

Recikliranje poliuretana

KUI 28/2002

Received 17. studenog, 2001.

Accepted 16. svibnja, 2002.

J. Sadadinović i Z. Iličković

Katedra za tehnologiju i ekologiju,
Tehnološki fakultet, Sveučilište Tuzla,
Univerzitetska ulica br. 8, Tuzla, Bosna i Hercegovina

U radu je dan pregled načina i mogućnosti recikliranja poliuretana (PUR), odnosno pretvaranja PUR-otpada u proizvode koji imaju svoju upotrebnu vrijednost. Rješavanje problema recikliranja poliuretanskog otpada je relevantan kako s tehnološkog, ekološkog tako i s ekonomskog stajališta jer su poliuretani relativno skupi materijali a i njihovo uklanjanje bilo odlaganjem ili spaljivanjem zahtijeva također dodatne troškove. U radu su prikazani danas postojeći načini recikliranja poliuretana s primjerima koji postoje u praksi, a dat je i pregled alternativnih opcija recikliranja PUR-a, koje bi mogle biti zastupljene u praksi u bližoj budućnosti.

ključne riječi: *Poliuretani, recikliranje, glikoza, hlikozat, poliuretanske pjene*

Uvod

Nekontrolirano širenje industrijske proizvodnje stvara i sve veću količinu otpada koji onečišćuje ljudsku okolinu. Rukovodeći se ovim kao i činjenicom o ograničenosti prirodnih resursa, znanstvena su istraživanja usmjerena na pronalaženje ekonomski i ekološki najpovoljnijih opcija za eliminiranje otpada¹. Razlikuje se: *proizvođački, prerađivački i potrošački* otpad. Proizvođački otpad je čist i definiranog sastava, a potrošački je nečist i izmiješan s drugim materijalima. Otpad se može ukloniti: recikliranjem, pretvorbom u toplinsku energiju (spaljivanjem), odlaganjem i biološkim recikliranjem.

Pod pojmom recikliranja podrazumijeva se pretvorba odbačenog proizvoda ili njegovih dijelova u sirovine iz kojih je napravljen ili u nove proizvode koji imaju primjerenu upotrebnu vrijednost. Gledano s ekološkog i ekonomskog aspekta, recikliranje je najbolji način uklanjanja kako otpada u cjelosti tako i polimernog otpada. Nagli rast cijena sirovina i energije i sve oštriji propisi o zaštiti okoliša dali su glavni poticaj intenzivnom razmatranju rješavanja problema recikliranja. Recikliranje polimernih materijala smanjuje potrebu za naftom i prirodnim plinom kao sirovinama i potrošnju energije za njihovu proizvodnju. Danas je u nizu zemalja razvijeno više postupaka recikliranja i prerade plastičnog otpada. Tako se naprimjer samo u SAD-u u 1997. godini recikliralo oko 615 000 tona raznih plastičnih boca.²

Poliuretani (PUR), pripadaju skupini polimernih materijala koji su posebno interesantni za recikliranje. Ti spojevi su zbog svojih raznolikih svojstava te zbog velikih mogućnosti strukturnih varijacija (pjene, vlakna, elastomeri, premazi, adhezivi itd.) našli veoma široku primjenu u različitim granama industrije. Potražnja za poliuretanim, pa tako i njihova proizvodnja širi se iz godine u godinu, što indirektno dovodi do sve veće količine PUR-otpada, koji zbog svoje stabilnosti (nije biorazgradljiv), opterećuje okoliš. U 1996. godini ukupna potrošnja poliuretana u svijetu, prema Bayeru, iznosila je preko 6 milijuna tona.³

Nakon što su dugi niz godina, poliuretani, poslije svog upotrebnog vijeka, jednostavno odbacivani na odlagališta, zajedno s ostalim potencijalno vrijednim otpadom, u novije vrijeme sve oštriji propisi o zaštiti čovjekova okoliša te rast cijena sirovina i energije potaknuli su intenzivna istraživanja recikliranja PUR-otpada.

