

# Plast Teknologi

Udvalgt sektion

# Genvinding

## Primær genvinding

Primær genvinding udmærker sig ved, at man har at gøre med meget rene affaldsfraktioner, og plasten kan derfor normalt indgå direkte i forarbejdningsprocessen igen. Plasttypen er kendt, og det er let at sortere affaldet, så man får veldefinerede affaldsstrømme. Der er højst sket en beskedent reduktion af egenskaberne ved den påvirkning, materialet har gennemgået under første forarbejdning.

Man regner med, at der ved de vigtigste forarbejdnings- og bearbejdningsprocesser: sprøjtestøbning, ekstrudering, presning, stansning og termoformning forekommer et produktionsspild på omkring 10 % inklusive fejlproducerede emner. Af de forskellige genvindingsformer er intern genvinding af produktionsspild (recirkulation) den mest miljøvenlige, idet det blot kræves, at den overskydende plast granuleres og føres tilbage til produktionsanlægget.

Den form for genanvendelse er relativt ukompliceret og har fundet sted i mange år på almindelige markedsbetingelser.

## Sekundær genvinding

Ved mekanisk genvinding forstås recirkulering ved omsmeltnings – ligesom ved metallerne. Plastaffaldet skæres i mindre stykker, hvorefter det renses for urenheder og fremmede plasttyper. Til sidst omsmeltes materialet og omformes sædvanligvis til granulat.

Følgende typer af plastaffald er egnet til mekanisk genvinding:

- Udtjente produkter af én og samme plasttype eller af flere typer af kendt sammensætning. Den slags plastaffald kan sorteres. Udtjente plastprodukter adskiller sig dog på ét væsentligt punkt fra industriaffaldet. De brugte plastprodukter har været udsat for miljøpåvirkning i deres funktionstid, hvilket har medført, at polymermolekylerne kan være blevet nedbrudt, additiver i form af stabilisatorer kan være blevet helt eller delvis forbrugt, pigmenter kan have ændret kulør, og produkterne kan være tilsmudset. De nedbrydningsprodukter, som blev dannet, første gang plasten blev forarbejdet, findes endnu i materialet og kan have fremmet nedbrydningen under produktets anvendelse. Derfor er denne type af plastaffald af højst ukendt kvalitet
- Blandet, uspecificeret plastaffald, eksempelvis plast fra husholdningsaffald. Usikkerheden om sammensætning, kvalitet osv. er her meget stor, og det er ofte stærkt forurenet

At plastaffaldet kan være en sammenblanding af flere forskellige plasttyper, og at det normalt er snavset, er netop problemet ved sekundær genvinding. Begge disse forhold er medvirkende til, at det genvundne materiales egenskaber normalt forringes. Det kan derfor hovedsageligt kun anvendes til fremstilling af poser, sække og lignende produkter, hvortil der ikke stilles specielt store krav.

Når det gælder termoplast, er princippet for genvinding til materiale enkelt. Termoplast bliver som bekendt flydende ved opvarmning og kan smeltes om i almindeligt plastforarbejdningsudstyr. Efter indsamling og eventuel sortering kværnes platen til granulatstørrelse, vaskes og – om nødvendigt – tørres, hvorefter materialet er klar til fornyet forarbejdning ved ekstrudering, sprøjtstøbning, rotationsstøbning osv. På denne måde genanvendes produktionsspild.

Det spild, man får ved sprøjtstøbning i form af indløbstappe, kasserede emner, ved opstart og materialeskift osv. kværnes (regranuleres) og blandes med ny råvare. Andelen af regranulat kan være nogle procent, og for mange produkters vedkommende har sådan tilsætning af regranulat ingen negativ betydning for produktets egenskaber.

Når det gælder plastaffald fra udtjente produkter, kan det være nødvendigt at opgradere platen ved komponering (i en speciel form for eks-truder), hvorunder der tilsættes additiver m.m., så man får et plastmateriale med ønsket egenskabsprofil. Ved visse bildele anvendes denne teknik med stor succes. Kofangere til biler fremstilles ofte af PP modificeret med en elastomer. Efter afmontering fra skrottede biler går de til et recirkulationsanlæg, hvor de kværnes ned, og der støbes nye kofangere af materialet. Blandinger af plast kan i princippet ikke genanvendes til andet end meget simple produkter som kunstnerisk arbejde osv. Årsagen hertil er, at forskellige polymerer normalt ikke er indbyrdes blandbare. Man får en blanding med dårlig mekanisk styrke. Tilsætning af såkaldt kompatibiliserende polymerer, som er blok- eller podningscopolymerer, hvis blokke er opløselige i de respektive komponenter i plastblandingen, kan dog gøre, at man trods alt kan få et anvendeligt materiale af to blandede plasttyper. Denne teknik kan anvendes til at opgradere affaldsplast af kendt type i de tilfælde, hvor man får tilstrækkeligt god kvalitet af den omarbejdede plast.

