

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

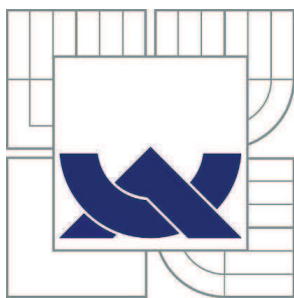
MOŽNOSTI RECYKLACE ODPADŮ TVRDÝCH PU PĚN Z PRODUKCE
KINGSPAN CZ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

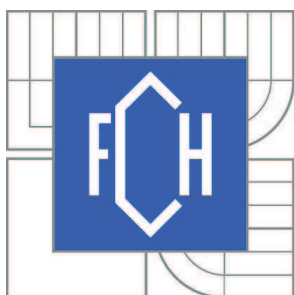
SILVESTR FIGALLA

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

MOŽNOSTI RECYKLACE ODPADŮ TVRDÝCH PU PĚN Z PRODUKCE KINGSPAN CZ

WASTE RECYCLING POSSIBILITIES OF RIGID PU FOAMS FROM THE PRODUCTION OF
KINGSPAN CZ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

SILVESTR FIGALLA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. JAROSLAV PETRŮJ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0538/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Silvestr Figalla**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí práce **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Možnosti recyklace odpadů tvrdých PU pěn z produkce KingSpan CZ

Zadání bakalářské práce:

Vypracování literární rešerše k tématu
Výběr vhodných postupů recyklace
Laboratorní ověření zpracovatelnosti vybrané pěny
Návrhy dalšího postupu

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Silvestr Figalla
Student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Teoretická část bakalářské práce zhodnocuje metody a trendy recyklace polyuretanových materiálů s důrazem na tvrdé polyuretanové pěny používané jako termoizolace ve stavebnictví. Experimentální část práce je zaměřena na ověření využitelnosti glycerolu jako alkoholizačního činidla v procesu regenerace polyolu v kombinaci s perspektivním mikrovlnným ohřevem reakční směsi. V závěru práce jsou navrženy další kroky k rozvoji uvedeného procesu s cílem převedení metody do technické praxe.

Abstract

The theoretical part of the bachelor thesis evaluates methods and trends of recycling polyurethane materials with the emphasis on rigid polyurethane foams used as thermo isolation building material. The experimental part is focused on glycerol process verification as an alcoholization agent in the regenerative process of polyol, together with perspective microwave heating of reaction mixture. The final part of the work suggests further steps in the development of above mentioned process with the aim of its transforming into technical practice.

Klíčová slova

Recyklace polyuretanů, polyuretanová pěna, alkoholýza, glycerolýza, zkapalnění, glycerol, mikrovlnný ohřev

Key words

Polyurethane recycling, rigid polyurethane foam, alcoholysis, glycerolysis, liquefaction, glycerol, microwave heating

FIGALLA, S. *Možnosti recyklace odpadů tvrdých PU pěn z produkce KingSpan CZ*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petruž, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Touto cestou děkuji doc. RNDr. Jaroslavu Petružovi, CSc. za pomoc, odborné rady a konzultace během přípravy mé bakalářské práce a její následné korektury.

OBSAH

Abstrakt.....	3
Klíčová slova	3
OBSAH.....	5
Seznam obrázků a tabulek	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1 Chemie polyuretanů	9
1.1.1 Diizokyanáty	9
1.1.2 Polyoly	10
1.1.3 Tvorba uretanové vazby při vzniku polyuretanu	12
1.1.4 Katalyzátory	12
1.1.5 Vypěňovací činidla	13
1.1.6 Další aditiva	14
1.2 Pěnové PU materiály.....	14
1.2.1 Měkké PU pěny.....	15
1.2.2 Tvrdé PU pěny	15
1.3 Produkce polyuretanů ve světě	16
1.4 Zdroje PU odpadu	16
1.4.1 Současný stav využití PU odpadu.....	17
1.5 Možnosti recyklace PU odpadu	17
1.6 Mechanické operace.....	18
1.6.1 Denzifikace měkkých pěn.....	19
1.6.2 Denzifikace tvrdých pěn	19
1.6.3 Re-bonding.....	21
1.6.4 Lisování za tepla	22
1.6.5 Slepování za vysokého tlaku.....	22
1.6.6 Dvouproude vstřikování.....	23
1.6.7 Sorbenty ropných látek	23
1.6.8 Ostatní využití tvrdých pěn.....	23
1.7 Chemické metody recyklace	24
1.7.1 Hydrolýza.....	24
1.7.2 Glykolýza	25
1.7.3 Alkoholýza	26
1.7.4 Aminolýza.....	27

1.7.5	Hydroglykolýza.....	27
1.7.6	Frakcionace	28
1.8	Termochemické metody.....	29
1.8.1	Pyrolýza	29
1.8.2	Zplyňování	30
1.8.3	Hydrokrakování	30
1.9	Energetické využití	31
1.9.1	Spalování PU se směsným komunálním odpadem	31
1.9.2	Spalování v cementačních pecích	31
1.9.3	Spalování ve vysokých pecích	32
2	PRAKTICKÁ ČÁST	33
2.1	Úvod.....	33
2.2	Glycerol jako alkoholyzační činidlo	33
2.3	Glycerolýza	33
2.4	Opodstatnění volby mikrovlnného ohřevu reakční směsi.....	35
2.4.1	Podstata mikrovlnného ohřevu	36
2.4.2	Mikrovlnné a teplené efekty vyvolané ozářením.....	36
2.5	Konstrukční řešení aparatury	37
2.6	Experimentální podmínky.....	39
2.6.1	Provedené experimenty.....	39
2.6.2	Vliv doby zdržení v aparatuře.....	40
2.6.3	Rozpusťnost produktů glycerolýzy	40
2.7	Návrh dalšího postupu	41
3	Závěr	42
	Použité zdroje.....	43
	Seznam zkratk	46

Seznam obrázků a tabulek

obr. 1.	Výroba 2,4/2,6-TDI, výroba MDI	10
obr. 2.	Příklad výroby a idealizovaná struktura polyeterových polyolů	11
obr. 3.	Příklad výroby a idealizovaná struktura polyesterových polyolů	12
obr. 4.	Obecný vznik uretanové vazby	12
obr. 5.	Možné mechanismy přenosu protonu ternárním aminem	13
obr. 6.	Nejběžněji používané amino-katalyzátory	13
obr. 7.	Uvolnění CO ₂ při chemickém vypěnění	14
obr. 8.	Typy mlýnů	21
obr. 9.	Schéma kontinuální linky k rebondingu měkkých pěn	22
obr. 10.	Idealizované reakční schéma hydrolýzy	25
obr. 11.	Idealizované schéma glykolýzy PU	25
obr. 12.	Uspořádání dvoufázové glykolýzy s využitím obou frakcí produktu	26
obr. 13.	Idealizované reakční schéma alkoholýzy PU	27
obr. 14.	Idealizované schéma aminolýzy PU	27
obr. 15.	Termogravimetrická analýza tvrdé PU pěny	29
obr. 16.	Schéma kombinovaného procesu pyrolýza- zplyňování	30
obr. 17.	Předpokládané reakční schéma glycerolýzy PU založeného na MDI	34
obr. 18.	Předpokládané reakční schéma glycerolýzy PIR založeného na MDI	34
obr. 19.	Možné dekarboxylační reakce vedoucí k uvolnění CO ₂	35
obr. 20.	Aparatura s mikrovlnným ohřevem použitá v experimentální části	38
tabulka. 1.	Rozdělení objemu výroby PU produktů	16
tabulka. 2.	Tabulka využití PU odpadu	17
tabulka. 3.	Současné metody zpracování PU odpadů	18
tabulka. 4.	Srovnání aktivity katalyzátorů	39
tabulka. 5.	Rozpustnost produktu glycerolýzy	40

ÚVOD

Polyuretany patří do skupiny polyesteramidů, jsou tedy po chemické stránce kombinací polyesterů a polyamidů. Připravují se polyadiční reakcí difunkčních izokyanátů a polyhydroxy sloučenin. Nabízejí prakticky kompletní paletu vlastností polymerních produktů. Vysoká variabilita vlastností je dána strukturou monomerů a možností síťování polymeru. Polyuretany lze připravit ve formě tuhých, elastických i pěnových materiálů, a to jak ve formě lineárních termoplastů, tak jako síťované reaktoplasty. Strukturně nejjednodušší PU vznikají reakcí lineárních diizokyanátů s dioly. Takto vzniklý polymer je vlastnostmi podobný příslušnému polyamidu, má však menší navlhavost a lepší elektroizolační vlastnosti. Polyuretany vykazují velkou odolnost proti otěru a adhezi k povrchům, což je předurčuje k použití jako základu do barev, laků a lepidel. Tyto vlastnosti jsou také důvodem využití elastických polyuretanů k výrobě pneumatik a jiných mechanicky namáhaných dílů s důrazem na dobrou přilnavost k povrchu, např. podrážek bot. Snad největší uplatnění našly polyuretany při výrobě lehčených pěnových materiálů a to ve formě měkkých i tvrdých pěn [1]. I přes dlouhou užitnou dobu polyuretanů se nakonec stávají součástí odpadů. Pro vysokou rozmanitost vlastností vyvstává problém s jejich plnohodnotnou recyklovatelností. Vytřídování PU odpadu a doprava na místo zpracování je ekonomicky nerentabilní a dá se tedy očekávat, že k masivnějšímu rozvoji recyklačních metod PU v nejbližší době nedojde. Tyto techniky však nacházejí uplatnění při zpracování primárních odpadů z výroby, čímž snižují náklady na jejich likvidaci. Mnohé produkty recyklace lze zhodnotit i v jiných odvětvích nejen chemického průmyslu.

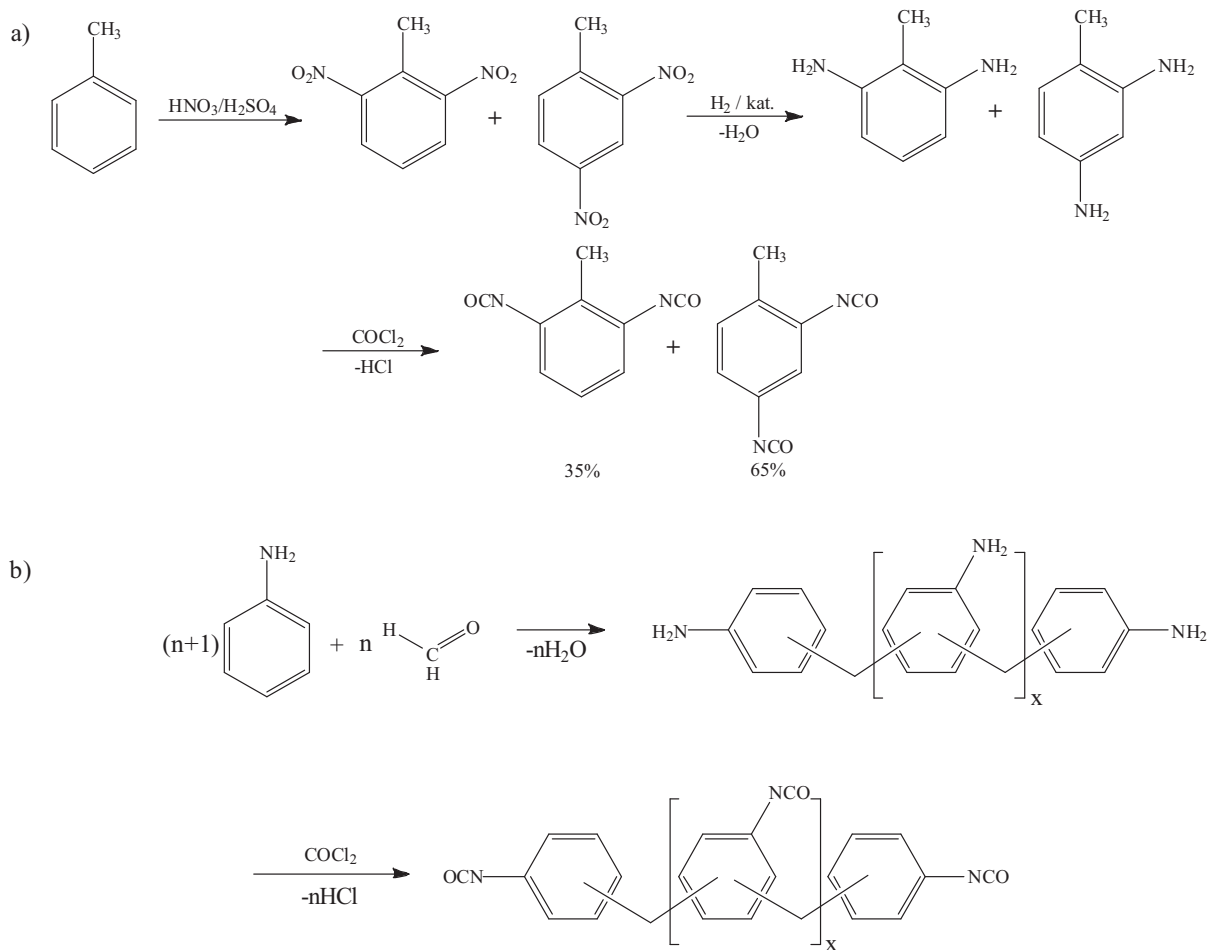
1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Chemie polyuretanů

Vstupní suroviny pro výrobu monomerů polyuretanů, tj. diizokyanátů a polyhydroxysloučenin, jsou úzce spojeny s ropným průmyslem, jejich cena je proto na ceně ropy výrazněji závislá a do budoucna lze předpokládat již jen další nárůst. Z tohoto hlediska je zvládnutí postupů recyklace za účelem snížení závislosti na nových neobnovitelných surovinových zdrojích klíčové k udržení současného objemu výroby. Samotná výroba polyuretanových materiálů je dále spojena s využitím některých chemických specialit. Jde hlavně o katalyzátory polymerizačních reakcí, surfaktanty, vypěňovací a síťovací činidla, retardéry hoření apod. [2].

1.1.1 Diizokyanáty

Nejvýznamnější diizokyanáty pro syntézu polyuretanů jsou izomery toluendiizokyanátu (TDI) a methyldifenyl-diisokyanátu (MDI). Syntéza TDI je založena na nitraci toluenu do poloh 2,4 a 2,6 a následné katalytické hydrogenaci na příslušné diaminy. Ze vzniklých diaminů jsou diizokyanáty připraveny kondenzační reakcí s fosgenem za odštěpení chlorovodíku [3]. Syntéza MDI probíhá podobně, avšak vstupním produktem je anilin, který je polykondenzační reakcí s formaldehydem propojen za vzniku oligodifenylanilinů (MDA), další postup je stejný s TDI. Z tohoto důvodu není MDI obvykle striktně dvoufunkční. Střední funkčnost se u komerčních produktů pohybuje od 2-3. Pro výrobu tvrdých pěn je funkčnost obvykle na horní hranici, takové MDI pak způsobuje zesíťování polymeru a z něj plynoucí vyšší odolnost proti zvýšené teplotě, ohni a působení chemických látek. Zvýšená funkčnost je dána také přítomností modifikujících adičních produktů diizokyanátů, např. dvoufunkčních biuretů a karbodiiminů, popř. trojfunkčních obsahujících uretoniminové a isokyanurátové jednotky. Tyto látky jsou přidávány k úpravě bodu tání a viskozity. Čisté 4,4'-MDI krystalizuje již při 38 °C a při teplotě nad 40 °C tvoří dále nerozpustné dimery [4]. Proto se v čisté formě nepoužívá. Izokyanáty používané v PU nátěrových hmotách jsou ve formě prepolymerů s vícefunkčním alkoholem nebo větších oligomerních izokyanátových jednotek za účelem snížení těkavosti značně toxických izokyanátů z čerstvě natřených povrchů [5].



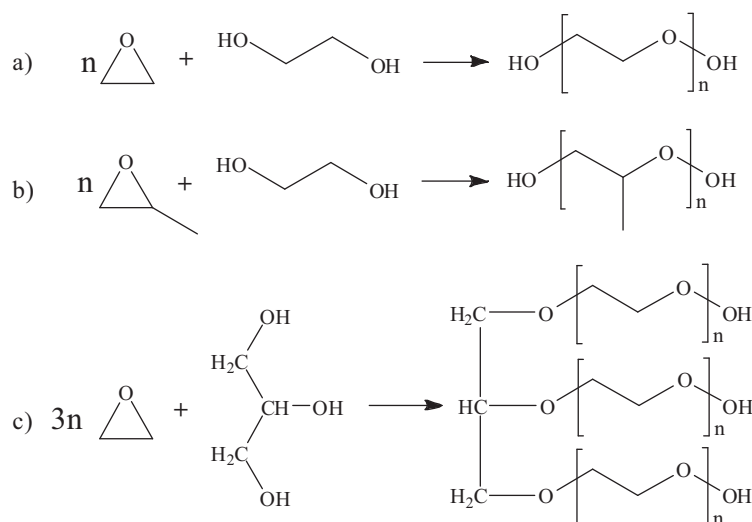
Obr. 1. a) výroba 2,4/2,6-TDI, b) výroba MDI, složení produktu: $x=0$ 50%, $x=1$ 27%, $x=2$ 8% $x>3$ 15%

1.1.2 Polyoly

Používané polyhydroxysloučeniny, tzv. polyoly, nejsou většinou pouhými vícefunkčními alkoholy jako etylenglykol, glycerol, pentaerythritol nebo sorbitol. Používají se ve formě předpolymerů s polyeterovou popř. polyesterovou kostrou a funkcí nejčastěji 2 až 4. Dle katalogů společností BASF, Shell a Bayer představují většinu produkce dvoufunkční polyeterové polyoly. Polyesterové typy tvoří cca desetinu produkce a jsou používány při výrobě tvrdých PU pěn [6],[7].

