

Problematika halogenů při recyklaci odpadních plastů

Marek Staf, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší

Tel.: +420 220 444 458, e-mail: marek.staf@vscht.cz

Souhrn

Příspěvek se věnuje problematice pyrolýzy odpadních plastů za účelem výroby především materiálově využitelných kapalných a plynných produktů. Je diskutován problém v podobě termicky labilních halogenovaných sloučenin přítomných v surovině. Teoretická část se zaměřuje především na halogenované zpomalovače hoření a jejich toxikologická i environmentální rizika. Pyrolýza s následným materiálovým využitím kapalného produktu je zmíněna jako perspektivní alternativa schopná oproti standardní recyklaci odpadních plastů řešit problém s přítomností halogenderivátů. Při vývoji průmyslově použitelného postupu je realizována řada laboratorních pyrolýzních zkoušek, a to za pomoci dvou nezávislých aparatur. První vsádková aparatura pracující se svislou retortou umožňuje za různých teplot studovat plynné, kapalně a pevné produkty pyrolýzy. Druhá, kontinuálně pracující aparatura, byla navržena na testování účinnosti adsorpčního odlučování halogenovodíků z plynných směsí za vysokých teplot. Testované plynné směsi svým složením korespondují s primárním pyrolýzním plynem, jehož složení je určeno díky souběžně prováděným pyrolýzním testům.

Klíčová slova: zpomalovače hoření, toxicita, potraviny, recyklace, pyrolýza

Summary

The paper deals with the issue of waste plastics pyrolysis leading to the industrially applicable liquid and gaseous products. The problem of thermally labile halogenated compounds, present in the feedstock, is discussed. The theoretical part focuses mainly on halogenated flame retardants and their toxicological and environmental risks. In comparison with the standard recycling of waste plastics, pyrolysis with subsequent material utilization of the liquid product is mentioned as a promising method capable to solve the problem with the presence of halogen derivatives. Numerous laboratory pyrolysis tests using two separated apparatuses are carried out in order to develop an industrially applicable process. The first batch apparatus working with a vertical retort allows studying of gaseous, liquid and solid pyrolysis products at various temperatures. The second, continuously operating apparatus, was designed to test the efficiency of hydrogen halides adsorption from gas mixtures at high temperatures. The composition of the model gaseous mixtures corresponds to the primary pyrolysis gas, whose composition is determined by the above mentioned pyrolysis tests provided at the same time. The study discusses only preliminary results of pyrolysis tests performed with pure polymers at temperatures of 400 – 800 ° C. The whole project started in 2020 and of course counts on a substantial expansion of the sample base and the scope of the experiments.

Keywords: flame retardants, toxicity, foodstuffs, recycling, pyrolysis

Úvod

Halogeny jsou v plastech přítomny buď jako funkční skupina v příslušných monomerech (např. polyvinylchlorid, polytrifluorchlorethylen aj.), nebo v aditivech upravujících vlastnosti produktu. V obou případech však představují značnou komplikaci při energetickém i materiálovém využití odpadních plastů. Jako alternativa ke standardní recyklaci nebo spalování je aktuálně na řešitelském pracovišti testována pyrolýza s následným průmyslovým využitím kapalné frakce. Článek se přednostně věnuje problematice termického zpracování odpadních plastů obsahujících halogenderiváty pocházející

především ze zpomalovačů hoření. Důvodem je, že tyto látky představují početnější skupinu sloučenin a jejich přítomnost ve výrobcích z recyklátu je spojená s významnými zdravotními riziky.

Rozsah studie

V teoretické části jsou shrnuta hlavní toxikologická rizika spojená s obsahem halogenovaných zpomalovačů hoření. Pro přehlednost je uvedeno mimo jiné rozdělení základních typů těchto aditiv bez ohledu na to, zda jsou halogenované, či nikoli.

Experimentální část přináší popis dvojice laboratorních aparatur, které byly navrženy na Ústavu plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší pro účely studia pyrolýzy plastů s následným odlučováním halogenů v plynné fázi. Následně je demonstrován experimentální postup a způsob vyhodnocení výsledků. Termické zpracování odpadních plastů obsahujících halogeny s předpokládaným materiálovým využitím kapalných a plynných produktů představuje komplexní problém. V závěru je proto načrtnuto, jaký je plán výzkumu v této oblasti na další několikaleté období.