## Eksempel

Affald af ABS, hvori elastomerfasen ikke længere fungerer som slagsejhedsmodifikator, kan næppe genanvendes. Ved iblanding af PC sammen med en passende copolymer kan ABS imidlertid opgraderes, så man får en acceptabel slagsejhed, uden at øvrige mekaniske egenskaber forringes.

Hvis antallet af forskellige plasttyper i blandingen stiger, bliver det snart et alt for stort problem at få en brugbar plastblanding frem. Mekanisk genvinding af usorteret plastaffald er derfor sjældent økonomisk forsvarligt. Her er kemisk genvinding eller forbrænding med energigenvinding normalt den bedste løsning.

Selv om man har rene affaldsfraktioner, kan det være svært at opnå høj kvalitet af affaldsplast. Der udestår en stor forskningsindsats for at forstå, dels hvilke additiver som skal tilsættes, for at man kan få anvendelige plastmaterialer, dels hvilke additiver som skal tilsættes nye råvarer for at få en plast, som lettere kan genanvendes, når plastproduktet er udtjent. Platen har altså typisk en længere levetid end produktet og kan tåle at blive forarbejdet igen og igen uden problemer. Sidst, men ikke mindst må man kunne bestemme kvaliteten af det genvundne plastmateriale, så det kan anvendes af konstruktører og designere.

## Tertiær genvinding

Tertiær genvinding eller kemisk genvinding er en forholdsvis ny måde at genvinde plast på. Det er meget energikrævende, men har nogle fordele, som gør det til en interessant mulighed. Kemisk genvinding kan udføres på blandet plastaffald, og urenheder tåles i større omfang end ved mekanisk genvinding. I Danmark findes der ingen anlæg til kemisk genvinding af plast.

I Tyskland, USA og Frankrig er sådanne anlæg i drift i fuld skala. På disse anlæg nedbrydes polyamider, polyurethener og polyethylen-terephthalat bl.a. til monomerer. I Tyskland findes desuden et pyrolyseanlæg, hvori blandet plast – også PVC – omdannes til petrokemiske produkter. Pyrolyseanlæg er kapital- og omkostningsintensive og kræver meget store affaldsmængder for at være lønsomme.

Her beskrives fire forskellige principper for kemisk genvinding:

- Pyrolyse
- Hydrering
- Hydrolyse
- Reduktion af jernmalm

## Pyrolyse

Pyrolyse (krakning) er en proces, hvorved lange olefinmolekyler eller polymerer spaltes termokemisk, når de opvarmes til meget høje temperaturer (omkring 700 °C) i iltfri atmosfære. Carbon/carbon-bindinger og carbon/hydrogen-bindinger brydes under dannelse af hydrogen, carbon og mindre hydrocarbon-molekyler. De fleste plasttyper fremstilles på basis af olie og kan pyrolyseres til petrokemiske råvarer. Pyrolyseprodukterne er gas, væske og koks, som kan anvendes i den petrokemiske industri eller som brændsel. Eftersom plastaffald indeholder mest polyolefiner, bliver slutproduktet rigt på olefiner. Forurenede, blandede og legerede plastmaterialer kan også pyrolyseres; men rene fraktioner fordrer dels mindre energiforbrug og giver dels et bedre slutprodukt.

Pyrolyse af plast og gummi er dog noget kompliceret, da disse materialer er dårlige varmeledere, og nedbrydning af polymermolekylerne kræver en stor mængde energi.

De bedst egnede anlæg til pyrolyse af plast regnes for at være roterende kalkovne og "fluidised bed"-ovne. Selv hærdeplast kan genvindes ved denne proces.

Omkring 70 % af pyrolysegassen anvendes til opvarmning af pyrolyseovnen. Hvis man brænder pyrolysegassen, fås for hvert kilogram plast, der pyrolyseres, et produkt, der indeholder 33 MJ/kg ved PEHD og 19 MJ/kg ved blandet plast. Da brændværdien af polyethylen er ca. 43 MJ/kg, er det lidt omsonst at pyrolysere det, inden det brændes. Hvis pyrolyseprodukterne imidlertid forbrændes med energiudnyttelse, har det den fordel frem for at brænde plasten, at forbrændingsprodukterne er væsentligt mindre miljøbelastende. Der dannes til gengæld aromatiske forbindelser ved processen.

## Hydrering

Ved hydrering opvarmes plastaffaldet til 300-500 °C ved tryk på 10-30 MPa i en atmosfære med overskud af hydrogen. Ved hydrering dannes længere carbon/carbon-kæder; men der dannes ikke aromatiske forbindelser som ved pyrolyse. Hydreringsprodukter kan i lighed med pyrolyseprodukter anvendes i den petrokemiske industri; men hydreringsprodukterne er bedre, fordi de to-atomige stoffer som chlor (Cl<sub>2</sub>), oxygen (ilt, O<sub>2</sub>) og nitrogen (kvælstof, N<sub>2</sub>) samt svovl fortrinsvis fraspaltes som hydrogenforbindelser. Usorteret plastaffald – inklusive PVC – kan behandles ved hydrering. Plastaffaldet udnyttes omkring 90 %. Ligesom ved pyrolyseanlæg giver rene plastfraktioner generelt de bedste produkter. Hydre-rings-produktet fra plast fra husholdningsaffald har en sammensætning, der minder om sammensætningen af råolie.