1.1.2.1 Polyeterové polyoly

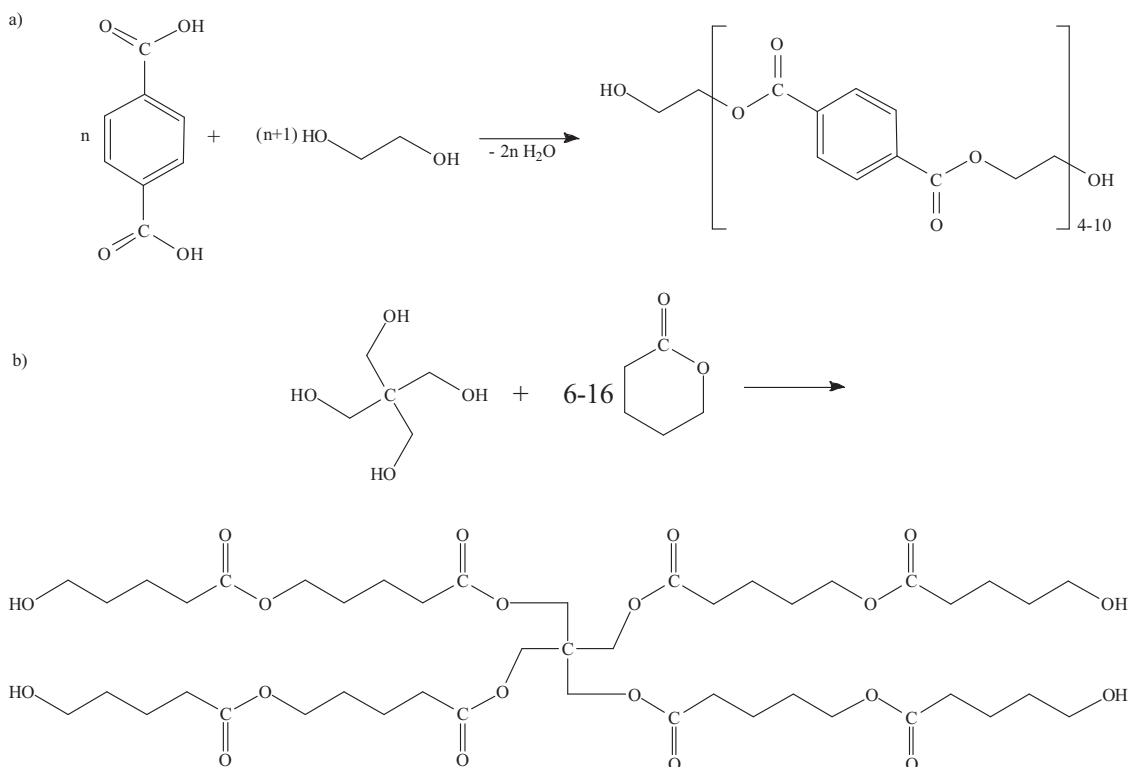
Polyeterové polyoly jsou odvozeny většinou od etylen popř. propylenoxidu v kombinaci se startovacím vícefunkčním alkoholem. Funkčnost alkoholu je shodná s výslednou funkčností polyolu. Tyto polyoly jsou na rozdíl od polyesterových typů odolné proti hydrolytickému štěpení, což ulehčuje jejich chemickou regeneraci [3].



Obr. 2. Příklad výroby a idealizovaná struktura polyeterových polyolů. a,b) dvojfunkční polyeterové polyoly, c) trojfunkční polyol založený na glycerolu [4]

1.1.2.2 Polyesterové polyoly

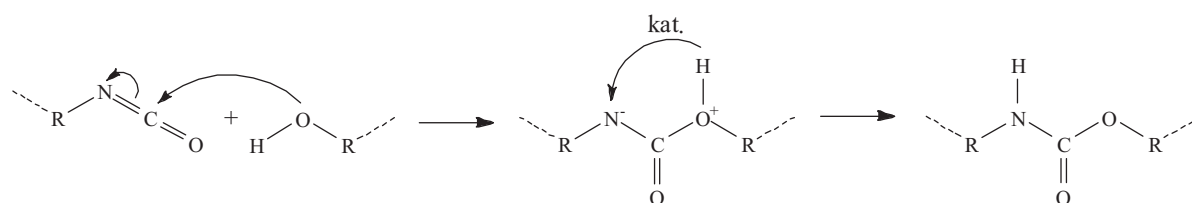
Polyesterové polyoly jsou získávány kondenzací dikarboxylových kyselin s dvou i více funkčními alkoholy za současného odstraňování vznikající vody. Při výrobě je důležité dosažení vysokého stupně konverze přesahující 99,9 % a minimalizace množství terminálních karboxy skupin, které zpomalují tvorbu uretanových vazeb a reakcí s izokyanáty odštěpují molekulu CO₂, což je nežádoucí pro přípravu kompaktních materiálů, např. elastomerů. Úplnému zamezení vzniku vody během polymerizace lze dosáhnout využitím anhydridů kyselin, popřípadě syntézou z příslušných kaprolaktonů. Polyesterifikační reakce nebývá z pravidla katalyzována z důvodu vysoké náchylnosti polyuretanových systémů na přítomnost běžně používaných katalyzátorů na bázi silných kyselin nebo organokovových sloučenin antimonu, cínu a olova, které v polyolu zůstávají [4]. Polyoly využívané při výrobě polotvrdých a tvrdých pěn jsou založeny hlavně na kondenzaci kyseliny adipové v kombinaci s etylenglykolem, glycerolem popř. pentaerythritolem. U stále častěji vyráběných polyizokyanuratových pěn (PIR) převládá využití aromatických polyolů na bázi kyseliny tereftalové nebo isoftalové v kombinaci s etylenglykolem, což zajišťuje vysokou tuhost produktu i dobrou mísitelnost s aromatickými izokyanáty [7]. Pokud jsou používány polyesterové polyoly k výrobě měkkých pěn a elastických materiálů, jsou tvořeny delšími alifatickými řetězci odvozenými např. od 1,6-hexandiolu a kyseliny adipové, dávající materiálu výslednou pružnost [2].



Obr. 3. Příklad výroby a idealizovaná struktura polyesterových polyolů. a) dvoufunkční aromatický PET polyol používaný při výrobě tvrdých PIR pěn, b) čtyřfunkční alifatický polyol vyráběný polymerizací γ -butyrolaktonu

1.1.3 Tvorba uretanové vazby při vzniku polyuretanu

Vznik uretanové vazby reakcí hydroxy skupiny s organickým izokyanátem představuje adiční reakci spojenou s přenosem protonu. Ten je nejpomalejším krokem reakce a řídí tedy kinetiku polymerace. Na základě ovlivnění přenosu protonu vhodným výběrem a množstvím přenašečového katalyzátoru je rovněž celý proces řízen [2].

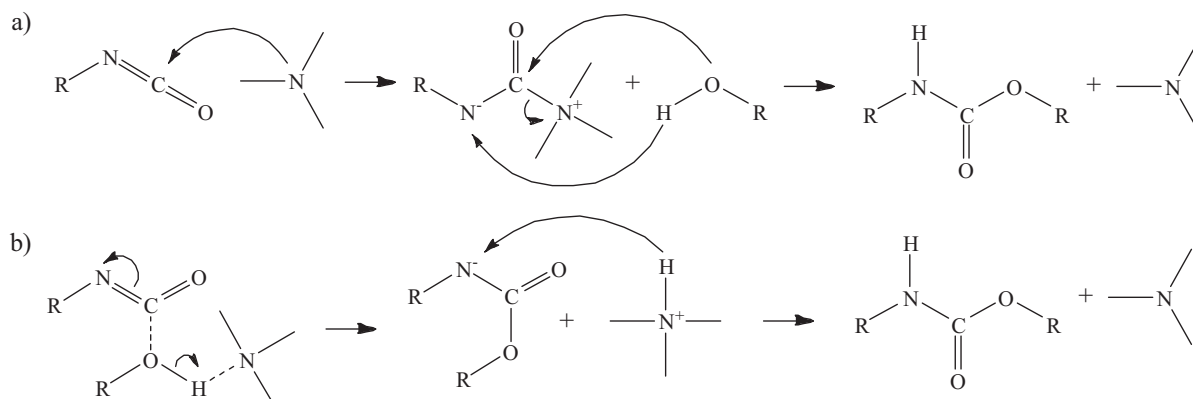


Obr. 4. Obecný vznik uretanové vazby

1.1.4 Katalyzátory

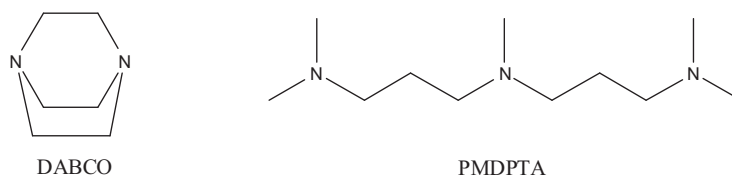
V procesu výroby polyuretanu se katalyzátory využívají k přenosu protonu, k urychlení vývinu CO_2 reakcí izokyanátu s vodou u pěn založených na vodním systému vypěnění, k dimerizaci, trimerizaci až polymeraci izokyanátů, podpoře tvorby močovinových vazeb aj. V praxi se využívají i směsi katalyzátorů na různém principu za cílem dosažení požadovaných vlastností, přičemž se mnohdy uplatňuje výrazný synergický efekt. Nejběžněji a nejdéle využívanými katalyzátory k přenosu protonu jsou terciární aminy, které mají

zároveň výrazný vliv na rychlost reakce izokyanátu s vodou. Katalytický efekt lze vysvětlit několika mechanizmy, přesný průběh není doposud objasněn [5].



Obr. 5. Možné mechanizmy přenosu protonu ternárním aminem: a) mechanismus dle Bakera založen na vzniku elektrofilního intermediátu, b) mechanismus dle Farkase s dominujícím bazickým charakterem aminu [5]

Univerzálně používaný ternární amin je např. DABCO (diaminobicyklooktan) známý také pod názvem TEDA (trietylendiamin). Příkladem aminu, používaného pro formulaci tvrdých pěn pro značné zkrácení doby zgelovatění, je PMDPTA (pentametyldipropylentriamin). K dalším sloučeninám, vykazující silný katalytický efekt, patří organokovové sloučeniny cínu a olova. Nejužívanější z nich jsou cínaté soli kyseliny oktanové, popř. dodekanové. Trimerizaci izokyanátu za vzniku izokyanurárových vazeb podporují soli slabých kyselin a silných zásad, jako uhličitan draselný, octan draselný či sodný, popř. deriváty kyseliny fosforečné. V procesu chemolýzních reakcí jsou tyto soli rovněž použitelné jako katalyzátory, ale z hlediska možnosti ovlivnění PU systému přidaným recyklátem se jich použití nedá doporučit [5].

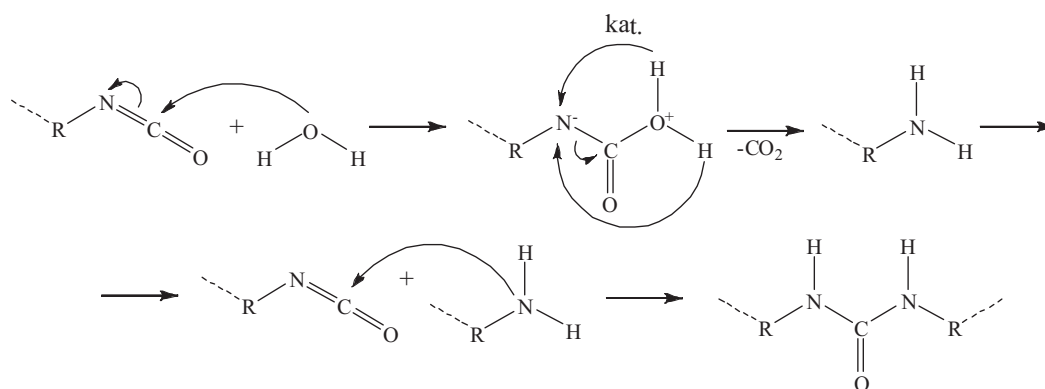


Obr. 6. Nejběžněji používané amino-katalyzátory

1.1.5 Vypěňovací činidla

K vypěnění polyuretanu za vzniku měkké až tvrdé pěny lze použít chemický i fyzikální způsob. V případě tvrdých izolačních pěn hraje druh plynu významnou roli, jelikož je odpovědný za tepelnou vodivost materiálu. Dalšími požadovanými vlastnostmi jsou např.: malá rychlost difuze z buněk, nehořlavost, zdravotní nezávadnost, rozpustnost v polyolu a v neposlední řadě chemická inertnost a nízká agresivita vůči PU materiálu. Těmito vlastnostmi disponují dříve používané freony. Šlo hlavně o freon 11, 12 a 113. Od využití freonů bylo však na základě Montrealského protokolu upuštěno. Freony byly na krátkou dobu nahrazeny hydrochlorofluoro uhlovodíky jako HCFC-114b. I od jejich použití se postupně upustilo na základě směrnic o snižování produkce halogenovaných organických látek jako

prekursorů skleníkového efektu. V současnosti se k vypěňování v nezbytných případech využívají čisté fluorovodíky např. HFC-134a [2]. Jde hlavně o izolace nanášené stříkáním, kde z bezpečnostních důvodů nelze použít pentan. Při výrobě izolačních panelů nahradil z ekonomických důvodů freony a jiné halogen deriváty oxid uhličitý, a to jak vzniklý in situ, tak dodatečně přidaný v kapalně formě. Tyto pěny však mají výrazně vyšší tepelnou vodivost. Proto se v současnosti tvrdé pěny zpěňují izomery pentanu. Chemický způsob je založen na vzniku oxidu uhličitého z vody přidané do reakčního systému reakcí s izokyanátovou skupinou za vzniku močovinové vazby. Tento způsob se dnes používá hlavně při výrobě měkkých pěn s otevřenou strukturou, kde vznikající plyn volně uniká a nemá tedy na vlastnosti a použití pěny vliv. Na podobném principu fungují i jednosložkové stavební hmoty, které se zpěňují účinkem vzdušné vlhkosti.



Obr. 7. Uvolnění CO₂ při chemickém vypěnění [4]

Fyzikální princip je založen na rychlém odpaření nízkovroucí kapaliny, která je jemně dispergovaná v reakčním systému. Děj se obvykle odehraje díky vznikajícímu reakčnímu teplu.

1.1.6 Další aditiva

K dalším složkám měkkých i tvrdých pěn patří zejména surfaktanty umožňující dokonalé smísení všech složek PU systému. Používají se kationtové i aniontové tenzidy podle převažujícího náboje. Tyto látky mají také nespécifický vliv na stabilitu pěny během vypěňování. K udržení komponent systému ve smíšeném stavu slouží stabilizátory emulzí. Jejich použití je klíčové pro zajištění homogenity vypěňovacího činidla v reakční směsi, ať už jde o vodu v případě chemického zpěňování nebo o vypěnění fyzikální podstaty pentanem, freonem či kapalným CO₂. Jemnost a homogenita vypěňovacího činidla ve vzniklé emulzi má zásadní vliv na velikost a distribuci velikosti buněk pěny. K podpoře stability stěn rostoucích buněk jsou přidávány stabilizátory pěny. Nejčastěji se jedná o nízkomolekulární polyeter-polysiloxanové kopolymery ve směsi se sulfonovanými mastnými kyselinami. Podstata stabilizace je připisována vytvoření tenké vrstvy viskózního filmu stabilizátoru na nově vznikajícím povrchu buňky, který slouží jako podpůrná kostra [3],[4].

1.2 Pěnové PU materiály

Průkopnické práce v možnostech syntézy a využití polyuretanů se začaly objevovat v roce 1937 a zasloužil se o ně především Otto Bayer se svými spolupracovníky v rámci výzkumné

činnosti u společnosti I. G. Farben. Již za druhé světové války měla některá německá letadla polyuretanové nátěry. První patenty na přípravu PU pěny přihlásil rovněž Otto Bayer již jako pracovník stejnojmenných chemických a farmaceutických závodů. Společnost Bayer má dodnes vedoucí postavení na trhu s polyoly a izokyanáty. Průmyslová výroba měkké pěny pod obchodním názvem Makrolon® započala v roce 1954 (Bayer) a byla založena na TDI v kombinaci s polyesterovým polyolem. V 60. letech se na trhu objevily první PU systémy pro přípravu tvrdých pěn využívané jako tepelné izolace ledniček. Postupně se staly pro své výborné termo-izolační a mechanické vlastnosti součástí stavebních materiálů [8].