Halogenované zpomalovače hoření

Rozdělení retardantů

Do současné doby byla vyvinuta široká škála retardantů, které potlačují spalovací proces chemicky i fyzikálně. Z hlavních účinků je třeba jmenovat tvorbu bariéry na povrchu materiálu, která brání přenosu tepla i transportu kyslíku. Některé zpomalovače podléhají termickému rozkladu spojenému s uvolňováním nehořlavých plynů, jež ředí směs palivo/vzduch v plynné fázi. Často využívaný je též princip silně endotermního průběhu pyrolýzy retardantu, který snižuje teplotu pod hranici udržitelného hoření [1].

V praxi jsou užívány retardanty anorganické i organické, obsahující halogeny i založené na jiných sloučeninách [2]. Schéma na obr. 1 ukazuje hlavní skupiny zpomalovačů hoření užívané v minulosti i současnosti. Organické halogenované retardanty působí chemicky, a to v plynné fázi. Mechanismus jejich účinku využívá radikálovou podstatu spalovacího procesu. Při spalování jsou generovány vodíkové radikály, které následně reagují s kyslíkem za vzniku radikálu hydroxylového, působícího jako hlavní oxidační činidlo. Halogenderiváty při termickém rozkladu produkují volné radikály příslušného halogenu, které jsou schopné velmi efektivně rekombinovat právě se zmíněnými radikály vodíku a proces terminovat za vzniku stabilního halogenovodíku [3].

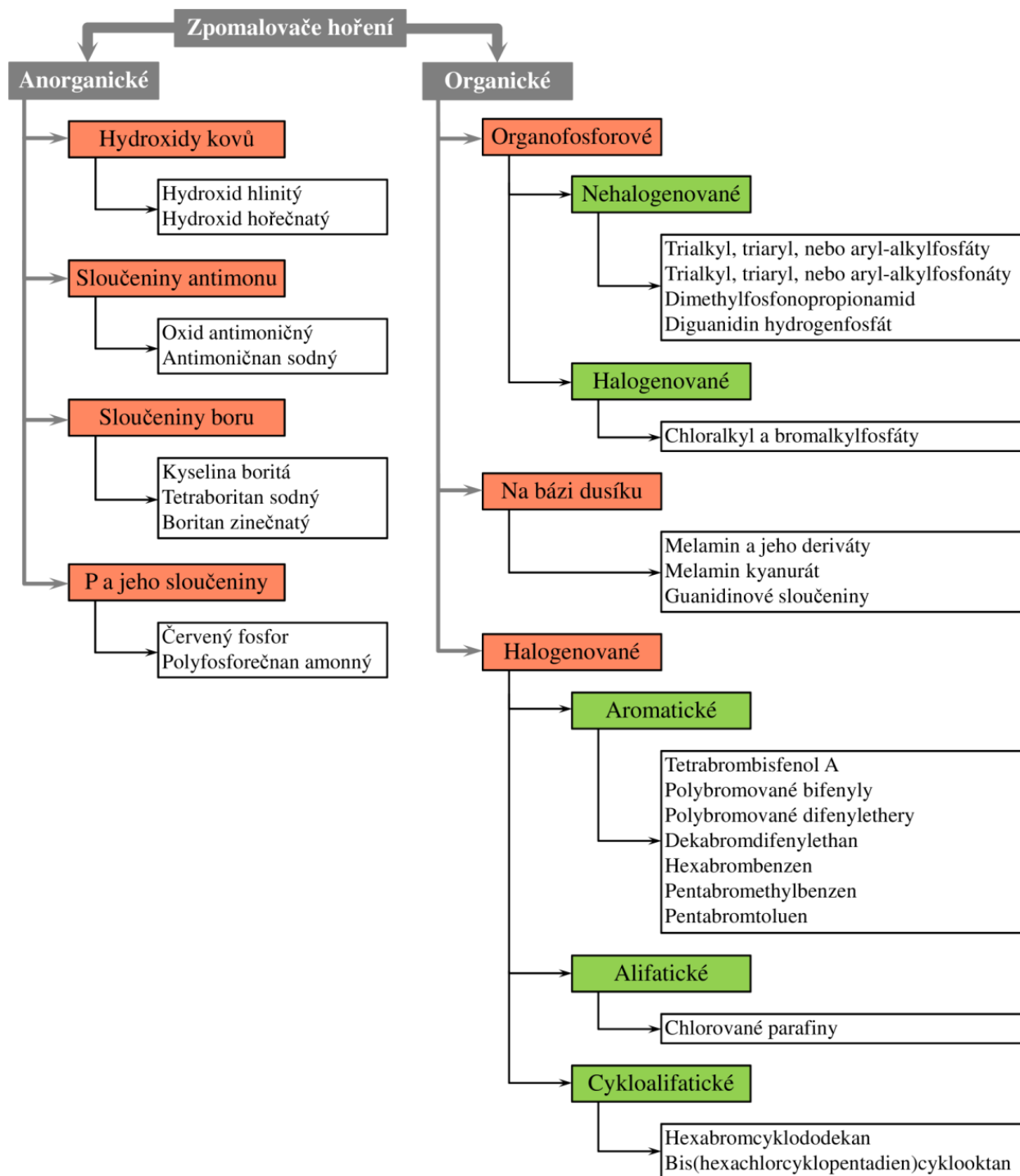
Účinnost halogenovaného retardantu je dána mimo jiné i jeho termickou stabilitou. Z popsaného principu fungování vyplývá, že teplota jeho rozkladu musí být nižší, než v případě plastu, do něhož je retardant přidáván. V praxi se jako minimální akceptovatelný rozdíl teplot uvádí 50 °C. Termická stabilita klesá od aromatických sloučenin k alifatickým a zároveň chlorované sloučeniny jsou stabilnější než bromované. Pro tepelnou stabilitu tedy platí: chlorované aromatické > bromované aromatické > chlorované alifatické > bromované alifatické [4]. Největší praktické uplatnění našly sloučeniny s bromem, označované souhrnně BFR (brominated flame retardants).