Fælles for pyrolyse og hydrering er, at der kræves en del energi dels til at nedbryde plasten, dels til omdannelse af nedbrydningsprodukterne til nye produkter. Det, der gør disse behandlingsmetoder interessante, er, at de er egnede til behandling af blandet plastaffald. I enkelte tilfælde kan endda hærdeplast genvindes; de kan ellers kun anvendes som fyldstof eller forstærkningsmateriale i ny hærdeplast. Dertil kommer, at de gængse problemer vedrørende PVC, som skyldes chlorindholdet, ikke udgør noget problem ved de kemiske genvindingsmetoder, idet chlor i kombination med calciumoxid omdannes til saltsyre (hydrogenchlorid), der kan frasepareres under processen som et produkt, der kan anvendes i anden sammenhæng. Slutproduktet, der er hydrocarboner på væskeform, er dermed praktisk talt frit for chlor.

## Hydrolyse

Kondensationspolymerer er som bekendt hydrolysefølsomme stoffer, dvs. at de vil blive spaltet ved påvirkning af syrer eller baser, i hvert fald ved forhøjet temperatur. Hydrolyse er en reaktion med vand, som blot katalyseres af syre eller base. Polyesterne fremstilles af glykoler og dibasiske syrer (fx PET af ethylenglykol og terephthalsyre) og polyamiderne af diaminer og dibasiske syrer (fx PA66 af hexamethyldiamin og adipinsyre). Hydrolytisk nedbrydning er ikke blot et problem ved anvendelsen af disse materialer, og når de skal genforarbejdes, men giver en mulighed for at genvinde basisråvarerne. Ved kontrolleret hydrolytisk nedbrydning dannes monomerer og oligomerer, som kan genpolymeriseres til ny kondensationspolymerer af ønsket kvalitet. I anlæg, som kan klare en reversibel reaktion med glykoler (glykolyse) i stedet for med vand, kan der produceres aromatiske polyoler, som kan behandles videre med diisocyanater til fremstilling af polyurethaner (PUR) eller med umættede dibasiske syrer til fremstilling af umættede polyestere.

### Eksempel

PET-film (røntgenfilm, professionelle fotografiske film) genvindes både for at opsamle sølv, men også PET-materialet ved hydrolyseprocessen. Af reaktionsprodukterne fremstilles ny PET-film.

## Reduktion af jernmalm

I Tyskland bruges en del blandet plastaffald som reduktionsmiddel i stålværkerne, og det er sandsynligt,

at denne anvendelse vil stige i fremtiden. Processen foregår ved, at usorteret, granuleret plast sprøjtes ind i en 2.000 °C varm højovn. Plasten forgasses øjeblikkeligt, og hydrocarbonerne fra plasten går i forbindelse med oxygenen i jernmalmen, som derved reduceres, dvs. at oxygenen skilles fra. En tredjedel af den mængde olie, der ellers skulle anvendes til jernproduktionen (100 kg pr. tons jernmalm), kan erstattes af granuleret plastaffald. Plastens udnyttelsesgrad er 80 %; 50 % bruges i reduktionsprocessen, og 30 % til opvarmning.

## Forbrænding og genvinding til energi

Forbrænding med udnyttelse af energien til fremstilling af elkraft og fjern-varme til opvarmning er en værdifuld form for genvinding. Desuden anses forbrænding for at være en af de bedste løsninger på affaldsproblemet, når det ikke er økonomisk lønsomt at recirkulere. Foruden energigevinsten sker der ved forbrænding en reduktion af affaldsmængderne, som ellers skulle gå direkte til deponering med 90 %. Energiindholdet (brændværdien) af råaffald er øget i de seneste årtier som følge af, at andelen af papir og plast er øget. Et kilogram råaffald giver ved forbrænding 11 MJ energi, hvilket medfører, at affaldsforbrænding af det producerede, kommunale affald i Storbritannien svarer til mere end 6 millioner tons højværdigt kul. Dog er forbrænding forbundet med høje kapital- og drifts-omkostninger, især når begrænsninger i emissioner og udslip bliver mere og mere vigtige.

Uden at gå i detaljer kan man konstatere, at det energimæssigt er lige så godt at genvinde plasten som materiale som at forbrænde den under udnyttelse af forbrændingsvarmen. Det er altså andre argumenter, der vil være afgørende for valg af genvindingsprincip, bl.a. politiske.