1.2.1 Měkké PU pěny

Měkké PU pěny se používají v nábytkářském průmyslu při výrobě matrací, výplní čalouněných výrobků a automobilových sedadel, v obalové technice k tlumení nárazů a vibrací, jako zvukové izolace aj. Pro strukturu pěny jsou typické otevřené buňky a z toho plynoucí prodyšnost i možná nasákavost pěny. K výrobě měkkých pěn se využívají izomery TDI a polyeterové polyoly s molekulovou hmotností 600-2000 g/mol jako 2-4 funkční založené na diolech, glycerolu resp. pentaerythritolu. Polyeterové řetězce jsou odvozeny nejčastěji od etylenoxidu, popř. propylenoxidu [7]. Měkké pěny jsou zpěňovány oxidem uhličitým, vznikajícím reakcí izokyanátových skupin s vodou, přidanou k polyolu. Bloky pěny jsou vypěňovány převážně v otevřených formách, což má za následek vznik poměrně velkého množství odpadu z výroby, dosahující podle geometrie formy až 10%. Naopak výroba tvarově složitějších pěn, např. výplní automobilových sedadel se odehrává v uzavřených formách a je prakticky bezodpadová [2].

1.2.2 Tvrdé PU pěny

Tvrdé pěny našly hlavní uplatnění jako tepelné izolace ve stavebnictví, kde se používají ve formě izolačních panelů, sendvičových konstrukčních prvků nebo jako dodatečně vytvářené stříkané izolační vrstvy. Dobré izolační vlastnosti jsou podmíněny strukturou tvořenou uzavřenými buňkami, jejich rozměrem a plynem, který je vyplňuje. Základem tvrdých pěn je 4,4'-methylendiisokyanát nebo směs 4,4' a 2,4' izomerů v kombinaci s vícefunkčními izomery [2]. Polyoly jsou na rozdíl od měkkých pěn převážně polyesterového typu se střední molekulovou hmotností cca 500-2500 g/mol. Základem jejich kostry bývají dioly až tetraoly. Takovýmto polyesterovým polyolem z produkce společnosti Bayer je produkt odvozený od pentaerythritolu a esteru kyseliny adipové [6]. Jeho výroba je možná polymerizační reakcí γ -butyrolaktonu s otevřením kruhu. Takto připravené polyoly nemají přesně definované složení a podle způsobu výroby se liší šířkou distribuce molekulové hmotnosti. Vždy se však jedná o produkt poskytující celkem 4 hydroxy skupiny. Tyto vícefunkční polyoly slouží ve struktuře zároveň jako síťovací jednotky. Jiná alternativa dosažení síťování polymeru je podpořením tvorby isokyanátových vazeb, čehož lze dosáhnout volbou vhodného síťovacího katalyzátoru nebo využitím trimerního MDI obsahující izokyanátový kruh jako vstupní suroviny. Zesíťování polymeru založené na tomto principu přináší ještě větší pevnost, odolnost proti ohni i proti působení chemických látek v porovnání s prostým využitím vícefunkčních polyolů či izokyanátů. V tomto případě převládá využití dvoufunkčních polyolů a to jak alifatických, tak aromatických, odvozených od kyseliny adipové popř. tereftalové, v kombinaci s etylenglykolem [3]. Vypěnění hmoty je možné, stejně jako u měkkých pěn, vznikajícím oxidem uhličitým. Při výrobě izolačních panelů se však přechází na zpěňování pentanem přidaným do reakční směsi. K jeho rychlému

odpaření a tím i vypěnění, dojde vlivem reakčního tepla při překročení teploty varu pentanu 36,1 °C [9]. Takto vypěněná hmota vykazuje nižší tepelnou vodivost. Na stejném principu je založeno zpěňování freony. Od jejich využití bylo však na základě Montrealského protokolu a ceně upuštěno s výjimkou čistě fluorovaných freonů. S obsahem freonů v pěnách staršího data výroby je však třeba počítat při jejich recyklaci.

1.3 Produkce polyuretanů ve světě

Celkový objem výroby pro rok 2004 představoval 3352 kt. V tomto průmyslu bylo zaměstnáno 88500 pracovníků. Celkový obrat ve výrobním sektoru činil 125,7 mld. €, přičemž trend produkce PU materiálů je nadále stoupající. Zvláštností průmyslu polyuretanů je rozdělení výroby, kde většinu produkce (cca 65%) zajišťují malé společnosti s průměrným počtem 32 zaměstnanců [15].

Tabulka 1. Rozdělení objemu výroby PU produktů [15]

Materiál	Objem (kt/rok)	Obrat (mld. €)
stavebnictví	581	4,1
nábytkářství	570	14
automobilový průmysl	560	40
barvy	560	7,2
lepidla	448	44,2
obuvnictví	250	5,3
elastomery	202	1,7
ledničky	177	9,2

1.4 Zdroje PU odpadu

Odhadované množství PU odpadu v roce 2004 představovalo 1500 kt, což představuje cca 0,2 % z produkovaného směšného odpadu. Zhruba jen jedna polovina PU odpadu je recyklovatelná. Druhá polovina není pro znečištění i značný rozptyl v ostatním odpadu zpracovatelná a končí na skládkách. Hlavním zdrojem odpadního PU je automobilový a nábytkářský průmysl, respektive odpad ve formě měkkých pěn. Zpracování těchto odpadů (sedadla automobilů, matrace apod.) je nejpropracovanější pro jejich snadnou oddělitelnost i relativně vysokou čistotu. Ačkoliv v současnosti připadá největší podíl produkovaných polyuretanů na stavební materiály, tj. tvrdé termoizolační pěny, sendvičové konstrukční materiály a stříkané pěnové izolace, představují tyto materiály pouze 2,1 % z celkového množství PU odpadů. Tento fakt je způsoben dlouhou životností těchto materiálů a konstrukcí odhadovaných na 40-50 let [10]. K masivnějšímu využití PU pěn ve stavebnictví došlo až v druhé polovině 90. let, proto se větší množství odpadu tvořeného tvrdou PU pěnou začne objevovat až v budoucnu a stane se spolu s měkkými pěnami jednou z jeho hlavních složek. Mezi prakticky nerecyklovatelné odpady patří nátěrové hmoty a lepidla, které tvoří cca třetinu z celkového objemu vyráběných polyuretanů.

1.4.1 Současný stav využití PU odpadu

Pro rok 2004 tvořil objem recyklovaných polyuretanů cca 350 kt. Jednotlivé produkty/metody recyklace byly zastoupeny v EU+USA dle tabulky [10].

Tabulka 2. Tabulka využití PU odpadu [10]

Produkt/metoda	Zpracovávaný objem (kt/rok)
spalování-energetické využití	203
rebonding měkkých pěn za tepla lisované krytiny	130 7
termoizolační sypané vrstvy	3
sorbenty ropných látek	2
průmyslové zplyňování	2
plnidla	1
chemolýza	<1

Z tabulky je patrné, že většina recyklovaného odpadu končí ve spalovnách a nejde tedy o recyklaci v pravém slova smyslu, jelikož se jednou vzniklé chemické struktury původního PU navždy rozruší. Tento způsob využití rovněž nevede k zmenšení objemů vstupních surovin na výrobu nových polyuretanových produktů. Naopak způsoby chemické recyklace vedoucí obvykle k regeneraci polyolu, popřípadě jako zdroj nižších aromatických aminů, patří k nejméně využívaným metodám.

1.5 Možnosti recyklace PU odpadu

V posledních letech prodělalo odvětví recyklace polyuretanů velký rozmach a mnohé metody recyklace byly již dotaženy až do průmyslového využití. Největší důraz je kladen na zvládnutí technologie recyklace měkkých PU pěn s návazností na recyklaci autovraků, kde činí průměrné zastoupení polyuretanového odpadu cca 18 kg. Hlavní podíl připadá na výplně sedadel, menší část pak na polyuretanové pěny s integrálním povrchem, použité např. k výrobě volantů [11]. Metody recyklace můžeme podle hlavního principu rozdělit na mechanické, chemické, termochemické, energetické. Využitelnost jednotlivých metod závisí hlavně na objemu zpracovávaného odpadu, jeho čistotě, popř. na typu znečištění [10].

Mechanické metody můžeme nazvat také materiálovou recyklací, protože je polymer využíván ve své původní podobě a zpracování se omezuje pouze na mechanické operace jako třídění, praní, rozemílání, lisování, lepení aj. Do této oblasti spadá jedna z nejhojněji využívaných metod recyklace měkkých PU pěn, tzv. rebonding, kdy je pěna namleta na větší kusy a s pomocí nového diizokyanátu (a polyolu) spojena opět do bloků. Takto vzniká pěna může ve většině případů zcela nahradit pěny vyráběné z čistě nových surovin [12].

Chemické metody jsou založené většinou na štěpení uretanových vazeb v místě -O-C- vhodným činidlem za bazické nebo kyselé katalýzy. Cílem těchto procesů bývá regenerace původního polyolu za současného omezení vzniku aromatických aminů [13]. Chemická regenerace není dosud příliš rozšířena pro značnou energetickou náročnost celého procesu,

který je obvykle spojen s několikahodinovým zahříváním reakční směsi na teploty okolo 200 °C [14]. Poslední poznatky z oblasti recyklace měkkých pěn ukazují, že k velmi výraznému urychlení celého štěpného procesu dochází při použití mikrovlnného ohřevu reakční směsi. Experimentální část práce je proto zaměřena na ověření možnosti chemolýzy tvrdých PU pěn v mikrovlnném poli. U chemolýzních procesů záleží také na konkrétní struktuře polymeru, jako hustota síťování, druh polyolu, přítomnost močovinových a isokyanurátových strukturních jednotek aj. Většinu chemolýzních reakcí také inhibuje přítomnost i malého množství akrylonitrilu a jeho strukturních analogů. Ten se může vyskytovat v polymerním odpadu díky hojně používaným ABS hmotám [25]. Obecně lze konstatovat, že chemické metody recyklace vyžadují pečlivé nastavení podmínek štěpení, čistotu až jednodruhovost recyklovaného materiálu. Jde tedy o metody dobře uplatnitelné k recyklaci odpadu vznikajícího při výrobě samotného materiálu jako alternativa k obvyklejšímu spalování procesních odpadů.

Termochemické zpracování polyuretanů a polymerního odpadu vychází ze stejných principů jako petrochemické zpracování ropy a uhlí. Patří zde hlavně pyrolýza, zplyňování a hydrogenační štěpení. Tyto metody nenalezly v praxi dosud většího uplatnění pro značné investiční náklady a vysoký obsah dusíkatých derivátů v reakčních produktech, respektive oxidů dusíku ve spalinách vzniklých při jejich spalování [32].

Energetické využití polyuretanů čili spalování je podmíněno zejména vysokou výhřevností PU materiálů na úrovni 24-30 MJ/kg [32]. Spalování je obecně jedinou alternativou pro využití silně znečištěného a nehomogenního odpadu. V současnosti končí ve spalovnách většina PU odpadu z celkového recyklovaného množství. Pokusné řízené spalování čistých polyuretanů ukazuje, že nedochází k překročení limitů obsahu kyanovodíku ve spalinách, což bývá častý produkt hoření při nedokonalém spalování na dusík bohatých polymerů v lokálních topeništích [29].

Tabulka 3. Současné metody zpracování PU odpadů [25]

Chemické	Termochemické	Mechanické	Energetické
hydrolyza	hydrokrakování	rebonding	spalovny odpadu
alkoholyza	pyrolýza	lisování za tepla	cementační pece
glykolyza	zplyňování	vstřikování	vysoké pece
aminolyza		slepování	
hydroglykolyza		výroba plnidel	
frakcionace			

1.6 Mechanické operace

Mechanická předúprava materiálu je nutná pro většinu recyklačních metod. U směsných odpadů souvisí hlavně s tříděním, čištěním a následným drcením odpadu na částice vhodné pro další zpracování. Procesní odpady jsou většinou čisté jednodruhovité, proto se jejich úprava před dalším recyklačním postupem omezuje na drcení a rozemílání. Recyklační

metody se týkají hlavně pěnových materiálů, kterých je produkováno nejvíce a to nejen hmotnostně, ale hlavně objemově. Mechanické operace jsou tedy zaměřeny na zmenšení objemu odpadu, tj. jeho denzifikaci. K redukci objemu pěnových materiálů bylo vypracováno několik v praxi používaných metod, jejichž využití se odvíjí od struktury a tuhosti zpracovávaného odpadu [16].

1.6.1 Denzifikace měkkých pěn

Specifickým rysem měkkých pěn, je struktura tvořená z otevřených buněk. Pěny jsou tedy dobře stlačitelné a k zmenšení objemu před transportem na místo zpracování bývá využito prosté lisování do balíků, které jsou zajištěny proti zpětné expanzi. Dosahovaná hustota materiálu se pohybuje mezi 100-400 kg·m⁻³. Rozemílání pěn s otevřenou strukturou a následné lisování nevede k výraznější redukci objemu [16].

1.6.2 Denzifikace tvrdých pěn

Na rozdíl od měkkých pěn mají tvrdé pěny uzavřenou strukturu, a proto je zmenšování jejich objemu spojeno s rozrušením buněk a uvolněním vypěňovacího plynu. K tomu je potřeba pěnový materiál namlít nebo rozdrtit na rozměr částic o velikosti odpovídající maximálně několiknásobku průměrné velikosti buněk tvořící pěnu. Menší jemnost mletí není potřebná pro obvyklou křehkost materiálů tvořící tvrdou pěnu, kdy stěny buněk praskají již při nepřímé mechanické námaze. Rozemílání tvrdých pěn je spojeno s vysokou prašností a díky výborným elektroizolačním vlastnostem polyuretanů i s elektrostatickým nabíjením částic. Zařízení musí být konstruováno pro výbušné prostředí. U polyuretanového prachu s rozměrem částic 100-200 μm se udává mez výbušnosti při koncentraci 100 g·m⁻³ [2]. Nebezpečí výbuchu je ještě umocněno uvolňováním plynu tvořící výplň buněk. V současnosti nejvíce využívaný pentan má meze výbušnosti 1,4-7,8 % obj. [15]. U mechanického zpracování starších pěn vypěněných freony je nutné z ekologického hlediska zajistit záchyt plynu. Technologicky přijatelným postupem pro pentan i freony je vymrazování či zkapaňování uvolněných plynů. Zařízení k mechanickému zpracování PU pěn i regeneraci uvolněných plynů jsou již komerčně dostupná [16]. Podle principu rozemílání a uspořádání mlecího procesu rozlišujeme několik základních typů používaných zařízení.

1.6.2.1 Nožový mlýn

Mlecí proces probíhá mezi několika ostrými noži, několik párů je statických a několik uloženo na rotoru. Mletí je možno až na rozměr částic daným mezerou mezi statickými a pohyblivými noži. Mlýn bývá vybaven třídícím sítím, které zadržuje částice větší než požadované a vrací je zpět do procesu, dokud nedosáhnou požadovaného rozměru. Touto metodou lze dosáhnout velikosti částic <0,3 mm. Nevýhodou můžou být relativně vysoké otáčky zařízení spojené s intenzivnějším vývinem tepla i náchylnost k mechanickému poškození nožů při vniknutí např. kovové částice [16].

1.6.2.2 Válcový mlýn

Rozemílání probíhá v mezeře mezi dvěma válci rotujícími proti sobě různou rychlostí. Velikost částic odpovídá rozměru mezery. Tento typ mlýnu je vhodný pro měkké i tvrdé pěny. Spojuje dohromady proces mletí i denzifikace a může být využit současně jako člen k dopravě rozemletého materiálu např. místo šnekového dopravníku. Další výhodou může být snadnější odvod statické elektřiny z povrchu válců i možnost přímého zapracování lepidel,

chemolýzních činidel či polyolů pro přímé zpracování namletého materiálu v dalším recyklačním procesu. Absence nožových ploch zvyšuje životnost za současného snížení nákladů na údržbu zařízení [16].