Područja primjene PUR-a

Glavna područja primjena poliuretana ujedno su i potencijalni izvori sirovina za recikliranje poliuretana. *Industrija namještaja, automobilska, građevinska industrija i industrija rashladnih uređaja* vodeće su po primjeni PUR-a. Proizvodi tih industrija i nakon svog uporabnog vijeka interesantni su za industriju recikliranja upravo zbog sastojka PUR-a. U njima su poliuretani najčešće sadržani u elastomernoj formi ili u obliku raznih vrsta pjena. Fleksibilne pjene upotrebljavaju se u *industriji namještaja*; za proizvodnju trosjeda, dvosjeda, fotelja, strunjača te kao punilo za jastuke itd. Zbog raznolikih mogućnosti oblikovanja dizajneri namještaja sve više rabe i čvrste pjenaste materijale. Velik potrošač PUR pjena (mekih i čvrstih) je i *građevinska industrija*. Međutim, zbog specifičnosti primjene PUR-a na tom području, dugog vijeka trajanja, teškoća odvajanja od drugih materijala i niza drugih problema ti poliuretani su prilično nepraktični za recikliranje.

Slika 1. prikazuje potrošnju poliuretana za pojedine namjene u SAD-u u 1996. godini.⁴

Poliuretani su također našli zapaženo mjesto i u *industriji rashladnih uređaja*. Širom svijeta rasprostranjeno je više milijuna hladnjaka i zamrzivača. Prema podacima APC (American Plastic Council) hladnjaci i zamrzivači imaju prosječno oko 2 kg PUR-a i nešto više od 6 kg drugih vrsta plastike. Samo u Americi to rezultira masom od oko 12 000 tona PUR-a te oko 47 000 tona drugih plastičnih materijala godišnje koji su pogodni za recikliranje. Ispitivanja su pokazala da postoji mogućnost recikliranja čvrste pjene iz tih rashladnih uređaja. *Mikrocelularni elastomeri* sa zatvo-

se najuspješnijim načinom recikliranja poliuretana u praksi. U SAD-u se u 1996. godini na taj način preradilo više od 300 000 tona otpada fleksibilnih PUR-pjena. Proces se sastoji u tome da se otpad od poliuretanskih fleksibilnih pjena najprije usitnjava u posebnim mlinovima na određenu granulaciju, a zatim se tako dobiveni granulnat prebacuje u posude s ugrađenim miješalicama u kojima se prska poliuretanskim vezivom. Tako pripremljena mješavina prebacuje se u kalupe. Taj proces može biti kontinuiran i diskontinuiran. Kod diskontinuiranog (šaržnog) procesa smjesa (PUR-granulat i vezivo) stlačuje se u kalupu do postizanja određene gustoće pjene, nakon čega se kalup otvara i proizvod priprema za rezanje. Kod kontinuiranog procesa smjesa se ubrizgava između dvije pokretne trake. Gornja traka ima zadatak stlačivanja smjese. Dobiveni materijal zatim se siječe na određenu debljinu prikladnu za podloške za tepihe. Tvrtka Greiner (Austrija) na taj način proizvodi pjene koje njemački proizvođači automobila upotrebljavaju kao zvučnu izolaciju. Pored toga na taj način mogu se proizvoditi dijelovi namještaja, podovi za sportske dvorane, teniske terene itd., a uz dodatak punila kao što je samljeveno staklo i police za automobile.

Kalupljenje

Taj način je primjenjiv kako za recikliranje elastomera tako i svih vrsta pjena. PUR-otpada, usitnjen do određene granulacije, uz dodatak veziva i punila, pri visokom tlaku, u kalupu, zagrijava se do postizanja kompaktnosti kompozita⁵. Tako se fino usitnjeni RIM (Reaction Injection Moulding – reakcijsko injekcijsko prešanje) poliuretanski materijal (s punilom ili bez njega) može prerađivati, pri temperaturi od 180–185 °C i tlaku višem od 350 bara. Svojstva proizvedenih otpresaka gotovo su istovjetna originalnim materijalima sa izuzetkom površine. Proces se sastoji u sljedećem: mljevenje pjene, punjenje kalupa, faza oblikovanja te izbacivanje proizvoda iz kalupa.