Ještě na přelomu tisíciletí bylo v praxi užíváno více než 75 různých BFR. Z tohoto počtu připadala menší skupina na monomery, které byly přimíchávány do nebromovaných monomerů před zahájením polymerace (např. bromovaný styren + styren). Větší počet BFR připadal na reaktivní přísady, které se chemicky váží na makromolekulu polymeru a na aditiva netvořící s plastem žádnou vazbu. Typickým příkladem poslední skupiny jsou polybromované difenylethery (PBDE) [5].

Nomenklatura PBDE

Nejpočetnější skupinu halogenovaných zpomalovačů hoření reprezentují polybromované difenylethery. Z důvodu podobnosti struktury s polychlorovanými bifenylly (PCB), používá se pro zjednodušené označení jednotlivých kongenerů Ballschmiter-Zellův systém (BZ), vyvinutý právě pro nomenklaturu PCB. Schéma na obr. 2 ukazuje názvy všech 209 existujících kongenerů vytvořené dle BZ systému a dosud užívané i v rámci mezinárodních úmluv apod. [6]. Přestože byly v minulosti navrhovány

revize tohoto systému (Schulte, Malish, Guitart aj.), aby více reflektoval pravidla IUPAC, používá se BZ systém i v současnosti [7].

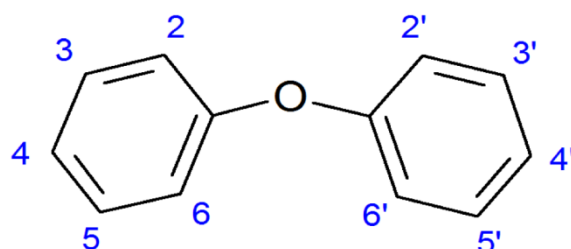


Obr. 1 Rozdělení zpomalovačů hoření [2]