1.6.2.3 Peletovací mlýn

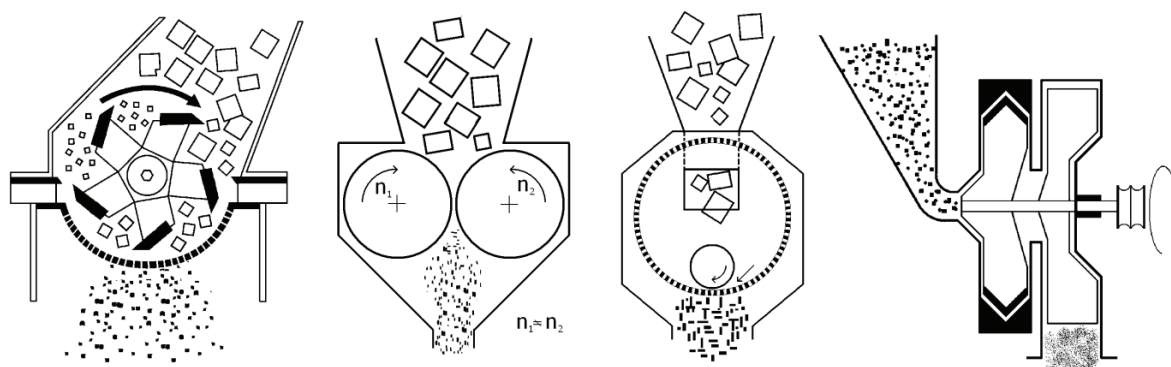
Zařízení je založeno na protlačování rozemílaného materiálů přes desku s otvory pomocí rotujících ozubených válců. Uspořádání malých zařízení bývá horizontální s rovnou deskou a rotujícím válcem, velkokapacitní soustrojí pak povětšinou vertikální, kde obíhá válec uvnitř děrovaného bubnu přes jehož stěnu je materiál ve formě granulátu válcem protlačován. Produktem jsou v případě tvrdých pěn granule o hustotě 500-800 kg·m⁻³ využitelné např. pro fluidní spalování v kombinaci s uhlím. V chemolýzních procesech spojených s mikrovlnným ohřevem by mohly být takovéto granule se zpracovaným činidlem vhodným vstupním materiálem pro zkapalnění a regeneraci složek PU materiálů [16].

1.6.2.4 Impaktní odstředivý mlýn

Impaktním mlýnem se rozumí zařízení využívající vlastní energii částic k jejich roztržení na menší částice. energii získávají částice ve formě odstředivé síly, kterou získají v rychle rotujícím rozváděcím kole podobném oběžnému kolu odstředivého čerpadla. Urychlené částice pak narážejí na statické nebo rotující nože po obvodu skříně mlýnu. Součástí zařízení bývá i pneumatický třídící. Výsledkem je velmi jemně mletý produkt s poměrně úzkou distribucí velikosti částic. Tyto mlýny bývají zařazeny jako druhý stupeň mletí, pro omezenou velikost vstupních částic. Většího využití našel tento princip při rozemílání tuhých polyuretanů např. při recyklaci tzv. RIM (Reaction Injection Molding) prvků. Tyto díly nacházíme stále častěji v automobilech jako kryty motorů, rozvody vzduchu, přední masky aj. Pro možnost výroby tvarově velmi složitých dílů při prakticky beztlakém provozu se dá očekávat, že se bude množství těchto PU dílů v automobilovém průmyslu zvyšovat na úkor dílů vyráběných tlakovým vstřikováním taveniny [16].

1.6.2.5 Kryogenní rozemílání

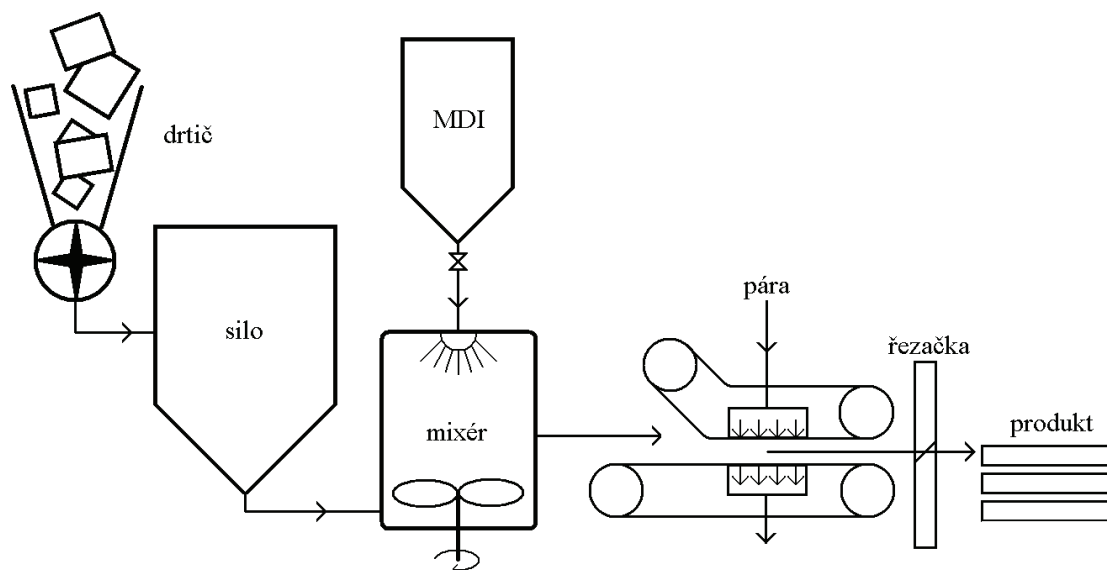
V případě měkkých pěn a elastických PU materiálů je rozemílání na velmi malé částice vhodné jako plnidla přidávána při produkci nových PU materiálů problematické. Rozemílání je spojeno vždy se zahříváním, což celý proces dále znesnadňuje. Pro mikronizaci měkkých pěn a elastomerů lze využít výrazné snížení teploty a následné drcení v čelistových drtičích či odstředivých mlýnech. K chlazení se využívá kapalný dusík. Vzniklé částice s rozměrem do 100 μm lze po smísení s polyolem využít k produkci nového materiálu, bez nutnosti konstrukčních změn na zpěňovacích a vstřikovacích zařízeních. Pro vysokou cenu kapalného dusíku nebo energie potřebné ke konvenčnímu chlazení se tento postup v praxi využívá jen ojediněle [16].



Obr. 8. Typy mlýnů, zleva: nožový s třídícím sítem, válcový, vertikální peletovací, impaktní s třídícím částic.

1.6.3 Re-bonding

Re-bonding tj. metoda, při které jsou malé kousky rozdrčeného odpadního materiálu slepovány za zvýšeného tlaku do větších celků požadovaného tvaru, patří v současnosti k nejvíce používaným recyklačním metodám. Největší uplatnění našla při recyklaci měkkých pěn, kde dosahuje objem zpracovávaného odpadu cca 150 kt ročně [10]. Metoda vykazuje vysokou variabilitu vlastností výstupních produktů. Hustota produkovaného materiálu může být podle použitého tlaku během lepení v rozmezí od původní hustoty recyklované pěny až do cca $300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ i více dle použitého lepidla a způsobu jeho vytvrzení. Na výslednou flexibilitu a tuhost má rovněž vliv velikost slepovaných částic. Proces lepení může být rovnou spojen s formováním požadovaného tvaru výrobku. Většina takto produkované pěny je však ve formě větších bloků určených k dodatečnému rozřezání na požadované rozměry. K lepení PU pěny se využívají samotné diizokyanátové prepolymeru na bázi MDI. Slepění je dosaženo přechodem horké páry přes stlačený materiál ovlhčený MDI. Ke spojení v homogenní celek dojde vytvořením močovinových vazeb. Nanášení lepidla na povrch částic probíhá v míchané zmlžovací komoře. Lepení bývá koncipováno jako kontinuální proces. Metoda je spojena s vysokým zhodnocením materiálu, náklady na lepidla jsou minoritní pro jejich obsah do 10 %. Svými vlastnostmi se takto produkované materiály neliší od pěn produkovaných z nových surovin [12]. Pro horší vzhled a proměnnou barevnost se však hodí jen tam, kde materiál není viditelný. Využití této techniky recyklace je pro tvrdé pěny problematické i z hlediska malé stlačitelnosti a křehkosti pěn, kvůli které by během lisování docházelo k porušení stěn buněk a tím i ztrátě požadovaných tepelně izolačních vlastností. Proces lepení by musel být veden jako beztlaký, což by vyžadovalo smísení s kompletním pěnovým PU systémem. Obsah pevných částic v systému však vyžaduje celkovou změnu technologie mísení a vstřikování do forem, proto se k lokálnímu řešení problému s procesním odpadem nehodí.



Obr. 9. Schéma kontinuální linky k rebondingu měkkých pěn. [12]

1.6.4 Lisování za tepla

Lisování za tepla (Compression moulding) je metodou, kde z jemně mletých tuhých polyuretanů, zejména RIM dílů a tuhých PU pěn, lze za zvýšené teploty a vysokého tlaku vylisovat zcela kompaktní neporézní díly obsahující 100% recyklovaného materiálu. Tato technika se začíná uplatňovat při výrobě autodílů jako náhrada za komponenty vyrobené metodou vstřikování nebo nověji RIM technikou. K dosažení slepení samotného PU materiálu v kompaktní celek je zapotřebí teplot kolem 190 °C a tlaku 35 MPa i více. Doba pobytu materiálu ve formě závisí na použitém tlaku a pohybuje se mezi 1-4 min. Jako vstupní surovina se využívá granulovaný recyklát s velikostí částic 0,5-3 mm. Při pracovním tlaku se uplatní velmi dobrá zatékavost materiálu i v případě hustě síťovaných recyklátů z tuhých pěn. Mechanické vlastnosti takto zhotovených dílů jsou ve všech hlavních parametrech o cca 10% horší. Produkt s takřka totožnými vlastnostmi lze obdržet přidávkem glykolu do granulátu, který za daného tlaku a teploty způsobí mírnou frakcionaci polymeru za současného vzniku nových chemických vazeb. Jako výhody takto zhotovených dílů lze uvést absenci vnitřního pnutí, dobrou odolnost proti vysokým teplotám, možnost produkce tvarově složitých dílů i možnost 100% recyklace původního jinak odpadního materiálu. Nevýhodou je práce s vysokými tlaky, které kladou velké nároky na výrobní zařízení. V současnosti se tato technika používá k výrobě některých dílů vozů značek BMW a Chrysler. V případě použití měkkých pěn jako vstupního materiálu je výstupní produktem pružná hmota, vyráběná obvykle ve formě plátů nebo pásů, které našly uplatnění jako průmyslové podlahové krytiny nebo podkladové materiály umělých povrchů sportovišť aj. Pro komplikovanou vybarvitelnost těchto hmot bývá povrch dodatečně upraven např. pogumováním [18].

1.6.5 Slepování za vysokého tlaku

Slepování za vysokého tlaku (adhesive pressing) je metoda spojující prvky re-bondingu s lisováním za tepla. Proces je založen na slepování hrubě drceného materiálu (zejména tvrdých pěn) za vysokého tlaku. Produktem jsou desky s hustotou odpovídající použitému tlaku a množství lepidla, která se pohybuje u komerčních produktů kolem 100-300 kg.m⁻³. Jako lepidlo pro zpracování tvrdých pěn lze s výhodou využít polymerní MDI s vyšším

polymeračním stupněm, které vzniká v malé míře jako nežádoucí produkt při výrobě MDI a bývá od něj oddělováno. Ke slepení pak dochází působením vodní páry, kterou je směs ovlhčena těsně před stlačením na požadovanou tloušťku. Takto vyrobené desky lze použít jako podkladový materiál plovoucích podlah, k rozvodům potrubí podlahového topení a všude tam, kde je třeba materiál s dobrou tepelnou odolností s relativně malou tepelnou vodivostí a nízkou navlhavostí [19].

1.6.6 Dvouproude vstřikování

Metoda dvouproudeho vstřikování (dual injection moulding) připomíná uspořádáním výrobu pěn s integrálním povrchem. Jádro výrobku tvoří recyklovaný materiál, který je kryt vrstvou nového polymeru požadovaných vlastností. Jádro je lisováno z granulátu tvořeného směsí reaktoplastu s termoplastem. Použitým reaktoplastem mohou být odpady z tvrdých pěn nebo RIM materiály. Termoplastickou složku sloužící jako pojivo jádra mohou být řídké síťované polyuretany, ale také polyestery a polyamidy pro jejich dobrou snášenlivost s polyuretany vycházející ze strukturních podobností. Vhodným a dostupným polyesterem může být polyethyltereftalát (PET), jehož jednotky se obvykle vyskytují ve struktuře PIR pěn. Výhodou takto vytvořených výrobků je libovolná barevnost a tuhost povrchu nezávislá na použitém recyklátu [19].

1.6.7 Sorbenty ropných látek

Materiál vzniklý jemným rozemletím tvrdé polyuretanové pěny vykazuje výbornou schopnost jímat ropné látky jako oleje, motorová paliva aj. Tato vlastnost je dána velkým povrchem částic, které mají z velké části tvar drobných lístků původně tvořící stěny buněk. Takovýto sorbent lze využít k likvidaci uniklých provozních kapalin při autonehodách, ale i k záchytu ropných látek z vodní hladiny, protože PU prach na hladině plave. Výhodou takovýchto sorbentů v porovnání s klasickými materiály anorganického původu, jako hojně používaný Vapex[®], je výrazně nižší hustota při stejné sorpční schopnosti. Tento fakt se projeví v ceně za likvidaci použitého sorbentu, který lze rovněž bezesbytku spálit [18].

1.6.8 Ostatní využití tvrdých pěn

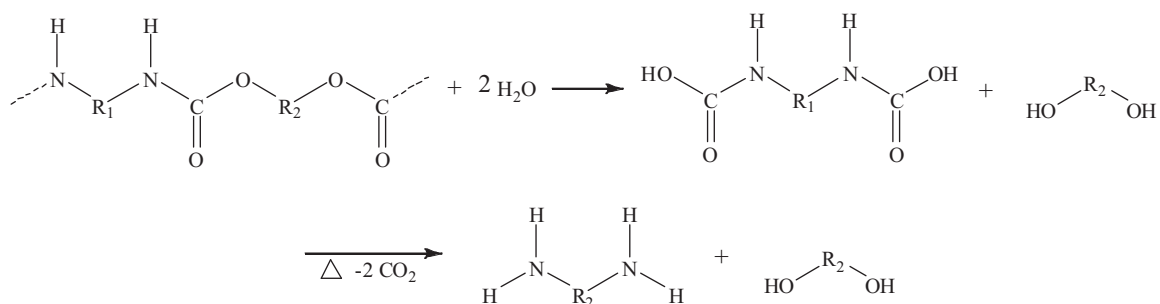
Hrubší drť s velikostí částic cca 1 cm lze využít ve směsi s cementem k vytvoření izolační vrstvy podlah a střech. Pro objemový obsah recyklované pěny 90% vykazuje materiál tepelnou vodivost $0,06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a dobré akusticko-izolační vlastnosti. Tento stavební systém je zaregistrován pod názvem THERMOGRAN[®]. Podobné využití drti z tvrdých pěn je k plnění dutin voštinových cihel, které jsou nechávány prázdné nebo se plní perlitem. K tomuto využití přispívá i fakt, že se objevují stále častěji tzv. suché stavby, u kterých jsou přesně broušené cihly lepeny PU montážní pěnou [18].