Uporabom i do 80 % samljevenog i granuliranog reciklata otpadnih instrument-ploča automobila uz dodatak specijalno razvijenog jednokomponentnog MDI-veziva moguće je kalupljenjem dobiti kvalitetne ravne ploče i automobilske poklopce naplatka. Tako je od strane PURRC potvrđena upotreba proizvodnog otpada tvrde poliuretanske pjene koji je dosad bio nepoželjan sporedni proizvod pri izradi izolacija za građevinarstvo, za dobivanje različitih vrsta ploča. Tako napravljene ploče odlikuju se malom masom, postojanošću na utjecaj vlage te glatkom površinom, te se mogu iskoristiti osobito u industriji namještaja i za pojedine specijalne namjene.

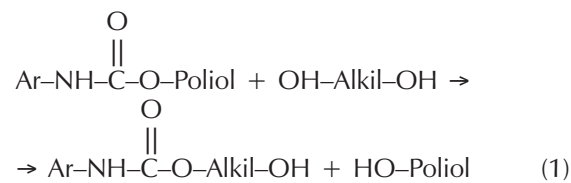
Kemoliza

Kemoliza je s čisto kemijskog stajališta najbolji način recikliranja PUR-a. Suština je u razgradnji polimera na manje strukturne jedinice, prvobitne monomere koji se zatim ponovo polimeriziraju u nove proizvode. Kemoliza uključuje više različitih načina, kao što su hidroliza, aminoliza i glikoliza.⁷ Od tih se metoda najviše primjenjuje glikoliza.

Prvi patenti iz područja glikolize objavljeni su još prije tri deset godina. Cilj im je proizvodnja poliuretanskih sirovina

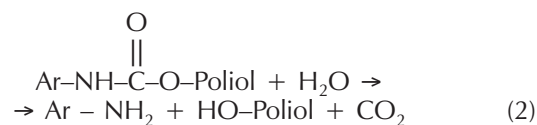
iz potrošačkog i proizvođačkog PUR-otpada. Suština glikolize je u cijepanju PUR-mreže s pomoću glikola.⁸

Glikoli reagiraju sa poliuretanimi po slijedećoj reakciji glikolize (1):

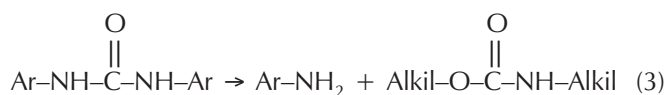


Glikolizu prate i sporedne reakcije:

– hidroliza poliuretana do aromatskih amina (2)

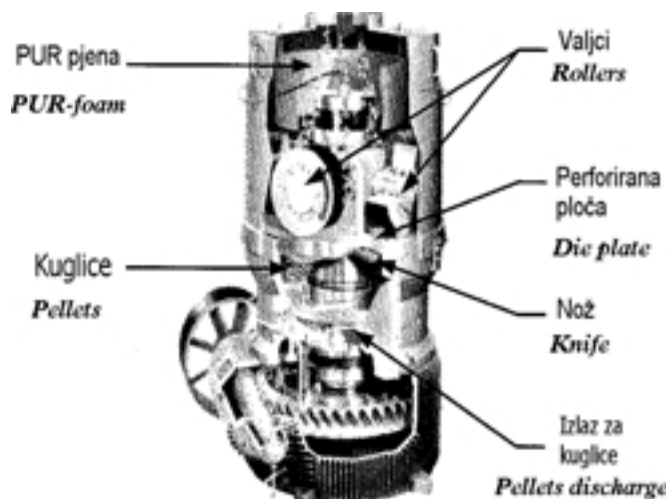


– reakcija glikola s urea skupinama (3)



Tvorevine sporednih reakcija su i aromatski amini koji su nepoželjni zbog svog kancerogenog karaktera. Teorijski, glikolizom se mogu reciklirati svi poliuretanski proizvodi. To se posebno odnosi na poliuretanske pjene (fleksibilne, čvrste, polučvrste) i elastomere. Za glikolizu su prikladni i poliurea-uretanski (PUU) RIM materijali.