V praxi se jako retardanty nepoužívaly jednotlivé izolované kongenery, ale prakticky bez výjimky jejich směsi. Od první poloviny sedmdesátých let byly různými výrobci a pod různými obchodními názvy na trh dodávány především směsi penta-BDE, okta-BDE a deka-BDE. Zařazení do jedné z uvedených kategorií bylo dáno průměrným zastoupením Br v molekulách. Pokud se jedná o hmotnostní zlomek, v němž se tyto retardanty vyskytovaly ve výsledném produktu, je třeba uvést, že se pohyboval ve velmi širokém intervalu od 5 do 30 %. Hodnota se odvíjela od typu produktu a požadovaném samozhášecím

efektu. Typ směsi a její obsah se lišil v textilních vláknech, vnějších skříních elektronických zařízení, či přímo ve vlastních elektronických obvodech. Zatímco penta-BDE se často užíval v měkkých polyurethanových pěnách (matrace, nábytek, polštáře) a v lepidlech, okta-BDE našly uplatnění ve tvrdých plastech (např. akrylonitrilbutadienstyren v počítačových skříních a monitorech apod.) a konečně deka-BDE byl široce používán v extrudovaném polystyrenu či v izolacích kabelů [8].

Pozice	Numerický kód BDE																			
2	1	4																		
3	2	6	11																	
4	3	8	13	15																
23	5	16	20	22	40															
24	7	17	25	28	42	47														
25	9	18	26	31	44	49	52													
26	10	19	27	32	46	51	53	54												
34	12	33	35	37	56	66	70	71	77											
35	14	34	36	39	58	68	72	73	79	80										
234	21	41	55	60	82	85	87	89	105	108	128									
235	23	43	57	63	83	90	92	94	107	111	130	133								
236	24	45	59	64	84	91	95	96	110	113	132	135	136							
245	29	48	67	74	97	99	101	102	118	120	138	146	149	153						
246	30	50	69	75	98	100	103	104	119	121	140	148	150	154	155					
345	38	76	78	81	122	123	124	125	126	127	157	162	164	167	168	169				
2345	61	86	106	114	129	137	141	143	156	159	170	172	174	180	182	189	194			
2346	62	88	109	115	131	139	144	145	158	161	171	175	176	183	184	191	196	197		
2356	65	93	112	117	134	147	151	152	163	165	177	178	179	187	188	193	201	200	202	
23456	116	142	160	166	173	181	185	186	190	192	195	198	199	203	204	205	206	207	208	209
Pozice	-	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456



Obr. 2 Ballschmider-Zellův nomenklaturní systém aplikovaný na polybromované difenylethery [6]

Nebezpečnost pro zdraví a životní prostředí

Jak již bylo uvedeno výše, PBDE byly pouze při-míchávány do plastu a nejsou chemicky vázány na makromolekulu polymeru. Při deponování odpadu tak mohou být relativně snadno vyluhovány do životního prostředí. Pochybnosti o bezpečnosti užívání PBDE se objevily již nedlouho po jejich komerčním rozšíření a základní negativní vlastnosti byly popsány rovněž relativně dávno. Diskutované látky představují zdravotní a environmentální riziko z několika závažných příčin, mezi něž patří:

- perzistence,
- bioakumulace v živých organismech i v sedimentech,
- schopnost transportu na velkou vzdálenost,
- lipofilita umožňující hromadění v tukové tkáni s rizikem alterace jaterních funkcí,
- vliv na fertilitu a prenatální vývoj plodu aj. [9].

Protože bývají PBDE opakovaně prokazovány v lidských tkáních i v krevním séru [10], je jim věnována pozornost i ze strany státních i mezinárodních autorit. Ohledně toxikologických rizik lze považovat patrně za nejkomplexnější hodnocení vypracované Evropským úřadem pro bezpečnost potravin (EFSA). Jmenovaný úřad získal údaje o 19 kongenerech celkem z 11 evropských států na základě analýzy celkem 3 971 vzorků potravin. Z těchto kongenerů bylo následně selektováno osm nejvýznamnějších z hlediska míry expozice evropské populace. V hodnocení jsou diskutována následující zjištění. Na straně jedné PBDE pravděpodobně nezpůsobují genové mutace, ale mohou poškodit DNA indukci reaktivních forem kyslíku. S výjimkou deka-BDE nebyly prováděny dlouhodobé studie karcinogenity pro jednotlivé kongenery či jejich směsi. Nicméně, již v roce 2011 byly známé studie ukazující zvýšení četnosti adenomu i karcinomu jater u laboratorních zvířat exponovaných deka-BDE. Jako patrně nejzávažnější zjištění cituje EFSA výsledky studií, které ukazují na příčinnou souvislost mezi expozicí

PBDE, subklinickou hypertyreózou a zhoršeným neuropsychologickým stavem dětí (motorickým, kognitivním, behaviorálním, jakož i mentálním a fyzickým vývojem) [11].