1.7 Chemické metody recyklace

Chemická recyklace může být použita jednak za účelem regenerace původních surovin, tak i jako metoda vedoucí ke zkapalnění odpadu, což vede v případě pěnových odpadů k výraznému zmenšení objemu. U tvrdých pěn s průměrnou hustotou cca $40 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustotě výstupního chemolýzního produktu kolem $1250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ dochází k 31,2 násobnému zvýšení hustoty. V případě spalování procesních odpadů mimo výrobní závod lze touto cestou snížit náklady na jejich dopravu. Regeneráty vzniklé za účelem návratu do výrobního procesu, pak kromě řešení problému s odpadem dále snižují náklady na nákup nových surovin. První provozní pokusy ukazují, že při dodržení jistých podmínek lze uplatnit regenerát ve výrobě ve značném zastoupení, daleko převyšující množství vznikajícího odpadu [36]. Možnost úplného odstranění pevných odpadů z výroby je tedy prakticky proveditelná a současně nevyžaduje změny na stávajícím výrobním zařízení. Ke štěpení polyuretanů lze teoreticky využít všechny chemolýzní procesy známé u polyesterů a polyamidů. Produkty se pak dle principu a funkčnosti činidla liší koncovými skupinami štěpných produktů [13]. Specifické je štěpení vodou čili hydrolýza, u které neumožňuje ovlivnění složení produktu samotným činidlem. Mezi další reakce vedoucí ke snížení molekulové hmotnosti polyuretanu patří zejména různé alkoholýzy. Podle funkčnosti alkoholu je lze rozdělit na prostou alkoholýzu jednosytným alkoholem, glykolýzu dioly, popř. vyššími alkoholy jako glycerolem aj. Výběr alkoholu ovlivňuje vlastnosti a další zhodnotitelnost alkoholýzního produktu. Mezi další využitelné reakce patří hlavně aminolýzy a směsné reakce jako hydroglykolýzy a aminoglykolýzy. Z teoretického hlediska lze štěpení dosáhnout i transesterifikací – esterolýzou nebo působením organických kyselin – acidolýzou [25]. V technické praxi byly rozvinuty k poloprovoznímu a provoznímu využití následující procesy:

1.7.1 Hydrolýza

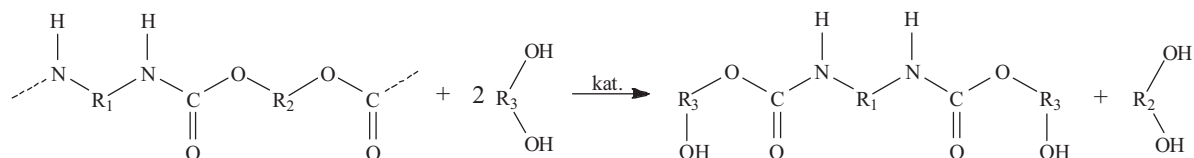
Hydrolýza, čili štěpení působením vody je proces, kterému polyuretany podléhají z části i samovolně obdobně jako polyestery. Produktem řízené hydrolýzní reakce je původní polyol, diamin příslušný použitému diizokyanátu a CO_2 jako produkt dekarboxylační reakce. Toto platí však pouze pro případ polyuretanů s polyeterovou kostrou, která je sama o sobě proti hydrolýze rezistentní. U polyuretanů založených na polyesterových polyolech se spektrum možných produktů rozšiřuje o hydrolytické produkty samotného polyolu. Z tohoto důvodu byla většina výzkumů zaměřena na zpracování měkkých pěn. Vzniklou směs polyolu s diaminy lze rozdělit destilací. Oddělený polyol má prakticky totožné vlastnosti jako původně použitý při výrobě a lze jim bez výrazných změn vlastností nahradit až 30 % nové suroviny [21]. Diaminy lze opět fosgenací konvertovat na diizokyanáty. Hydrolýzní štěpení je proveditelné za atmosférického tlaku přehřátou parou nebo za zvýšeného tlaku vodou v kapalně fázi. Uvádí se, že parou o teplotě $288 \text{ }^\circ\text{C}$ lze měkkou pěnu zcela rozložit během 15 min [20]. Proces vedený v páře neumožňuje přidavek katalyzátoru podporující rychlost nebo selektivitu reakce. Hydrolýza ve vodné fázi vyžaduje přidavek vhodného bazického katalyzátoru. Obvykle se jedná o NaOH nebo KOH. Rychlost hydrolýzy podporují také kvartérní amoniové soli a alkylsulfonáty. Vzhledem k nízké molekulové váze vody lze docílit úplného rozštěpení v hmotnostním poměru voda k polyuretanu 1:3 až 1:15 v závislosti na zastoupení uretanových vazeb v polymeru [21]. Úplné rozpuštění PU je však zdlouhavý proces, který při teplotách okolo $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zabere několik hodin. Vzniká i malé množství pevného podílu snižující výtěžnost na cca 95%. Výtěžek samotného polyolu ve vztahu k množství použitým při výrobě pěn dosahuje 90% [14].



Obr. 10. Idealizované reakční schéma hydrolyzy PU [14]

1.7.2 Glykolýza

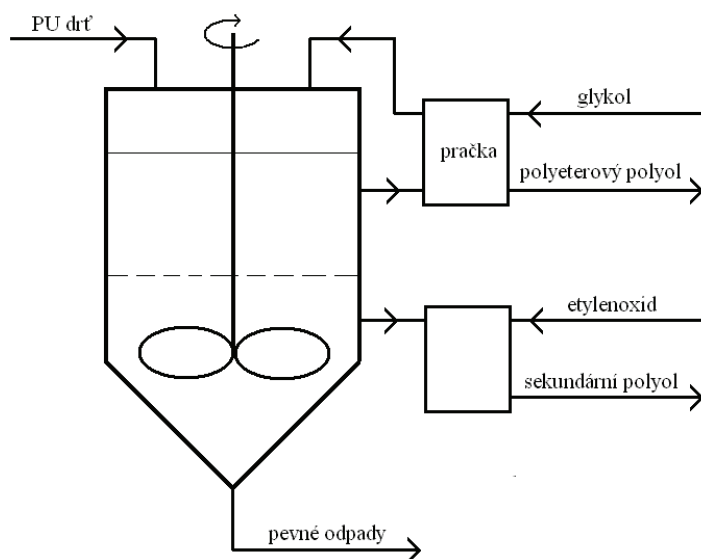
Glykolýzní štěpení našlo mezi ostatními metodami chemolýzy PU největšího rozmachu. Je tomu tak díky výhodným fyzikálním vlastnostem glykolů při daných reakčních podmínkách a hlavně pro produkt obsahující menší množství aminů ve prospěch molekul s terminálními hydroxy skupinami. Při vyšších teplotách dochází obdobně jako u hydrolyzy k dekarboxylaci a vzniku diaminů za současného vývinu CO_2 [23].



Obr. 11. Idealizované schéma glykolýzy PU

Používanými glykoly jsou nejčastěji etylenglykol (EG), propylenglykol (PG) popř. diethylenglykol (DEG). Celý proces probíhá v kapalně fázi nebo při teplotě varu glykolu, která u uvedených glykolů dosahuje optimálních teplot 190-245 °C. Glykolýzní proces může probíhat v čistých glykolech díky autokatalytickým vlastnostem (disociace OH skupin při vyšších teplotách). V praxi se pro urychlení přidávají bazické katalyzátory jako NaOH, K_2CO_3 , soli slabých kyselin, např. CH_3COONa , alkanolaminy, jako diethanolamin a v neposlední řadě také organokovové sloučeniny cínu a olova. K značnému urychlení reakce dochází přidavkem alkylesterů kyseliny fosforečné a borité, které způsobují rychlou transesterifikační frakcionaci polymeru [22]. Rychlost glykolýzy je silně závislá na teplotě. Při teplotách do cca 150 °C prakticky neprobíhá. Od 170 °C však s teplotou rychlost reakce výrazně roste. Rozumnou hranicí je teplota 250 °C [23], dále již probíhá nekontrolovatelná degradace za současného vzniku širokého spektra produktů nejisté stechiometrie [26]. V praxi byly vyvinuty dva způsoby provedení, a to glykolýza s jednou vznikající fází (single-phase glycolysis) a dvoufázová (split-phase) glykolýza. Zda během procesu vznikne jedna nebo dvě fáze kapalného produktu záleží na typu výchozího polyolu. Polyesterové polyoly dávají jednofázový produkt, polyeterové typy dvoufázový. Horní, světlejší fázi, tvoří prakticky čistý regenerovaný polyol, spodní, tmavší, pak směs aminů v přebytečném glykolu. Spodní fáze může být po úpravě etylenoxidem použita jako polyol k produkci tvrdých pěn nebo průmyslových lepidel [25]. Dvoufázová glykolýza se tedy uplatňuje hlavně při recyklaci měkkých pěn. I zde platí, že výzkum na poli zpracování tvrdých pěn oproti měkkým zaostává a výsledky provedených experimentů se tedy týkají hlavně zpracování měkkých pěn. Jeden takovýto výzkum zaměřený na použití DEG s CH_3COOK jako katalyzátorem ukazuje, že

při teplotě reakční směsi 225 °C dochází k 90 % konverzi uretanových vazeb po cca 3 h. Rovněž konečná viskozita a hydroxylové číslo se po 3 h již výrazněji nemění. Závislost rychlosti reakce na množství katalyzátoru má vzestupný (exponenciální) charakter a u nízkých koncentrací katalyzátoru má zásadní vliv na konečnou viskozitu produktu. Hmotnostní poměr DEG/ PU ovlivňuje hmotnostně střední molekulovou hmotnost produktu, která se pohybuje od 600-800 pro poměr 3/1 až 1/1 [28]. Relativně velké množství (přebytek) DEG v reakční směsi je dán faktem, že DEG slouží zároveň jako extrakční činidlo. Po oddělení fází lze získaný polyol proprat příslušným glykolem, který může být následně využit v procesu glykolýzy. Jiná studie poukazuje na fakt, že k výraznému urychlení celého procesu dochází v kombinaci s mikrovlnným ohřevem reakční směsi. Při obdobných podmínkách glykolýzy lze pak obdržet kapalné reakční produkty v jednotkách minut [14].



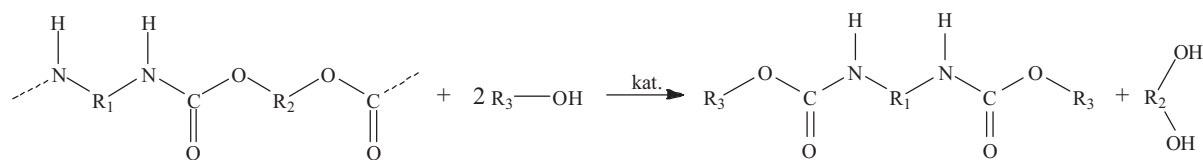
Obr. 12. Uspořádání dvoufázové glykolýzy s využitím obou frakcí produktu [25]

Glykolýza polyuretanů založených na polyesterových polyolech (tj. hlavně tvrdých PU a PIR pěn) probíhá za podobných reakčních podmínek. Produktem je hnědá čirá kapalina vysoké viskozity se směsí štěpných produktů polyuretanů i samotných polyesterových polyolů. Díky teplotám reakční směsi během glykolýzy probíhá dekarboxylace, což se projeví uvolňováním CO₂ i během chlazení produktu. Při teplotách pod cca 120 °C vývin CO₂ ustává. Zhodnocení takto vzniklého produktu na použitelný polyol je možné např. reakcí s etylenoxidem, který reakcí s obsaženými aminy dává zpět hydroxy sloučeniny. Jinou možností je oddělení aminů, které znehodnocují produkt vakuovou destilací při teplotách, kdy ještě nedochází k dekarboxylačním reakcím, popřípadě selektivní extrakce aminů. Výběr vhodného extrakčního činidla je však pro chemickou složitost systému obtížný.

1.7.3 Alkoholýza

Alkoholýzou je myšleno štěpení jednosytným alkoholem, liší se tedy od glykolýzy v koncovém produktu, kterým je regenerovaný polyol s diuretanem se strukturou dle použitého diizokyanátu a alkoholu. Alkoholizačním činidlem bývá pro svou nízkou cenu nejčastěji metanol či etanol. Z důvodů nízkých bodů varu je nutné vést proces za zvýšeného tlaku. Katalyzátory reakce jsou obdobné jako u glykolýzy. U alkoholýzy se předpokládala

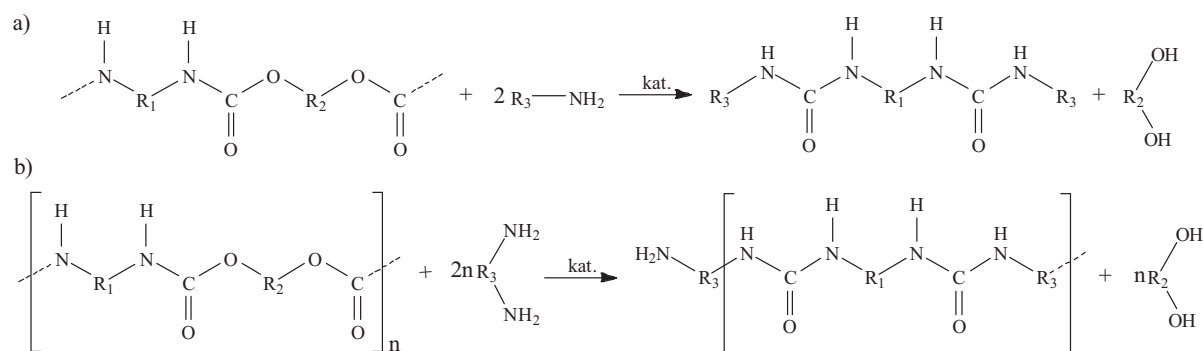
snadnější extrakce alkylaminů i samotných aminů ze směsi v porovnání s čištěním hydrolytických produktů. Tyto předpoklady se však neshledaly s úspěchem. Použití nízkovroucích alkoholů jen umožňuje oddělení jejich přebytků prostou destilací ze směsi. Produkty alkoholýzy rozpuštěné v přebytku alkoholů lze s výhodou využít jako topné kapaliny k přímému spalování [13], [25].



Obr. 13. Idealizované reakční schéma alkoholýzy PU

1.7.4 Aminolýza

Aminolýzní reakce polyuretanů probíhají obdobně jako alkoholýza či glykolýza. Proces štěpení však nastává při mírnějších podmínkách. Uvádí se, že ke zkapalnění měkké PU pěny dojde již při teplotě 120 °C v kombinaci s dibutylaminem za bazické katalýzy pomocí KOH. Rovněž množství potřebného činidla je překvapivě malé, dosahující až k hmotnostnímu poměru 30:1. Snížení teploty reakce přidávkem aminu lze využít jeho záměrným přidávkem do reakční směsi u glykolýzních procesů. Běžný je přidavek 5-10% dietanolaminu, který snižuje teplotu glykolýzy na cca 180 °C při zachování rychlosti za současného katalytického účinku. Aminolýza může probíhat jak s jednoduchými aminy, tak s diaminy. Reakce s diaminy teoreticky vede až k úplné transaminaci za vzniku polymočovinového produktu a polyolu. Rovněž je znám proces bezkatalytického štěpení polyuretanu parami čpavku za vysokého tlaku. Rychlý degradační účinek na PU materiály má také hydrazin. Aminolýzní reakce sice neřeší problém s obsahem aminů v produktu, ale pro jejich dominantní obsah lze produkt opět upravit např. reakcí s propylenoxidem za vzniku hodnotného polyolu použitelného k produkci tvrdých pěn [13].



Obr. 14. a) schéma aminolýzy PU jednoduchým aminem za vzniku dimočoviny a polyolu
b) aminolýza diaminem za teoretického vzniku polymočoviny.

1.7.5 Hydroglykolýza

Proces hydroglykolýzy byl vyvinut společností Ford Motor Company, jako možná technika k zhodnocení znečištěných PU odpadů získaných z recyklačních linek autovraků. V principu jde o glykolýzu s přidávkem vody v glykolu. Jako katalyzátor je doporučen LiOH. Proces

probíhá při teplotách cca 200 °C. Spektrum produktů hydroglykolýzy je užší než u samotné glykolýzy. Opět jde o techniku vypracovanou pro polyeterové PU materiály. Vzniklý polyol je oddělený od směsi extrakcí do hexadekanolu, aminový podíl je dále oddělen od pevných zbytků, nečistot a glykolu vakuovou destilací. Přebytečný glykol se vrací zpět do procesu [20].

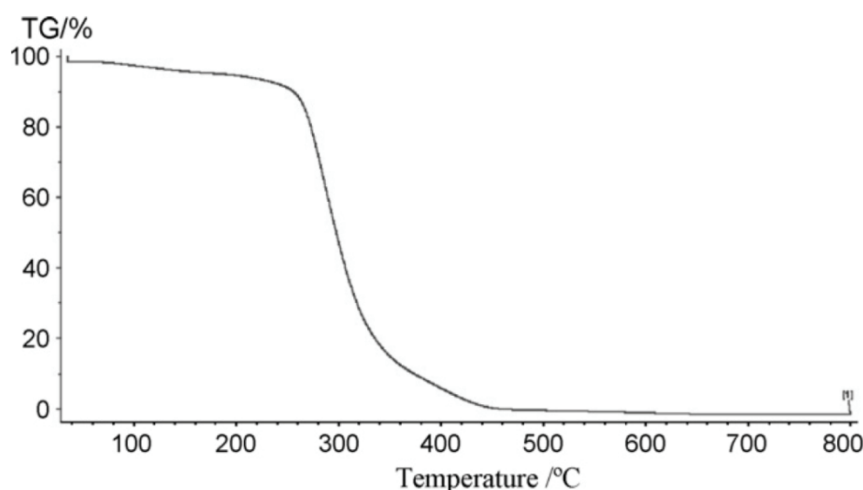
1.7.6 Frakcionace

Frakcionace představuje jistou alternativu k jemnému rozemílání PU materiálů za účelem výroby plnidel či lisovacích hmot. Jde o techniku vhodnou pro nesítované, popř. málo sítované polyuretany, které je možno rozpustit v rozpouštědle. Po rozpuštění je polyuretan vysrážen přidávkem vhodné kapaliny, ve které je nerozpustný, např. ve vodě. Vzniklá emulze jemně rozptýleného polyuretanu je oddělena filtrací. Vhodnými rozpouštědly jsou např.: akrylonitril, dimetylsulfoxid, THF, dimetylformamid a jejich směsi. Výhodou je možnost zpracování znečištěného směsného PU odpadu, kdy může být pevný nerozpustný podíl oddělen filtrací ještě před vysrážením PU. Produktem je, po promytí a vysušení, jemný prachový materiál, vhodný jako pojivá termoplastická složka při výrobě lisovaných dílů.[25].