Jedan od načina prerade poliuretanskih pjena glikolizom razvila je tvrtka ICI. Postupak je tzv. *glikoliza razdijeljenih faza*.¹ Početnu fazu u toj operaciji čini usitnjavanje poliuretanske pjene (MDI fleksibilna pjena za auto-sjedišta). Za operaciju usitnjavanja pjene primjenjuju se posebni mlinoi, tzv. peletizatori (Pellet Mill). U mlinu peletizatoru (slika 3), otpad prolazi kroz više faza: usitnjavanje, kuglično mljevenje, sustav hlađenja kao i pakiranja. Prva je faza sjeckanje velikih blokova pjene na komadiće duljine do



Slika 3 – Mlin peletizator
Fig. 3 – Pellet mill

2 cm, koji se zatim pneumatski odvođe na mljevenje. Tu se pjena melje između valjaka i metalnog poklopca uz istovremeno potiskivanje kroz rupe na metalnoj ploči poklopca, oblikujući jednoobrazne, čvrste niti, gusto zbijene pjene. Ispod poklopca ugrađeni rotirajući nož i više sječiva sjećaju pjenu na određene dimenzije. Pri tome se gustoća pjene povećava od 35 kg m^{-3} čak do 1100 kg m^{-3} . Povećanjem gustoće pjene smanjuju se troškovi rukovanja i transporta. Proces je egzoterman, te je potreban sustav hlađenja kao preventiva aglomeraciji kuglica pjene, što bi stvaralo dodatne poteškoće u daljnjem procesu. Tako pripremljeni PUR-otpad katalitičkom se reakcijom s dietilen glikolom (DEG) u reaktoru, pri temperaturi od oko $200 \text{ }^\circ\text{C}$ prevodi u glikolizat. Kao katalizatori u tom procesu rabe se spojevi natrija i kalija (oksidi, hidroksidi itd.). Nakon određenog vremena glikolizat se razdvaja u dva sloja i tzv. međufazu.

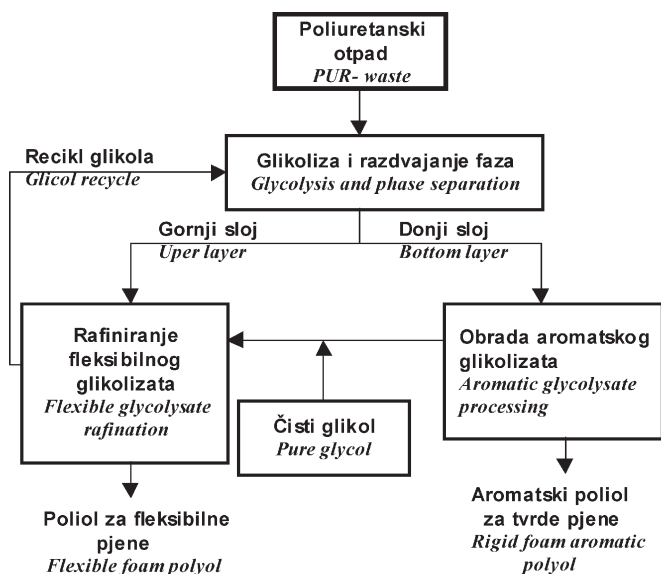
Donji sloj sa međufazom ispušta se van, a sastoji se uglavnom od DEG (80 %) i aromatskih sastojaka koji potječu od MDI-a.

Međufaza je jako mali sloj karboniziranih komadića i drugih neglikoliznih materijala.

Gornji sloj koji ostaje u reaktoru sadrži polioli za fleksibilne pjene i DEG onečišćen diamino difenil metanom (DADPM).