Experimentální část

Aby bylo možné prosadit do praxe pyrolýzu odpadních plastů s následným odstraněním halogenů v plynné fázi, je nezbytné popsat nezávisle na sobě jednak průběh termického rozkladu suroviny a proces zpracování vzniklého primárního pyrolýzního plynu. Hlavní myšlenkou výzkumu je využít základní vlastnost halogenderivátů zmíněnou výše, a sice jejich schopnost rozkládat se při termolýze na nízkomolekulární komponenty, které lze následně odstranit adsorpčními technikami. Protože by komplexní aparatura byla velmi komplikovaná, čímž by se zvyšovala též její poruchovost a další negativní vlastnosti, bylo nutné přistoupit k jejímu rozdělení na tři nezávislé celky. Těmito celky se rozumí:

- a) vsádková pyrolýzní aparatura umožňující provádění hmotnostní bilance a odběry produktů pro off-line analýzu,
- b) kontinuální průtočná aparatura pro studium termického rozkladu vybraných halogenderivátů,
- c) kontinuální průtočná aparatura pro testování sorpce halogenvodíků ze směsi uhlovodíků nad bodem jejich varu.

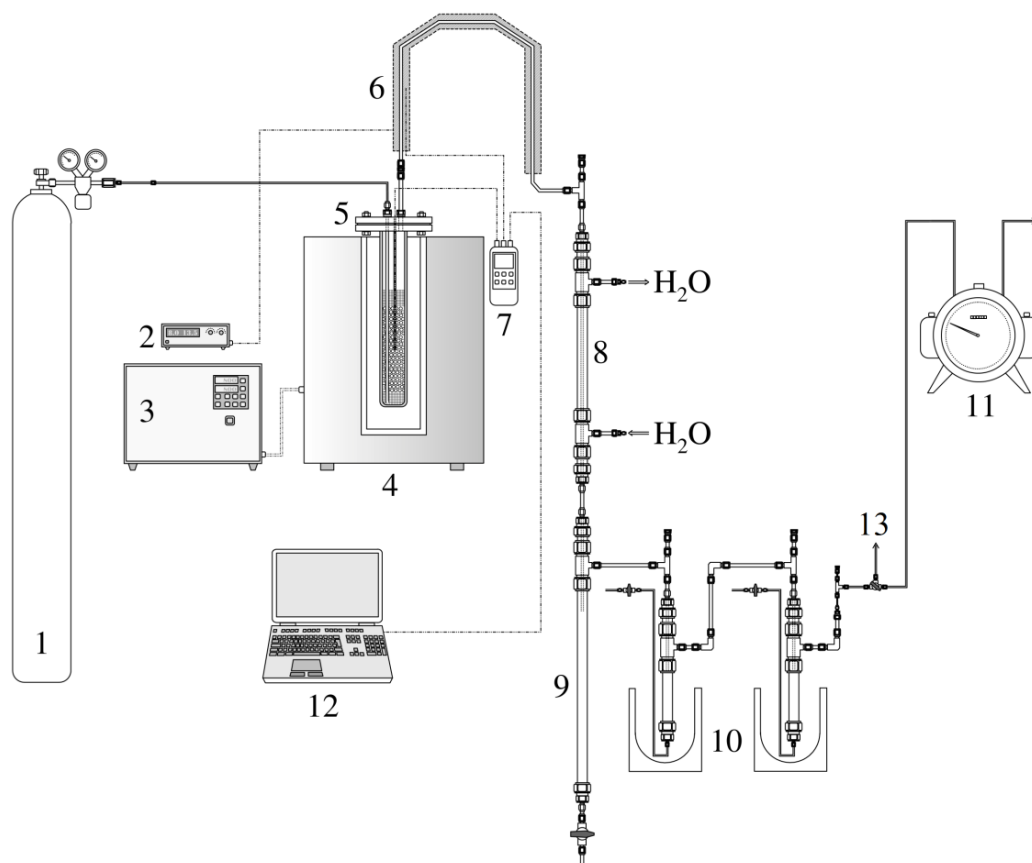
Pyrolýzní a dehalogenační aparatura jsou popsány podrobněji v samostatných odstavcích. Naproti tomu aparatura na tepelný rozklad halogenderivátů je konstrukčně natolik jednoduchá, že nevyžaduje připojení schématu. V podstatě se jedná o trubici, již definovaným průtokem prochází testovaná plynná směs. Trubice je elektricky ohřívána na konstantní teplotu a plyn je na výstupu vzorkován a analyzován.