1.8 Termochemické metody

1.8.1 Pyrolýza

Pyrolýza, čili tepelná depolymerace, je prováděna v zpravidla v inertní atmosféře za účelem převedení polymeru na kapalnou a plynnou fázi. Pyrolýzní proces může být použit pro získání kapalného produktu k dalšímu zpracování, podobně jako u chemických metod. Používá se však hlavně jako součást procesu zplyňování, kde je z technologického hlediska výhodné dávkovat zpracováváný odpad v podobě kapaliny. Síťované PU materiály začínají ztrácet hmotnost při teplotách od 250 °C a při 300 °C je víc jak 60% materiálu konvertováno na plynnou a kapalnou složku. Počáteční pyrolýzní reakcí je dekompozice uretanu zpět na izokyanát a hydroxy sloučeniny. 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 CO₂. V případě polyuretanů s polyesterovou kostrou vznikají ve větší míře cyklické polyester. Při teplotách nad 300 °C se začínají uplatňovat radikálové reakce za vzniku širokého spektra produktů, bohatého na alkyly a aldehydy. Dusíkatá složka je v případě materiálů založených na MDI převážně tvořena izomery metylendifenylanilinu (MDA) a jeho metyl deriváty [26].

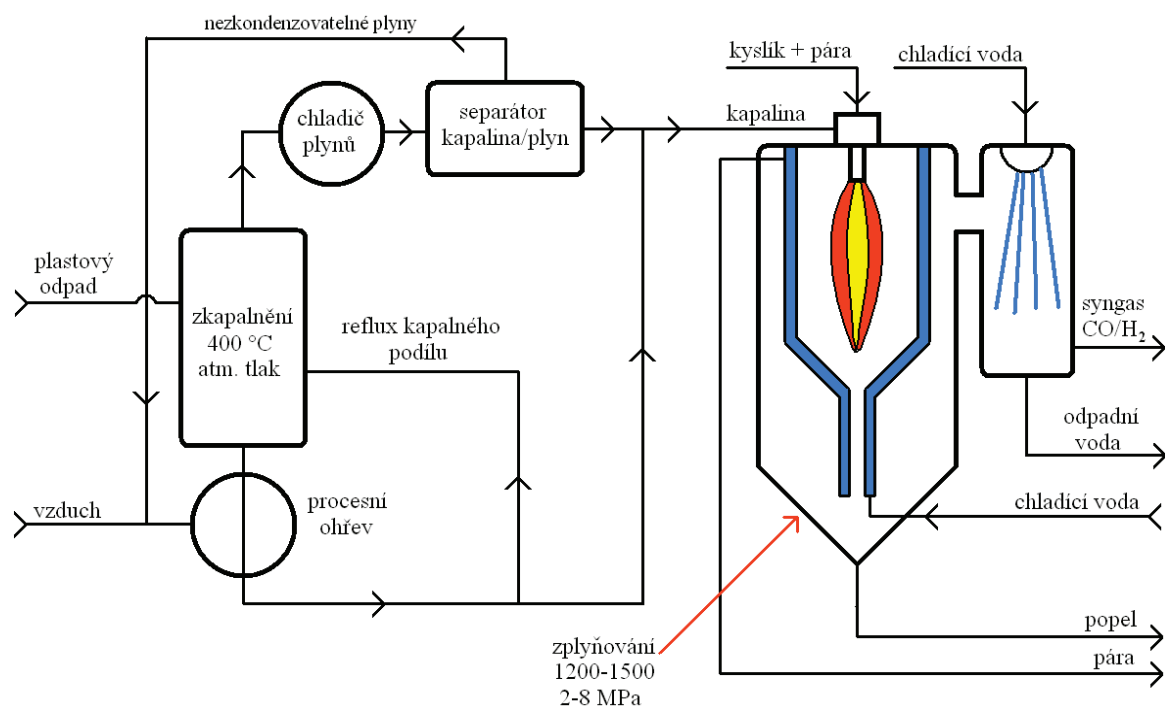


Obr. 15. Termogravimetrická analýza tvrdé PU pěny provedená v dusíkové atmosféře s gradientem teploty 10 °C/min [26]

Tepelné zpracování je možné využít rovněž k dodatečné úpravě chemolýzních produktů, hlavně za účelem snížení viskozity. Efekt se uplatní zejména u produktů získaných během velmi krátké reakční doby, jako tomu je u mikrovlnné degradace či depolymerizace za vysokých tlaků. Uvádí se, že pěnový materiál zkapalní působením glykolu při 240 °C během zpracování na extruderu v jednotkách minut. Takto připravený produkt vykazuje při dodatečném zahřívání na 200 °C takřka trojnásobné snížení viskozity během 2 h [28]. Lze očekávat, že podobný efekt budou vykazovat také kapalně připravené během krátké doby působením mikrovlnné energie. Dodatečné tepelné zpracování by mohlo být klíčové pro dlouhodobou tepelnou stabilitu depolymeračních produktů a výrobků z nich připravených [27].

1.8.2 Zplyňování

Průmyslové zplyňování plastových odpadů je založeno na zahřátí materiálu ať v pevné, kapalné či plynné fázi, na teploty umožňující existenci pouze malých plynných molekul. Pro další zpracování plynu je výhodný přídavek páry do dekompoziční zóny, za vzniku syntézního plynu, bohatého na oxid uhelnatý a vodík. Využití této plynné směsi je otázkou základní organické a anorganické syntézy, ať už jde o výrobu amoniaku, kyseliny dusičné či oxidu uhličitého nebo organických produktů, jako metanolu, formaldehydu aj. [32]. Pyrolýzní proces je energeticky soběstačný a nadbytečnou tepelnou energii ve formě páry lze využít k výrobě elektrické energie. Zplyňování je v praxi vedeno metodou nedokonalého spalování za tlaku až 8 MPa, kdy část zpracovávaného materiálu tvoří palivo, nutné k ohřevu na požadovanou teplotu, dosahující až 1500 °C. Pevné odpady lze zpracovávat přímo, obvykle v kombinaci s uhlím, v zařízeních podobných k zplyňování uhlí. V provozu jsou již závody zpracovávající čistě polymerní odpad, který je před samotným zplyněním pyrolýzně převeden na plynnou a kapalnou složku. Těmito produkty je v kombinaci se vzduchem, obohaceným o kyslík a vodní páru, napájen hořák zplyňovacího reaktoru. V surovém syntézním plynu jsou díky obsahu dusíku v polymerech částečně zastoupeny NO_x plyny, které jsou vypírány v alkalických (amoniakálních, močovinových) roztocích. Zpracování pěn, obsahujících freony, nepředstavuje rizika, pro vysokou teplotu, zapříčiňující až 99,99 % konverzi freonů na HCl a HF. V malém množství popela bývá zvýšený obsah kovů, hlavně cínu, arsenu, olova a hliníku jako důsledek použití jejich organokovových solí během syntézy polymerů.



Obr. 16. Schéma kombinovaného procesu pyrolýza-zplyňování [25]

1.8.3 Hydrokrakování

Metoda založená na pyrolýze polymeru za vysokého tlaku v atmosféře vodíku, poskytující vysoký poměr kapalného produktu. Pevný nepyrolyzovatelný podíl zcela vymizí. Množství vodíku, potřebného k rozštěpení na kapalný produkt, představuje cca 8% z hmotnosti

polymeru při teplotách 450 °C a tlaku 15 MPa. Produktem je směsná olejovitá frakce, označovaná jako syncrude, dále zpracovatelná frakční destilací jako surová ropa, a to samostatně nebo ve směsi s ropou. Tento způsob materiálové recyklace je využíván pouze pro čistě uhlovodíkové obalové plasty, obsahující hlavně PE, PP a PS, u kterých nevznikají nežádoucí dusíkaté deriváty. Jejich obsah ve výstupním produktu však není závadou, pouze zvyšuje obsah anilinových derivátů, obsažených také v surové ropě [32].

1.9 Energetické využití

1.9.1 Spalování PU se směsným komunálním odpadem

Polyuretany tvoří přirozeně jednu ze složek směsného komunálního odpadu, se zastoupením cca 0,2%. Toto množství nemá podstatný vliv na vlastnosti směsi jako paliva, ani se neprojeví prokazatelnou změnou složení spalin. Směsný komunální odpad vykazuje výhřevnost v závislosti na vlhkosti 8-12 MJ.kg⁻¹. Výhřevnost polyuretanových materiálů je na úrovni 25 MJ.kg⁻¹, a tak jejich přítomnost zvyšuje energetickou hodnotu odpadu. Pokusy s umělým přídavkem polyuretanů ke směsnému odpadu ukazují, že bez změny technologie čištění spalin může být obsah PU až 12% hm [32]. Cílené velkoobjemové spalování polyuretanů ve spalovnách komunálního odpadu naráží na problém nedostatečné rezervy zpracovatelného tepelného výkonu spaloven, které už pracují na hranici konstrukčních možností a neumožňují tak přídavek větších množství energeticky hodnotnějších materiálů. Dalším aspektem v případě spalování pěnových materiálů je nízká objemová hustota energie. V případě tvrdých izolačních pěn představují 2 hmotnostní procenta pěny cca 30% objemových ve vztahu k směsnému komunálnímu odpadu. Tento fakt ukazuje, že větší přídavek pěnových materiálů ke spalovanému odpadu, není možný bez předchozí denzifikace. Teplota spalování, nutná k účinnému potlačení vzniku NO₂, musí přesahovat cca 930 °C, což je teplota běžně dosahovaná u moderních spaloven. Pro možný obsah freonů, chlorovaných a bromovaných retardérů hoření existují obavy ze zvýšení emisí polychlorovaných dibenzo-p-dioxinů/furanů (PCDD/PCDF) během spalování. Pokusné řízené spalování směsného odpadu, (projekt TAMARA s příměsí 3% PU izolačních pěn), však tyto obavy vyvrací. Obsah kyanovodíku ve spalinách je na hranici detekčního limitu. Přídavek PU materiálů naopak zvyšuje rovnoměrnost rozložení teploty během fluidního spalování a stabilizuje hoření [29].

1.9.2 Spalování v cementačních pecích

Využití cementačních pecí ke spalování odpadů je v dnešní době dobře propracovaný způsob energetické recyklace plastových materiálů, ale i čistírenských kalů apod. Délka zdržení materiálu během procesu cementace je dostatečně dlouhá pro úplnou degradaci všech sledovaných polutantů na základní anorganické látky. Doba zdržení plynné fáze při teplotách na 1200 °C dosahuje zpravidla 2 až 5 s. Plyny z cementační pece procházejí disperzními výměníky, kde přímo předežívají vstupující vápenec. Během tohoto kontaktu dochází k vazbě kyselých polutantů, jako HF, HCl, SO₂ a NO_x plynů. Alkalické slabě oxidační prostředí, ve spojení s rychlým snížením teploty ve výměníku, potlačuje zpětnou syntézu PCDD/PCDF na úroveň setin ng na m⁻³ spalin. Těžké kovy, které mohou být přítomny v polymerním odpadu, jsou vázány na anorganické cementační slínky a stávají se součástí produktu. Cementárny na rozdíl od spaloven neprodukuje žádný odpad ve formě popílků nebo strusky. Tyto materiály se stávají součástí produktu, čímž jej dále zhodnocují. Náhrada části

paliva odpadem dále snižuje cenu cementu a závislost cementárny na dodávce paliv, kterými jsou nejčastěji uhlí, zemní plyn nebo topné oleje [31].

1.9.3 Spalování ve vysokých pecích

Z hlediska využití sendvičových izolačních panelů z demolice staveb se do budoucna jeví využití spalování těchto panelů ve vysokých pecích jako perspektivní řešení. Využití panelů tvořených ocelovým plechem a PU pěnou je v tomto případě dvojí. Ocel se stává součástí produkovaného surového železa a PU podíl nahrazuje pro svou relativně vysokou výhřevnost část uhlí nebo koksu. Z technologického hlediska je nutné panely rozdrtit, aby se daly dopravovat do střední části pece, tzv. redukční zóny, kde teplota dosahuje potřebných 1000 °C k potlačení vzniku nežádoucích plynných spalin, jako NO_x plynů, HCN aj. Organický podíl materiálu je rozložen převážně na syntézní plyn, který se podílí na redukci železné oxidické rudy na surové železo. Přítomnost vápence jako zásadité struskotvorné látky, způsobuje stejně jako v cementačních pecích, vazbu kyselotvorných oxidů a těžkých kovů, které se pak stávají součástí strusky [30].

2 PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Úvod

Praktická část si klade za cíl experimentálně ověřit možnost zkapalnění PUR, popř. PIR izolačních pěn z produkce KingSpan CZ a.s., jako jednu z možností řešení problematiky dalšího využití primárních procesních odpadů. Cílem je ověřit využitelnost glycerolu, ve funkci alkoholyzačního činidla, jako alternativy k alkoholýze glykoly. Glycerol není na rozdíl od glykolů toxický a pro praktické použití je vhodný zejména pro svou příznivou cenu, vyplývající z přebytku glycerolu na trhu. V současnosti vzniká ve velkém množství jako odpad z výroby bionafty transesterifikací řepkových olejů. Tento „odpadní“ glycerol je použitelný po rafinaci destilací. Chemickými vlastnostmi se přitom velmi podobá propylenglykolu, protože sekundární hydroxyskupina v molekule glycerolu za daných podmínek prakticky nedisociuje. Glykolýza propylenglykolem byla již dříve popsána v literatuře. [22], [23]. Odlišností od klasické, několikahodinové glykolýzy, je využití mikrovlnného ohřevu reakční směsi, přinášející výrazné urychlení alkoholýzního procesu. Tento efekt mikrovlnného ohřevu byl pozorován u glykolýzy měkkých pěn [13]. Ke zkoumání této problematiky byla navržena a vyrobena aparatura.

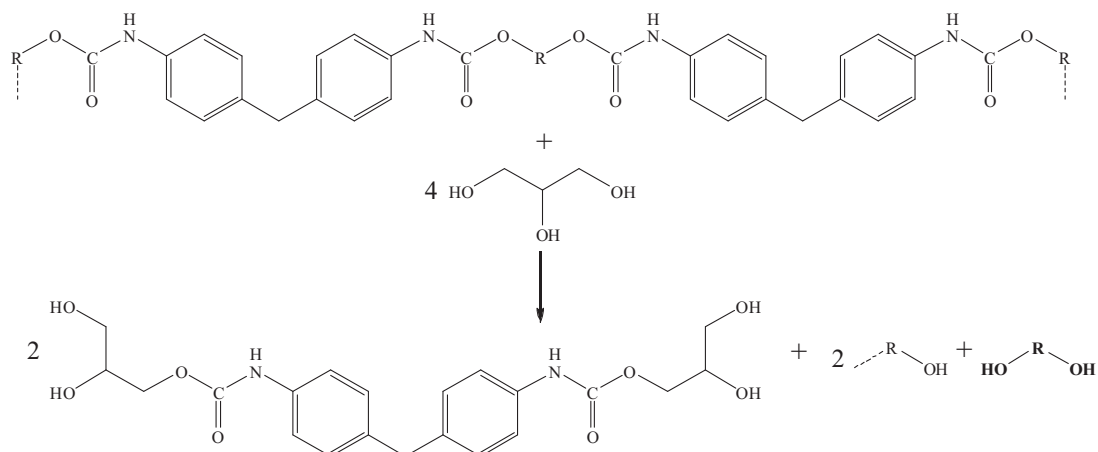
2.2 Glycerol jako alkoholyzační činidlo

Vysoká teplota varu glycerolu (290 °C) [37] a nízká tenze par umožňuje jeho použití k provedení alkoholýzy při teplotách 200-250 °C, a to za normálního tlaku, bez významného odpařování činidla. V glycerolu je rozpustná většina možných bazických katalyzátorů degradační reakce. Polarita z něj dělá ideální kapalinu pro využití v kombinaci s mikrovlnným ohřevem. Současná cena rafinovaného glycerolu se pohybuje na hranici 14 Kč za kg [33]. Jeho čistota dosahuje 98,5-99,5% a zbytek cizorodých látek není pro dané využití limitující. Jde hlavně o vodu, metanol, vyšší mastné kyseliny a zbytky transesterifikačních produktů [34]. Z hlediska odpadového hospodářství nepředstavuje glycerol výraznější environmentální rizika. Jistou nevýhodou takřka bezvodého glycerolu, je jeho hygroskopičnost a nízká vlhkost produktů, ve kterých je takovýto glycerol v nadbytku. Smáčivost polyuretanových materiálů glycerolem je dobrá a nevzniká výraznější problém při jeho zapracování a homogenizaci reakční směsi. Veškeré operace je vhodné provádět za zvýšené teploty, která výrazně snižuje viskozitu glycerolu. Jde především o rozpouštění katalyzátorů, jako NaOH, CH₃COONa, K₂CO₃, které za normální teploty prakticky neprobíhá.

