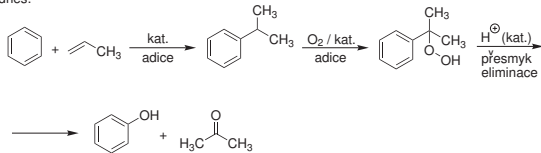
- Důležitý je podíl nákladů spojených s likvidací odpadů na *prodejní ceně produktu*.
- Důležité jsou i širší společenské dopady, vnímání aktivit podniku veřejností.

- Výroba fenolu:

dříve:

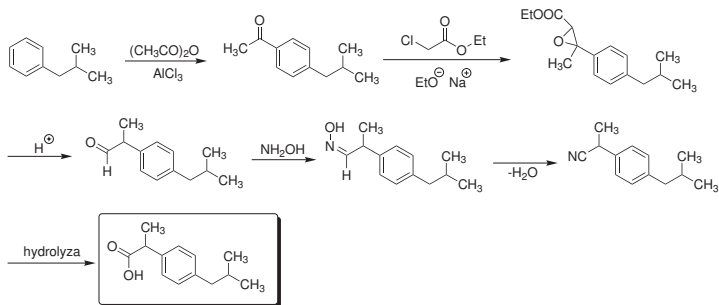


dnes:

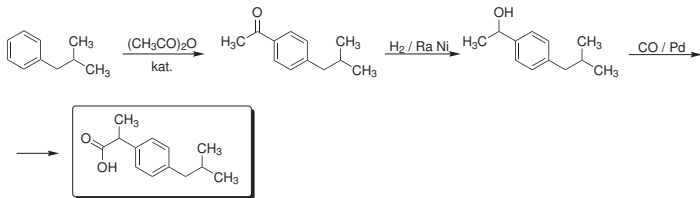


- Od 50. let roste spotřeba fenolu, marže je relativně malá, což vedlo k rychlému zavedení nového katalytického procesu spojeného s menší produkcí odpadů.

- 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:

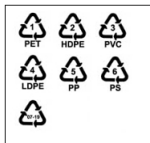
- Polymery mají velice žádané vlastnosti, široká škála polymerů a široká škála jejich aplikací.
- Několik druhů polymerů, které se používají pro aplikace s krátkou dobou života.
- Polymery jsou hlavní zdroj problémů ve zpracování odpadů.

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

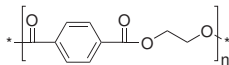
- Mechanická recyklace (méně náročná aplikace ve srovnání s původním materiálem).
- Chemická recyklace přes monomery.
- Třídění různých druhů plastů je mimořádně obtížné.



- 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

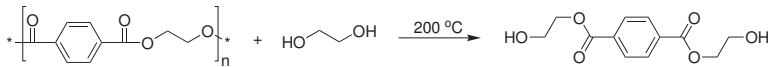
- Obaly potravin.
- Termálně nedegraduje.
- Odpadní trubky, pytlíky do koše.

Polyvinylchlorid – PVC

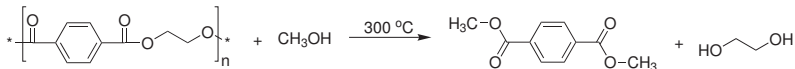
- Po PE druhý nejrozšířenější polymer.
- Především v aplikacích s dlouhou dobou životou – konstrukční materiál, trubky, rámy oken.
- Koextruze a mísení s čerstvým polymerem

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:

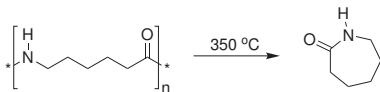


- Pokud je potřeba monomer čistit destilací (duPont):



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

- Aminovýza, 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.