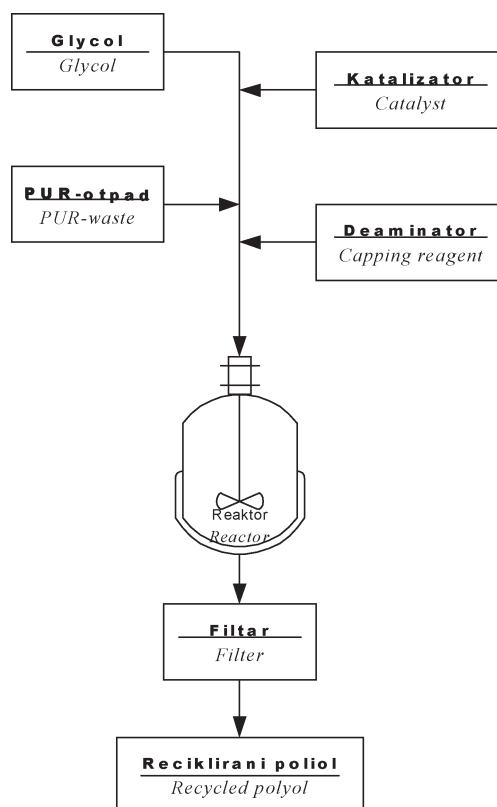
Radi dobivanja čistog fleksibilnog poliola, gornji sloj se pere više puta u reaktoru s čistim DEG dok udjel onečišćenja u poliolu ne bude manji od 20 ppm. Zatim se smjesa ponovo zagrijava do $200 \text{ }^\circ\text{C}$, i ostavi da se razbistri i odvoji. Donji sloj, DEG i neki ostaci poliola za fleksibilne pjene ispuštaju se iz reaktora, a preostali DEG u gornjem sloju uklanja se podtlakom. Reciklirani proizvodi glikolize razdvajanjem faza, koji čine poliolne sastojke, našli su primjenu u gotovo svim područjima PUR-tržišta, a posebno u industriji namještaja i automobilske industriji.¹ Pojednostavljena blok shema ICI-glikolize razdijeljenih faza data je na slici 4.

Tvrtka BASF je također razvila postupak recikliranja poliuretana glikolizom.⁸ Postupak je interesantan jer omo-



Slika 4 – Blok shema ICI-glikolize razdijeljenih faza
Fig. 4 – Block scheme of ICI-split phase glycolysis

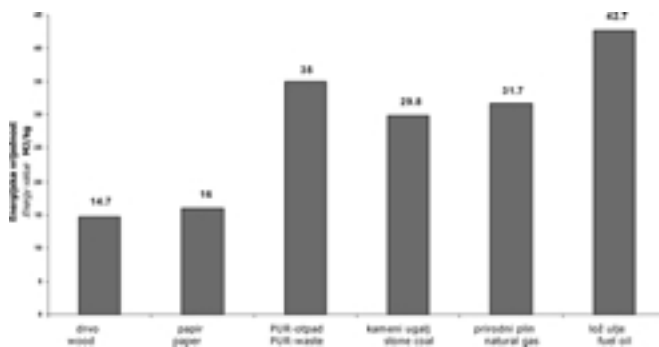
gučava dobivanje glikolizata s udjelom amina ispod 0,1 %, što je posebno važno s ekološkog stajališta jer su amini kancerogeni spojevi i kao takvi podliježu posebnim propisima. Deaminacija se izvodi na taj način da se PUR-otpadu uz dietilen glikol (DEG) s kojim se izvodi glikoliza i katalizator dodaju i spojevi tipa *glicidil-etera* koji prevode amine u nekancerogene i neotrovne spojeve. Rezultat toga je da pri tom procesu nema otpadnih tokova. Na osnovi dobivenih proizvoda tako provedene glikolize mogu se dobiti čvrste pjene za hladnjake. Malom korekcijom sastava katalizatora dobivaju se pjene gotovo istih svojstava kao originalne, ali s nešto nižom toplinske provodnosti. Na osnovi BASF-ova postupka, u svijetu je već izgrađeno nekoliko industrijskih postrojenja koja recikliraju razne vrste PUR-otpada. (GETZNER-Austrija, REGRA Recycling-Njemačka, Philip Services Corp.-Kanada, itd.). Taj postupak prikazan je blok-shemom na slici 5. Ekonomičnost kemijskog recikliranja poliuretana u principu ovisi o prerađivosti postrojenja i kvaliteti sirovine. Tvornička ispitivanja u zapadnim zemljama pokazala su ekonomsku opravdanost glikolize po ICI-postupku, samo ako je produktivnost postrojenja za preradu PUR-otpada preko 5 000 tona godišnje. Međutim BASF-ov postupak recikliranja s istovremenom deaminacijom ekonomičan je već pri proizvodnosti postrojenja od 200–250 tona PUR-otpada godišnje.