Laboratorní pyrolýzní aparatura

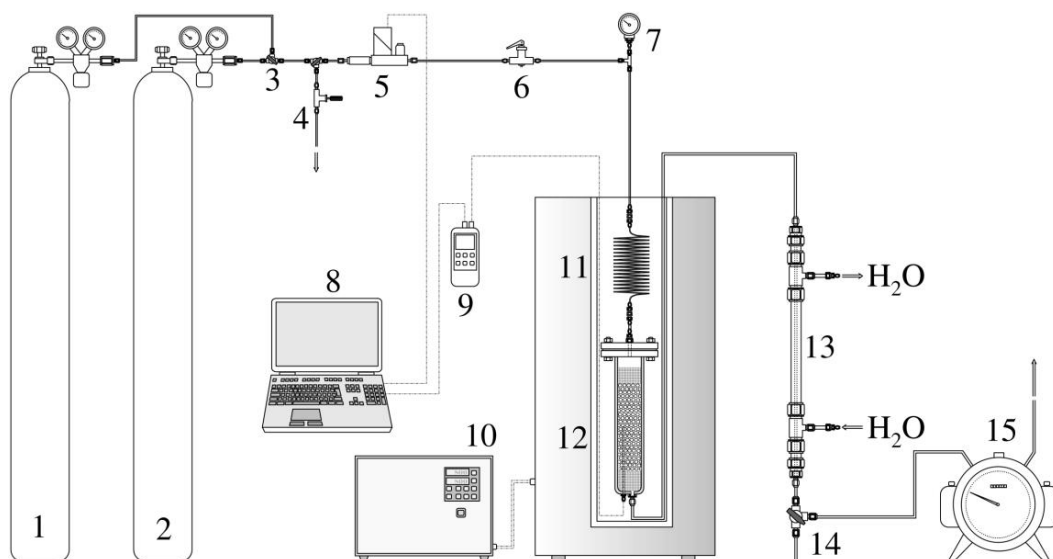
Vsádková aparatura, jejíž schéma je na obr. 3 pracuje s vertikální retortou o vnitřním průměru 32 mm. V závislosti na sypné hmotnosti testovaných plastů se vsázka pohybuje v rozmezí 30 - 50 g vzorku. Zařízení umožňuje provádět zkoušky s pomalým ohřevem retorty rychlostí v rozmezí 5 – 20 °C.min⁻¹. Maximální pracovní teplota, na kterou je retorta dimenzována, je 900 °C. Chlazení produktů termické dekompozice probíhá dvoustupňově, nejdříve ve vodním chladiči (cca 8 až 10 °C) a poté kryogenně (–15 až –40 °C dle použitého chladiva). Aparatura je uzpůsobena k odběru kondenzátu z obou stupňů a též ke vzorkování plynu.