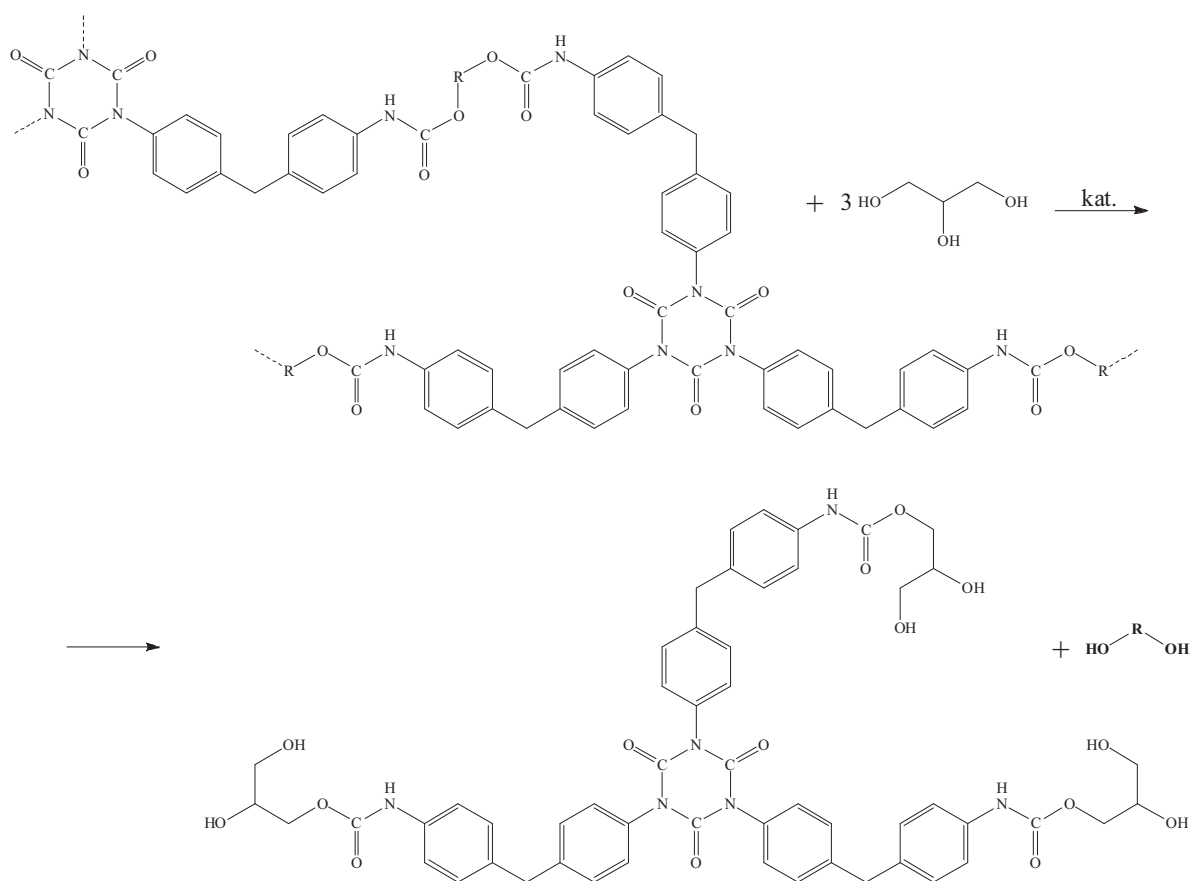
2.3 Glycerolýza

Alkoholýza glycerolem neboli glycerolýza, je po formální stránce nejpodobnější glykolýze propylenglykolem. K reakci dochází především na primárních hydroxy skupinách. Glycerol tedy v reakci vystupuje převážně jako dvojfunkční alkohol. Reakce na sekundární skupině probíhá jen výjimečně. Tato vlastnost je příznivá z hlediska malého uplatnění zpětné polymerace štěpných produktů do trojrozměrných celků [24]. Dle zastoupení uretanových vazeb v PU materiálu, které je závislé na délce polyesterových či polyeterových jednotek polyolu, je nutný přírůstek 30-50% glycerolu k úplné konverzi uretanových vazeb. Obdobná

je i situace u PIR pěnových materiálů, kde je však počet samotných uretanových vazeb nižší, na úkor vazeb polyizokyanurátových, které jsou alkoholůzou jen obtížně štěpitelné a lze s nimi počítat v produktu glycerolýzy. Předpokládaný průběh a produkty glycerolýzy PU a PIR polymerů ukazují následující vzorce.

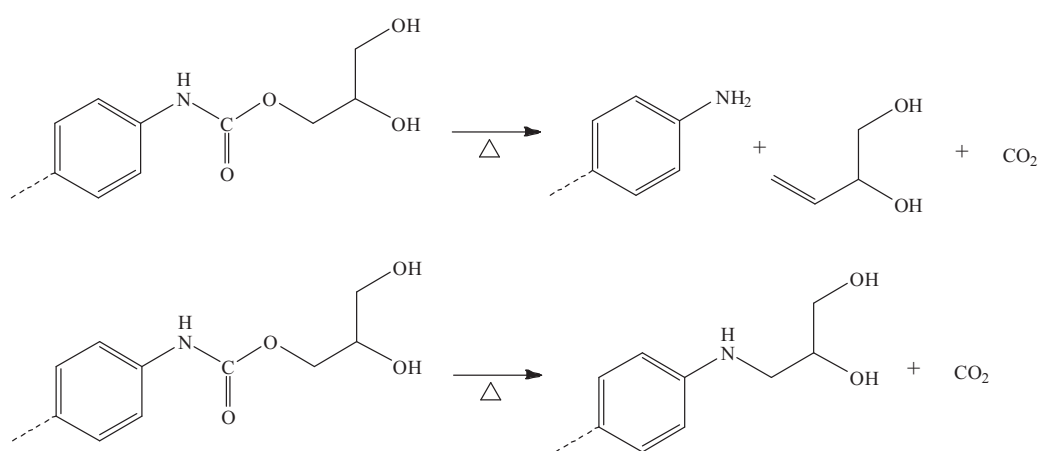


Obr. 17. Předpokládané reakční schéma glycerolýzy PU založeného na MDI, R představuje vlastní strukturu polyolu. Tučně regenerovaný polyol.



Obr. 18. Předpokládané reakční schéma glycerolýzy PIR založeného na MDI, R představuje vlastní strukturu polyolu. Tučně regenerovaný polyol.

Reakční schéma bude v praxi komplikováno štěpením samotného polyesterového polyolu a vznikem dalších transesterifikačních produktů. Produkt štěpení obsahuje rovněž uretanové vazby, které budou také zpětně štěpeny. Je zřejmé, že tato reakce dospěje časem do rovnováhy mezi vznikem a zánikem za vytvoření produktu s neměnným složením. K tomuto ustavení rovnováhy nemusí docházet během krátké reakční doby, což by se mohlo v praxi projevit dlouhodobou nestabilitou složení a vlastnostmi takto získaných produktů [28]. Probíhá rovněž dekarboxylace esterů kyseliny karbamové za vzniku sekundárních aminů a uvolnění CO₂ nebo primárního aminu, nenasyceného diolu a uvolnění CO₂. Při teplotách nad 280 °C může navíc probíhat parazitní reakce vzniku akroleinu dehydratací glycerolu.



Obr. 19. Možné dekarboxylační reakce vedoucí k uvolnění CO₂ [27]

O tom jaká z reakcí převládá, by se dalo rozhodnout na základě důkazu, popř. vyvrácení přítomnosti prop-2-ene-1,2-diolu v produktu. Z pozorování je jen zřejmé, že k uvolnění CO₂ skutečně během štěpení polyuretanu dochází.

2.4 Opodstatnění volby mikrovlnného ohřevu reakční směsi

Pro nutnost ohřevu směsi jemně mleté PU pěny s glycerolem, který je pro nízkou hustotu pěny ve velmi malém objemovém poměru, byl zvolen mikrovlnný ohřev (MO). Reakční směs v hmotnostním poměru PU ke glycerolu 1:1 je stále sypká a vykazuje násypnou hustotou cca 80 g.dm⁻³. Tepelná vodivost takovéto směsi je velmi špatná a konvenční ohřev přes stěnu reakční nádoby zapříčiňuje značné zpomalení celého procesu. Rozložení teploty není ze začátku rovnoměrné, což přináší nutnost promíchávání sypkého materiálu až do doby vytvoření většího množství kapalného podílu. Tato fáze může trvat dle reakčních podmínek i několik hodin. V porovnání s mikrovlnným ohřevem sypké směsi polyuretanové drti ovlhčené glycerolem, vzniká teplo přímo v celém ohřívaném objemu. Poměr PU ke glycerolu může být volen ve velkém rozsahu, hlavně ve smyslu snižování obsahu glycerinu. Jeho obsah pak lze zvolit čistě s ohledem na stechiometrii reakce, bez dalšího přebytku, který slouží jako teplotnosné médium, což je běžné ve spojení s konvenčním ohřevem. Využití MO má výhodu rovněž ve výrazném urychlení alkoholýzní reakce. Experimenty s měkkou pěnou ukazují,

že dochází až k 30 násobnému zkrácení reakční doby. MO ve spojení s glycerinem navíc přináší velmi vysoký gradient teploty při absorpci záření [35].

2.4.1 Podstata mikrovlnného ohřevu

Ke vzniku tepla v materiálu dochází absorpcí proměnného elektromagnetického pole (EMP) uvnitř materiálu. Aby materiál dobře pohlcoval EMP, musí být polární, popř. polarizovatelný. Vznik tepla je pak důsledkem rotace permanentních nebo indukovaných dipólů, respektive molekul tyto dipóly nesoucí. Rotace molekul v rytmu změn EMP vyvolává v materiálu tření, jehož důsledkem je vznik tepla. O tom, jak bude daný materiál reagovat na mikrovlnné pole, vypovídá velikost dielektrické konstanty (relativní permitivity) ta musí mít co největší hodnotu. U kapalin vykazuje jednu z nejvyšších dielektrických konstant voda, a to 81,6, u glycerinu pak 43 při 20 °C. Pro popis dielektrických vlastností a reakce látek na interakci s EMP o velmi vysoké frekvenci je využívána komplexní permeabilita. Ta se skládá ze dvou složek, a to reálné permeability, popisující schopnost polarizace a hloubku průniku polarizace v materiálu a komplexní složky, obvykle nazývané ztrátový faktor. Ten je mírou disipace energie pole v materiálu, tj. účinností přeměny energie EMP v teplo. K popisu interakce materiálu EMP lze s výhodou použít tzv. ztrátový úhel, který je definován jako tangens poměru reálné a imaginární složky permitivity. V praxi vyjadřuje fázový posun mezi elektrickým polem a dipólem molekuly. Kapaliny vhodné pro ohřev v mikrovlnném poli musí mít malou hodnotu reálné permitivity, zaručující velký dosah pole v materiálu, v kombinaci s vysokou hodnotou komplexní složky umožňující vysoký stupeň konverze energie pole na teplo. Energie pole klesá s hloubkou průniku exponenciálně. Dosah pole je definován jako vzdálenost, kde dojde k zmenšení intenzity o 36,8%, tj. procentuálně vyjádřené reciproké hodnoty Eulerovy konstanty $100/e$ [35].

2.4.2 Mikrovlnné a tepelné efekty vyvolané ozářením

U mnoha organických reakcí probíhajících v mikrovlnném poli byl pozorován výrazný nárůst rychlosti reakce, dosahující až několika stonásobků rychlosti v porovnání s konvenčním ohřevem. K vysvětlení těchto jevů bylo vypracováno několik teorií, které rozdělují podstatu jevu na důsledek tzv. mikrovlnného a tepelného efektu. Mezi mikrovlnné efekty řadíme vše, co není důsledkem vlastního vzrůstu teploty reakční směsi. Může jít o změnu ve složení produktu, selektivitu reakce, změny výtěžku aj. Mylně jsou tyto jevy vysvětlovány selektivní absorpcí záření některými funkčními skupinami, jako tomu je např. u mikrovlnné, popř. infračervené spektroskopie. Je si třeba uvědomit, že při frekvenci mikrovlnných zdrojů 2,54 GHz, používaných v technické praxi, k žádné selektivní absorpci nedochází. První absorpční pás způsobuje molekula sulfidu oxidu uhelnatého při 12,2 GHz, druhá nejbližší frekvence připadá pro absorpci oxidu uhelnatého při 115 GHz. Selektivity ohřevu lze tedy teoreticky dosáhnout pomocí přesně laděného generátoru, ale pro technickou složitost a klesající účinnost generátorů, pracujících na takto vysokých frekvencích, nebyl tento systém v praxi doposud uplatněn. Daleko větší význam mají v mikrovlnné syntéze tepelné efekty vyvolané absorpcí EMP. I v homogenních látkách, jako třeba ve vodě, dochází při ozářením ke vzniku mikroskopických míst s výrazně vyšší teplotou. V anglické literatuře se označuje jako tzv. hot-spot, popř. superheating efekt. Tato izolovaná místa s výrazně vyšší teplotou zapříčiňují vznik velkých gradientů teploty. Různé teploty se projeví také změnami hustoty a z nich plynoucí intenzivní promíchávání média na základě vztlakových sil. Ve směsích, vykazující výrazně odlišné dielektrické vlastnosti komponent, jsou tyto

gradienty teplot ještě výraznější. Jde hlavně o kombinace polárních kapalin s kovy nebo dobrými elektrickými izolanty. Příkladem může být příprava organokovových sloučenin z čistých kovů nebo výše zmíněná glycerolýza polyuretanu. V obou případech je zkrácení doby reakce při zachování složení produktu řádově z hodin na minuty. Teploměrem zjištěná teplota je pak pouze vnější vlastnost, která nevypovídá o skutečných teplotních poměrech na rozhraních materiálů. Na rychlost vzrůstu této globálně zjištěné teploty se podílí dielektrické vlastnosti materiálu, použitá frekvence zdroje, tepelná kapacita materiálu, objemová hustota mikrovlnného pole a v případě kapalin také viskozita, představující makroskopický projev vnitřního tření v kapalině [35].

2.5 Konstrukční řešení aparatury

Pro cenové relace a konstrukční nevhodnost komerčně dostupných syntézních mikrovlnných ohřevů, byla zvolena vlastní konstrukce mikrovlnné jednotky „na míru“. Hlavním požadavkem byla možnost zpracování relativně velkého objemu sypké drti PU pěny s velmi malou hustotou a možnost průběžného odpouštění vznikajícího kapalného produktu. Pro omezenou hloubku průniku EMP do materiálu bylo zvoleno rozdělení reakční nádoby na zásobní a reakční zónu, která je vystavena účinkům EMP. Komora MO je řešena jako disková, zajišťující rovnoměrné sdílení energie do nádoby procházející ohniskem. Jako zdroj mikrovlnné energie byl použit magnetron, původně určen pro mikrovlnné trouby. Jeho pracovní frekvence je 2,546 GHz a dosahuje špičkového vysokofrekvenčního výkonu 700 W. Kalorimetricky zjištěný výkon sdělený vodě dosahuje 570 W, čemuž odpovídá hustota energie v reakční zóně $1,38 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tento výkon je tyristorovou regulací plynule regulovatelný v rozsahu 30-570 W. Mikrovlnná jednotka je vybavena měřidly napětí a proudu v okruhu napájení magnetronu. Tyto umožňují odečíst nastavený výkon po korekci na účinnost magnetronu, která dosahuje cca 70%. Celková konverze elektrické energie v tepelnou je 54 % při plném výkonu. Jednotka je také vybavena vzduchovým chlazením, tepelnou a proudovou ochranou proti přetížení. Vlastní reakční nádoba je skleněná, válcová o objemu cca 3 dm^3 . Je opatřena třemi zábrusy v horní části, a to NZ14, 29 a 45, a jedním NZ14 ve spodní části, který je určen k připojení výpustného kohoutu. Horní zábrusy byly využity k připojení teploměru (NZ14), zpětného chladiče s oddělovačem kondenzátu (NZ29) a velkého plnicího zábrusu (NZ45), který je za provozu utěsněn zátkou. Aparatura je vybavena termočláňovým teploměrem (Metex 3850D) s elektricky stíněnou jímkou, sahající až na dno nádoby. Oddělitelný výpustný kohout má vrtání 8 mm pro rychlejší vypouštění viskózních produktů. Mikrovlnný aplikátor je od zdroje oddělitelný, a tedy může být snadno nahrazen jiným, vhodnějším pro daný účel použití.



Obr. 20. Aparatura s mikrovlnným ohřevem použita k ověření možnosti zkapalnění PU a PIR pěn působením glycerolu

2.6 Experimentální podmínky

Praktické ověření glycerolýzy bylo provedeno se dvěma vzorky pěnových materiálů z produkce KingSpan CZ a.s., a to s polyuretanovou pěnou s označením B3 a polyizokyanurátovou pěnou IPN2. V současné době již není PU pěna B3 ve výrobním programu. Z tohoto důvodu byla většina experimentů provedena s PIR pěnou IPN2. Pěna byla rozemleta na nožovém mlýnu s třídícím sítem s velikostí ok 4 mm. Veškeré experimenty byly provedeny v hmotnostním poměru pěna ke glycerolu 1:1. Aparatura byla plněna 200 g směsí. Byl použit bezvodý glycerol v čistotě p.a. (Penta). K posouzení vlivu aktivity různých katalyzátorů byly použity NaOH, K₂CO₃, CH₃COONa a glycerolát sodný. Katalyzátory byly ve formě roztoků v glycerolu, připravených rozpuštěním solí za teploty cca 100 °C. Glycerolát sodný byl připraven přímou reakcí kovového sodíku s glycerolem za laboratorní teploty. Reakční směs byla homogenizována promícháním a protřepáním v uzavřené nádobě. Aparatura byla plněna volným nasypáním reakční směsi. Odpouštění produktu bylo voleno jak kontinuální, kdy vznikající kapalný podíl rovnou odtékal, tak až po úplném zkapalnění veškerého obsahu aparatury. Byla vyzkoušena i varianta náhrady výpustného kohoutu jemným kovovým sítkem s oky 0,1mm. To mělo zajistit okamžitý odvod kapalné fáze a současně zachytit pevný podíl. Teplota reakční směsi nebyla pro její rychlý nárůst regulovaná, kapalný podíl měl teplotu varu 246 °C, což je pro daný proces optimální.