Slika 5 – Blok-shema glikolize po BASF-u
Fig. 5 – Block scheme of BASF-glycolysis process

Spaljivanje (iskorištenje energije)

Poliuretanski materijali imaju sposobnost sagorjevanja uz masenu ogrjevnu moć⁹ od oko $25,5 - 35 \text{ MJ kg}^{-1}$ te se kao takvi mogu podvrći procesu *spaljivanja* u cilju iskorištenja energije koja se tom prilikom dobiva. Na slici 6 data je



Slika 6 – Ogrjevna moć PUR-otpada u usporedbi s nekim vrstama goriva

Fig. 6 – Energy value of PUR-waste corresponding to other fuels

usporedba ogrjevne moći PUR-otpada u odnosu na neka druga goriva. Taj način, iako izgleda primamljivo zbog dobre ekonomičnosti i mogućnosti iskorištenja energije za domaćinstvo i industriju, često je u suprotnosti s potrebom očuvanja okoliša. Međutim to ne znači da je taj način odbačen. U eksperimentima vođenim od strane PURRC u SAD-u otpadna fleksibilna poliuretanska pjena dodavana je komunalnom otpadu u masenom udjelu do 20 %. Dobiveni rezultati pokazuju da je rad peći za spaljivanje isto kao i masa zaostalog pepela ostao u okviru normalnih iznosa. Emisija plinova pri tom spaljivanju također je bila ispod dopuštenih granica.

U Europi, ISOPA potpomaže i stimulira upotrebu pažljivo kontroliranog spaljivanja za pretvaranje otpada u korisnu energiju. Kao rezultat toga širom Europe (Švicarska, Švedska, Njemačka, Danska itd.) instalirana su postrojenja za kontrolirano spaljivanje komunalnog otpada u cilju proizvodnje toplinske i električne energije.

Tvrtka ICI također je usmjerila aktivnosti na ispitivanja uvjeta pri kojima se PUR i uopće sve plastike mogu sigurno spaljivati. Tvrtka je nakon više pokušaja razvila industrijski kotao gdje se razne plastike mogu spaljivati sa ugljenom, uz proizvodnju energije od oko 80 % u obliku pregrijane vodene pare. Ispitivana su dva "plastična goriva"; fleksibilna poliuretanska pjena i polučvrsta pjena za pakiranje. Toplina nastala spaljivanjem smjese 15 % plastike i 85 % ugljena jednaka je ili nešto malo manja od energije koja se dobiva kada se spaljuje sam ugljen. Pepeo nastao pri tom je bezopasan i pogodan za odlaganje.

Alternativni načini recikliranja PUR-otpada

U alternativne načine recikliranja poliuretana spadaju *piroliza* i *hidrogenacija*.

Piroliza je proces kojim se poliuretani i drugi plastični materijali cijepaju pri povišenoj temperaturi bez kisika, u cilju

dobivanja plinova i kapljevitih ugljikovodičnih proizvoda (goriva).

Hidrogenacijom se iz PUR-otpada, djelovanjem povišene temperature, tlaka i vodika dobivaju plinoviti i kapljeviti proizvodi koji su veće čistoće nego kod pirolize.

Čistoća plinovitih i kapljevitih proizvoda dobivenih procesima glikolize i hidrogenacije, te ekonomičnost tih postupaka za dobivanje funkcionalnih krajnjih proizvoda, moraju se riješiti u narednom razdoblju. S obzirom na važnost proizvoda koji se na taj način mogu dobiti smatra se da će ti postupci u budućnosti imati sve veću važnost.