Laboratorní dehalogenační aparatura

Na rozdíl od aparatury pyrolýzní se jedná o průtočné zařízení, jehož schéma je připojeno na obr. 4. Hlavním prvkem aparatury je opět svislá trubková pec, v níž se nachází ocelový adsorbér vybavený na vstupu předehřívacem plynu v podobě spirálně stočené kapiláry. Plynná směs simulující pyrolýzní plyn je přiváděna na hlavu adsorbéru a po odstranění přítomných halogenidů vystupuje jeho patou. Po jednostupňovém ochlazení prostřednictvím vodního chladiče typu „trubka v trubce“ je pomocí trojcestného kohoutu plyn buď veden do bubnového plynoměru plněného uzavíracím roztokem, nebo je realizováno vzorkování do odběrového vaku. S ohledem na korozivnost testovaných plynů a na odolnost použité nerezové oceli je pracovní teplota omezena na 500 °C. Nejvyšší přípustný tlak v zařízení, limitovaný pojistným ventilem činí 0,1 MPa.



Obr. 3 Vsádková pyrolýzní aparatura (1 – tlaková láhev s N_2 , 2 – regulátor ohřevu výstupního potrubí, 3 – regulátor ohřevu pece, 4 – válcová pec, 5 – retorta, 6 – externě vyhřívané potrubí, 7 – teploměr, 8 – vodní chladič, 9 – jímka kondenzátu, 10 – vymrazovací lázeň, 11 – plynoměr, 12 – PC pro záznam teploty, 13 – trojcestný kohout pro odběr plynu)



Obr. 4 Průtokná dehalogenační aparatura (1 – tlaková láhev s N_2 , 2 – tlaková láhev s pracovní směsí, 3 – trojcestný kohout proplachu inertem, 4 – odběr vstupního plynu, 5 – termický hmotnostní průtokoměr/regulátor, 6 – pojistný ventil, 7 – manometr, 8 – PC pro záznam teploty a tlaku, 9 – teploměr, 10 – řídicí jednotka pece, 11 – předehříváč plynu, 12 – adsorbér, 13 – vodní chladič, 14 – trojcestný kohout pro odběr plynu, 15 – plynoměr)

Pracovní postup při pyrolýze

Na základě měření teplotního profilu retorty instalované v peci bylo určeno, že pro teplotní interval 300 – 900 °C může být pyrolyzována vsázka o maximálním objemu 99 ml. V celé výšce volně sypaného vzorku je pak zajištěno dosažení požadované teploty. Při zahájení pyrolýzních zkoušek s polymery byla nicméně zvolena navážka pouze 30 g, čemuž při dané sypné hmotnosti vzorků odpovídá objem cca 60 ml. Rozhodnutí vyplynulo ze skutečnosti, že na začátku nebyl znám průběh uvolňování produktů termické degradace. Pyrolýzní zkouška sestává z následujících navazujících kroků.

Navážka vzorku je volně vsypána na dno retorty a po jejím uzavření a instalaci do pece se provede tlaková zkouška dusíkem při přetlaku 200 kPa. Aparatura se odtlakuje a při otevřené výstupní armatuře se po dobu 15 minut proplachuje dusíkem při průtoku 1 dm³.min⁻¹. Po inertizaci se přívod dusíku uzavře a zahájí se ohřev pece zvolenou rychlostí (v dostupném rozsahu 1 – 20 °C.min⁻¹).

V průběhu teplotní rampy je s frekvencí 5 s kontinuálně zaznamenávána teplota v retortě a teplota temperovaného výstupního potrubí. Dále je v intervalu 50 °C manuálně zaznamenáván stav plynoměru a je prováděn odběr a vážení pyrolýzního kondenzátu. Po dosažení maximální teploty proces nekončí, ale každých 15 minut je dále kontrolován stav plynoměru i hmotnost uvolněného kondenzátu. Ohřev pece je ukončen až tehdy, kdy dva po sobě následující odečty nezaznamenají žádný vývin plynu ani kondenzátu a zároveň teplota uvnitř retorty nenaznačuje průběh endotermního děje (více viz diskuze výsledků).

Po ukončení ohřevu je do aparatury opět zaveden dusík, jehož proudění pokračuje až do úplného vychladnutí pyrolýzního zbytku. Následuje poslední kontrola, zda nedošlo k stečení zbytkového množství kondenzátu do kolektoru. Retorta je poté rozebrána, zvážena a po vyčištění připravena k dalšímu experimentu. Objem plynu odečtený na plynoměru je pro každý teplotní interval korigován pomocí údajů zaznamenaných při slepém pokusu. Měření blanku probíhá stejně, jak je popsáno výše, ale v retortě se nachází místo vzorku odpovídající objem inertního materiálu stejné granulometrie.