2.6.1 Provedené experimenty

Primárním účelem bylo prověřit možnost zkapalnění PU, popř. PIR pěny působením glycerolu v kombinaci s mikrovlnným ohřevem reakční směsi a posoudit vliv reakčních podmínek na vlastnosti produktu. Vliv aktivity jednotlivých katalyzátorů byl vyvozen z času potřebného k vzniku první kapalné fáze na výstupu z aparatury. Podle charakteru produktů za laboratorní teploty byla stanovena minimální koncentrace katalyzátoru, kdy ještě dochází ke vzniku trvale kapalného produktu. Byla ověřena rozpustnost produktu v běžných organických rozpouštědlech.

2.6.1.1 Aktivita katalyzátorů

K porovnání aktivity katalyzátorů byla zvolena jejich jednotná koncentrace 3 hm% v glycerolu. Výkon MO byl ve všech případech nastaven na maximální úroveň 570 W. Čas byl měřen od zapnutí ohřevu, do objevení se kapalné fáze ve výpustném otvoru aparatury.

Tabulka 4. Srovnání aktivity katalyzátorů (platí pro PIR pěnu IPN2)

Aktivita	Katalyzátor	čas (s)
1	NaOH	55
2	CH ₃ COONa	62
3	C ₃ H ₇ O ₃ Na	71
4	K ₂ CO ₃	86

Pro srovnání: PU pěna B3 vytvořila kapalný podíl za stejných podmínek s katalýzou NaOH za pouhých 38 s. U PIR pěny byla zjištěna minimální koncentrace NaOH, potřebná k úspěšnému zkapalnění, 2,5%. PU pěnu lze zkapalnit již při koncentraci 1% NaOH. Pokud

nedosahuje koncentrace katalyzátoru potřebných hodnot, vzniká produkt ve formě pěnivé hmoty, která zcela ztvdne již při odhadované teplotě okolo 100 °C. Díky výrazně delšímu zdržení v aparatuře je patrná změna barvy produktů na tmavě hnědou až černou. U PIR pěny při koncentraci katalyzátoru pod 1% již žádný kapalný produkt nevzniká. Pěna po delší expozici začíná při vzrůstu teploty nad 330 °C uhelnatět. Naopak, zvyšování koncentrace katalyzátorů vede k urychlení procesu. Zvýšení koncentrace NaOH ze 3 na 4% způsobí u PIR pěny urychlení vzniku kapalného podílu z 55 na 40 s.

2.6.2 Vliv doby zdržení v aparatuře

Doba, po kterou je kapalný podíl vystaven působení mikrovlnného ohřevu, má vliv na jeho konečný vzhled, viskozitu a zcela určitě také na chemické složení, popř. zastoupení jednotlivých složek tvořících produkt. Varianta, kdy je výpustný kohout zcela uzavřen, dokud nedojde ke zkapalnění veškerého obsahu, přináší vznik zakalených produktů tmavě hnědé barvy. V tomto případě vzniká směs, kdy je první kapalný podíl vystaven expozici po dobu cca 5-10 min dle použitého katalyzátoru. Míchá se s produktem materiálu vstupujícího do aktivní zóny později. U takto vzniklých produktů glycerolýzy lze očekávat širokou distribuci molekulových hmotností i obsah větší škály degradačních produktů. Naopak při kontinuálním odpouštění produktů reakce, je produkt výrazně světlejší barvy. Pokud nedojde k úniku nezkapalněných pevných částic, je takřka čirý. Nejlepších výsledků, co se týče vzhledu produktů, bylo dosaženo nahrazením kohoutu jemným sítkem. Rychlost odtoku kapalné fáze je pak rovna rychlosti vzniku. Sítko také účinně oddělí pevné částice. Kapalný produkt připravený touto metodou měl nejsvětlejší barvu a byl čirý. Krátká doba setrvání v aparatuře má za následek poněkud vyšší viskozitu produktů. Ta však obecně se vzrůstající teplotou rychle klesá.

2.6.3 Rozpustnost produktů glycerolýzy

Rozpustnost byla zkoušena za účelem převedení produktů do roztoku vhodného k analytickému vyšetření metodou infračervené spektroskopie. Informace rozpustnosti, resp. nerozpustnosti produktů umožňuje jejich přečištění extrakcí do kapaliny. (Což by se v praxi týkalo zejména odstranění aromatických aminů.) Rozpustnost byla stanovována při 20 ° a 70 °C, (popř. za varu použitého rozpouštědla).

Tabulka 5. Rozpustnost produktu glycerolýzy PIR pěny IPN2

Rozpouštědlo	20 °C	70 °C
dimetylacetamid	dobrá	velmi dobrá
THF	špatná	dobrá
1,4-dioxan	špatná	dobrá
aceton	špatná	špatná
chloroform	žádná	špatná
hexan	žádná	žádná
styren	žádná	žádná
toluen	žádná	žádná

2.7 Návrh dalšího postupu

Využitelnost produktů glycerolýzy PU a PIR pěn je limitována především obsahem aromatických oligoanilinů a přítomností katalyzátorů reakce. Oddělení aminů je z technologického hlediska problematické. Proto je třeba hledat způsob využití, kde by přítomnost aminů nevyvolávala problém jak z důvodu jejich možnosti uvolňování do okolí, tak kvůli ovlivnění dalších reakcí. Významným problémem je přítomnost bazických katalyzátorů, zapříčiňující dlouhodobou nestabilitu produktů. V případě využití NaOH je navíc patrná značná hygroskopičnost získaných kapalin. Řešení problematiky katalyzátorů je dvojitá. Jedna z možností představuje zpětnou extrakci katalyzátorů z reakční směsi. Extrakce však obecně naráží na vysoké náklady na rozpouštědla a jejich regeneraci. Další, schůdnější možností je využití takových katalyzátorů, které mohou být zabudovány do struktury produktů využívající získané recykláty. Např. pro prvotně zamýšlené zpětné využití při produkci izolačních pěn by byla možná imobilizace vhodného katalyzátoru reakcí s izokyanátovou skupinou. K tomuto účelu jsou vhodné organické báze, mající více využitelných hydroxy skupin. Z hlediska homogenity reakčního prostředí je tímto katalyzátorem např. experimentálně prověřený glycerolát sodný. U glycerolátu sodného se dá očekávat jeho imobilizace v PU reakcí druhé primární hydroxy skupiny za vzniku uretanové vazby. Některé, katalyticky aktivní, látky se do PU resp. PIR systémů přidávají jako katalyzátory síťovacích reakcí. Jejich využití pro získání recyklátu by bylo možné za současného snížení koncentrace těchto látek ve vstupních surovinách. Pro objektivní zhodnocení využitelnosti produktů glycerolýzy PU pěn bude dále nutné stanovit parametry jako: hydroxylové a aminové číslo, reaktivitu a střední funkčnost produktů, závislost viskozity na teplotě resp. na délce depolymerizačního procesu. Důležité je rovněž ověření dlouhodobé stability složení produktů. Pro možnost využití recyklátu k zpětné produkci pěnových materiálů, je třeba stanovit maximální poměr recyklát/původní polyol, který ještě nezpůsobí změnu vlastností pěny.

3 Závěr

Metody recyklace polyuretanových materiálů, uvedené v teoretické části práce, představují současný stav této problematiky. U většiny metod se jedná pouze o teoretické využití, které naráží na ekonomickou stránku recyklace. U pěnových PU materiálů s malou hustotou jde hlavně o náklady spojené s přepravou objemného odpadu na místo zpracování. Z tohoto hlediska se jeví zmenšení objemu pěnového odpadu jeho zkapalněním vhodným prvotním krokem recyklace. Zkapalnění hustě síťovaných stavebních pěn je možné pouze chemolýzní depolymerací. Chemolýza je však díky zdlouhavosti procesu spojena s vysokými náklady na energii a není tedy rentabilní. Řešením tohoto problému by mohla být chemolýza v mikrovlnném poli, která je prakticky ověřena v experimentální části práce.

K provedení experimentů byla navržena, sestrojena a v praxi vyzkoušena aparatura. Jako chemolýzní reakce byla zvolena alkoholýza glycerolem za bazické katalýzy. Využití glycerolu je pro jeho příznivou cenu rovněž spojeno se snížením nákladů. Výsledky potvrdily, že dochází výraznému zkrácení reakční doby, a to z řádu hodin na minuty. Toto zrychlení umožňuje v praxi vést proces jako kontinuální. I přes jistou nevýhodu mikrovlnného ohřevu v účinnosti konverze elektrické energie na tepelnou, která v optimálním případě dosahuje maximálně 70%, je takto vedený proces výhodnější v porovnání s konvenčním ohřevem. Z tohoto důvodu se jeví metoda alkoholýzy PU a PIR pěn v mikrovlnném poli jako perspektivní. Objektem dalšího výzkumu bude nalezení vhodného využití vzniklých kapalných recyklátů.

Použité zdroje

1. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT, 2006. 279 s. ISBN 80-7080-617-6.
2. OERTEL, Günter. *Polyurethane handbook*. New York : Hanser, 1993. 687 s. ISBN 3-446-17198-3.
3. ASHIDA, Kaneioshy. *Polyurethane and related foams : chemistry and technology*. New York: CRC Press, 2007. 154 s. ISBN 1-58716-159-1.
4. *Poliuretanos.com.br* [online]. 2004 [cit. 2011-02-20]. Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Dostupné z WWW: <<http://www.poliuretanos.com.br/Ingles/Book/Contents.htm#chapter1>>.
5. *Polyurethane MDI Handbook* [online]. Ludwigshafen : BASF AG, 2000 [cit. 2011-04-23]. Dostupné z WWW: <http://www2.basf.us/urethanechemicals/Specialty_Systems/pdfs/2000mdihandbook.pdf>.
6. *HUNTSMAN polyurethanes* [online]. 2010 [cit. 2011-04-01]. Polyether Polyols Product Line 2010. Dostupné z WWW: <http://www.huntsman.com/pu/Media/2010_Polyol_Brochure.pdf>.
7. *Bayer MaterialScience* [online]. 2011 [cit. 2011-02-8]. Polyols from Bayer MaterialScience. Dostupné z WWW: <http://www.pur-raw.bayer.com/bms/pur-internet.nsf/id/03_RAW_EN_Polyols>.
8. *Otto Bayer - Biografie* [online]. 2010 [cit. 2011-04-23]. Bayer MaterialScience. Dostupné z WWW: <<http://www.bayer.de/de/Otto-Bayer.aspx>>.
9. *Lach:ner* [online]. 30. 11. 2010 [cit. 2011-01-19]. Pentan - bezpečnostní list. Dostupné z WWW: <http://www.lach-ner.com/files/109-66-0_Pentan_CZ.pdf>.
10. *ISOPA, European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2003 [cit. 2011-02-11]. Recycling and Recovering Polyurethanes: Options in practise. Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/Soc-Econ%20Final%206-10-2003.pdf>>.
11. *ISOPA, European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2003 [cit. 2011-04-23]. The Benefits of Polyurethanes in Transportation. Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/Transportation.pdf>>.
12. *ISOPA, European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2003 [cit. 2011-04-23]. Rebonded Flexible Foam. Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/rebonded.pdf>>.
13. BEHRENDT, G; NABER, B. The chemical recycling of polyurethanes. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2009, 44, 1, s. 2-23.
14. NIKJE, Mir Mohammad Alavi; NIKRAH, Mahin ; HAGHSHENAS, Moslem . Microwave Assisted "Split-phase" Glycolysis of Polyurethane Flexible Foam Wastes. *Polymer Bulletin*. 2007, 59, s. 91-104.
15. *ISOPA, European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2004 [cit. 2011-02-14]. Socio- Economic Information on the European Polyurethanes Industry.

- Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/Soc-Econ%20Final%206-10-2003.pdf>>.
16. ISOPA, *European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2001 [cit. 2011-01-20]. Densification/Grinding. Dostupné z WWW: <http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/densif_grind.pdf>.
 17. ISOPA, *European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2001 [cit. 2011-02-21]. Re-use of Particles. Dostupné z WWW: <http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/reuse_particles.pdf>.
 18. ISOPA, *European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2001 [cit. 2011-04-23]. Compression moulding. Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/compression.pdf>>.
 19. ISOPA, *European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2001 [cit. 2011-04-23]. Adhesive Pressing and Particle Bonding. Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/adhesive.pdf>>.
 20. FORD MOTOR COMPANY. *Hydrolysis of polyurethane foams. Původce vynálezu: Lee R. MAHONEY*. Int. Cl. C 07C 85/20; C 07C 85/26. USA. Patentový spis 4196148
 21. WYANDROTTE CHEMICALST CORP. *Process for recovery of polyether polyol from polyurethane reaction products. Původce vynálezu: Luis C. PIZZINI*. Int. Cl. C07C 43/26; C07C 46/22. Patentový spis 3441616
 22. MOLERO, Carolina; LUCAS, Antonio; RODRIGUEZ, Juan. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis with new catalysts. *Polymer degradation and stability*. 2006, 91, s. 894-901.
 23. WU, Chao-Hsiung; CHANG, Ching-Yuan ; LI, Jiunn-Kuen . Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators. *Polymer degradation and stability*. 2002, 75, s. 413-421.
 24. NIKJE, Mir Mohammad Alavi; NIKRAH, Mahin. Glycerin as a new glycolysing agent for chemical recycling of cold cure polyurethane foam wastes in "split-phase" condition. *Polymer Bulletin*. 2007, 58, s. 411-423.
 25. ZIA, Khalid ; BHATTI, Haq ; BHATTI, Ijaz . Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery. *Reactive and functional polymers*. 2007, 67, s. 675-692.
 26. ZHANG, Yanhong ; XIA, Zhengbin ; HUANG, Hong . Thermal degradation of polyurethane based on IPDI. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009, 84, s. 89-94.
 27. DATTA, J; RHON, M. Thermal properties of polyurethanes synthesized using waste polyurethane foam glycolysates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, 88, s. 437-440.
 28. FUKAYA, Taro , et al. Reheating decomposition process as chemical recycling for rigid polyurethane foam. *Polymer degradation and stability*. 2006, 91, s. 2549-2553.
 29. *The plastic Portal* [online]. 1995 [cit. 2011-03-17]. Co-combustion of building insulation foams with municipal solid waste- Summary Report. Dostupné z WWW: <<http://www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=521>>.

30. *ISOPA, European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2001 [cit. 2011-03-04]. Recovery of Rigid Polyurethane Foam from Demolition Waste. Dostupné z WWW: <http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/rigid_foam.pdf>.
31. *Cementárny a životní prostředí* [online]. 2000 [cit. 2011-04-23]. Svaz výrobců cementu a vápna ČR. Dostupné z WWW: <www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/cementarny_a_zivotni_prostredi.pdf>.
32. *ISOPA, European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2001 [cit. 2011-03-19]. Feedstock Recycling. Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/feedstock.pdf>>.
33. Osobní sdělení
34. *Glycona* [online]. 2009 [cit. 2011-04-2]. PRODUKTOVÝ LIST Technický destilovaný glycerin 98,5%. Dostupné z WWW: <<http://www.glycona.cz/file.php?nid=8100&oid=1834850>>.
35. BOGDAL, Dariusz . *Microwave-assisted Organic Synthesis : One Hundred Reaction Procedures*. Maryland: Elsevier, 2005. 190 s. ISBN 978-0-08-044621-9.
36. *ISOPA, European Diisocyanate & Polyol Producers Association* [online]. 2001 [cit. 2011-03-19]. Chemolysis. Dostupné z WWW: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/chemolysis.pdf>>.
37. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky*. Praha: SPN, 1988. 203 s.

Seznam zkratek

TDI	toluendiizokyanát
MDI	methyldifenyldiisokyanátu
MDA	methyldifenyldiamin
PU	polyuretan
PIR	polyizokyanutát
PET	polyetylentereftalát
DABCO	diaminobicyklooktan
TEDE	diaminobicyklooktan
PMDPTA	pentametyldipropylentriamin
ABS	akrylonitril-butadien-styren
RIM	Reaction injection molding
EG	etylenglykol
PG	propylenglykol
DEG	dietylenglykol
PE	polyetylen
PP	polypropylen
PS	polystyren
PCDD	polychlorované dibenzodioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
MO	mikrovlnný ohřev
EMP	elektromagnetické pole