Zaključak

Iz naprijed navedenog može se zaključiti da postoji niz mogućnosti recikliranja poliuretana, odnosno njihovog pretvaranja u korisne proizvode koji imaju zamjetnu upotrebnu i ekonomsku vrijednost. Izbor metoda recikliranja ovisi o masi, vrsti, sastavu i čistoći poliuretanskog otpada. To područje sve više dobiva na važnosti zbog činjenice da se svakim danom povećavaju gabarite poliuretanskog otpada, prije svega potrošačkog PUR-otpada. Tu se u prvom redu misli na dijelove odbačenih automobila (auto-sjedala). Imajući sve to na umu, može se zaključiti da tom problemu treba posvetiti više pažnje u narednom razdoblju, i prići detaljnijem istraživanju načina recikliranja PUR-a kako bi se iskoristio taj vrijedni otpad.

Literatura References

1. D. A. Hicks, D. J. Soderberg, M. Krommenhoek, J. F. G. Hopper, Polyurethanes recycling and waste management, Utech '94; paper 51, The Hague, 22–24 March, 1994
2. Recycling rate study (1997); Plastics resource
3. J. Myers, Modern Plastics, **73** (1996) 36
4. Polyurethane market statistics (1999) dostupno na: http://www.polyurethane.org/statistics_slideshow/index.html
5. E. Weigand, W. Raschofer, M. Herrmann, Modern Plastics, **11** (1993) 71
6. D. Gibala, R. J. Cain, M. C. Salsamendi, Effect of post-consumer automotive seating granulation TDI-based flexible foam properties, Polyurethanes '95, September 26–29, 1995, Chicago, str. 261–269.
7. D. A. Hicks, C. B. Hemel etc, Recycling and recycled content for PUR-foam, Polyurethanes '95, September 26–29, 1995, Chicago, str. 279–286.
8. B. Naber, V. Neis, M. Gasson, New polyols made by glycolysis from PUR and PIR-rigid foam scrap and their applications, Polyurethanes '95, 1995, Chicago, str. 287–290.
9. K. W. Kroesen, et al, Developments in the recycling of polyurethanes and design of foams for easier recycling, 34th Polyurethane conference, October 21–24, 1992, str. 577–581.

SUMMARY

Polyurethane recycling*J. Sadadinović and Z. Iličković*

The problem of polyurethane waste recycling has major technological, ecological and economical significance since polyurethane is relatively expensive, and its disposal whether by burning or landfill is also costly. This paper gives the overview of existing options of PUR-recycling with industrial practice, as well as the review of the alternative options of recycling of PUR-waste that might be realized in practice in the near future. Polyurethane may be recycled using physical and chemical methods. Several physical methods for polyurethane have been developed such as grinding, compression molding, adhesive pressing. Grinding has a special importance in this field, because it's starting operation of almost all PUR-recycling methods. Grinding transform PUR-foam waste into powders allows to be used in the production of new foam. Two methods for grinding PUR-waste have been developed. Cryogenic grinding based on liquid nitrogen and grinding upon ambient conditions. Adhesive pressing is a technique where polyurethane granule are mixed with PUR-binder and then cured under heat and pressure. In USA, annually over 300 000 tons of flexible polyurethane foam scrap are recycled into carpet underlay, using this method. Some type of polyurethanes (elastomers) can be reshaped by compression molding at temperatures just below the point at which degradation commences. Chemical recycling based on converting of PUR-polymer in to a starting compounds, may be used to produce a new PUR-products. Most frequently used options are glycolysis and hydrolysis. The reagent used for hydrolysis process is steam. Hydrolysis can produce polyols and amine but their reuse requires additional purification. Glycolysis is a process where polyurethane reacts with diols (alifatic glycols) at elevated temperature to produce a glycolysates-polyols, which can be used as a part of major polyol component in new PUR-foam production. ICI-split phase glycolysis and BASF-method are the best known glycolysis processes used on industrial scale. Incineration with energy recovery presents a validity option of PUR-recycling, especially because of fact that PUR has an energy value of about 35 MJ kg⁻¹. Hydrogenation and pyrolysis are the promising techniques theoretically applicable for PUR-recycling. Those processes can break down polyurethane waste (and other plastics) to a valuable petrochemical feedstocks, using heat, pressure and hydrogen.

*University of Tuzla
Faculty of Technology
Univerzitetska ulica br.8
75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina*

*Received November 17, 2000
Accepted May 16, 2001*