Pyrolýzní zkouška je reprodukována za stejných podmínek vždy minimálně třikrát. Při jednom z opakování není plyn veden do plynoměru, ale je vzorkován do skleněných vzorkovnic naplněných uzavíracím roztokem a následně podrobován chromatografické analýze off-line. Pyrolýzní kondenzát, je naředěn organickým rozpouštědlem a analyzován metodou GC-MS.

Diskuze a plán experimentů

Popsané aparatury byly zkonstruovány pro účely dlouhodobého výzkumu pyrolýzy odpadních plastů s následným odlučováním halogenů v plynné fázi. Zde prezentovaná studie zachycuje počáteční fázi výzkumu, při níž jsou navržené experimentální postupy validovány. Za tímto účelem jsou pyrolýze podrobovány dva čisté polyolefiny, konkrétně polypropylen, dále jen „PP“ (výrobce Dow Europe GmbH, Švýcarsko), a vysokohustotní polyethylen, dále jen „HDPE“ (výrobce Centro Plastica Srl, Itálie).

V průběhu prvotních experimentů, realizovaných v rámci zmíněného rozsáhlejšího výzkumu, jsou vzorky HDPE a PP podrobovány pyrolýze s rychlostí ohřevu pece 10 °C.min⁻¹ do konečných teplot 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 a 800 °C. Jak bylo uvedeno, pro dehalogenaci se počítá s procesem výhradně v plynné fázi. Výsledky chromatografických rozborů pyrolýzních plynů a získaných kondenzátů proto slouží jako podklad pro stanovení minimální teploty, při níž musí být provozována dehalogenační jednotka, aby za všech okolností probíhal proces nad bodem varu všech složek vznikajících při pyrolýze.

V další fázi budou obdobným způsobem testovány další polymery, běžně se vyskytující ve tříděných odpadech: polyethylentereftalát, polyvinylchlorid, polystyren a akrylonitrilbutadienstyren. Pro směsné polymerní odpady tak bude možné stanovit okrajové podmínky pro dehalogenaci pyrolýzních produktů v plynné fázi. Následně budou stanoveny též provozní podmínky vlastní adsorpční dehalogenace.

Literatura

- [1] Petrová, Š.; Soudek, P.; Vaněk, T. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chemické Listy* 2015, 109, 679–686.
- [2] O'Sullivan, G.; Sandau, C. (eds.). *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*; Elsevier, 2014.
- [3] Rahman, F.; Langford, K., H.; Scrimshaw, M., D.; Lester, J., N. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of The Total Environment* 2001, 275 (1-3), 1–17.
- [4] Kaspersma, J.; Doumen, C.; Munro, S.; Prins, A., M. Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77 (2), 325–331.
- [5] Alaei, M.; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, A. An overview of commercially used brominated flame-retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 2003, 29, 683–689.
- [6] UNEP, *Stockholm convention on Persistent Organic Pollutants - Draft Revised Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants*. Geneva, 2011.
- [7] Mills, S., A.; Thal, D., I.; Barney, J. A summary of the 209 PCB congener nomenclature. *Chemosphere* 2007, 68 (9), 1603–1612.
- [8] Loganathan, B., G.; Lam, P., K. *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*; CRC Press, 2011.
- [9] Darnerud, P., O.; Eriksen, G., S.; Johanesson, T.; Larsen, P., B.; Viluksela, M. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environmental Health Perspectives* 2001, 109 (suppl. 1), 49–68.
- [10] Makey, C., M.; McClean, M., D.; Sjödin, A.; Weinberg, J.; Carignan, C., C.; Webster, T., F. Temporal Variability of Polybrominated Diphenyl Ether (PB-DE) Serum Concentrations over One Year. *Environmental Science Technology* 2014, 48 (24), 14642–14649.
- [11] European Food Safety Authority. Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal* 2011, 9 (5), 2156.
- [12] Altarawneh, M.; Saeed, A.; Al-Harashsheh, M.; Dlugogorski, B., Z.. Thermal decomposition of brominated flame retardants (BFRs): Products and mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science* 2019, 70, 212–259.