

POLIMERY

TWORZYWA WIELKOCZĄSTECZKOWE

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

ANDRZEJ K. BŁĘDZKI, WIESŁAWA NOWACZEK*)

Instytut Techniki Materiałowej Uniwersytetu Kassel
Mönchebergstraße 3, 34-109 Kassel, Niemcy

Poli(chlorek winylu) — materiał niezbędny także w przyszłości, czy stanowiący potencjalne zagrożenie dla środowiska?

IS POLY(VINYL CHLORIDE) A MATERIAL INDISPENSABLE ALSO IN THE FUTURE OR IS IT A POTENTIAL THREAT TO ENVIRONMENT?

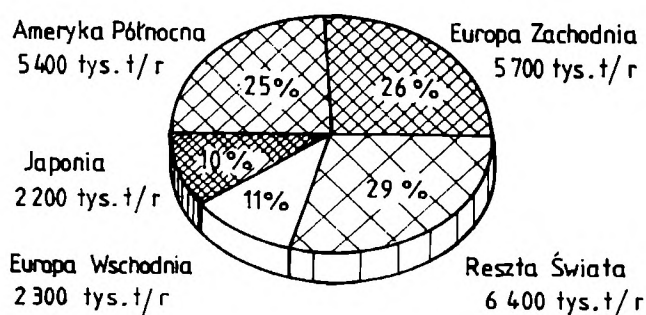
Summary — Basing on the results of recent studies concerning mainly the situation in the Federal Republic of Germany, the ecological hazards connected with the processes of PVC manufacturing and processing as well as with the utilization, disposal or recycling of PVC scrap and waste materials are analyzed. The development of new processing aids (stabilizers, plasticizers, pigments) for PVC and the initiatives of the PVC manufacturers and processing companies in the field of the assortment recycling of PVC waste materials as well as administrative and legislative means limiting the permitted levels of emission of noxious substances in the atmosphere were presented. Much attention was paid to the actual state of investigations concerning the emission of dioxins in the processes of PVC waste combustion.

ZNACZENIE POLI(CHLORKU WINYLU) W GOSPODARCE

Poli(chlorek winylu) (PVC) — jedno z najstarszych tworzyw termoplastycznych pod względem powszechności stosowania — zajmuje ciągle jedno z czołowych miejsc (tuż za polietylenem i polipropylenem) w rankingu standardowych termoplastów. Po raz pierwszy zsyntetyzował go w 1835 r. francuski inżynier Henri Victor Regnault, jednak sposób otrzymywania PVC na podstawie acetylenu i kwasu solnego został opatentowany dopiero w 1912 r. przez chemika z frankfurckiej firmy „Griesheimer Elektron” (obecnie „Hoechst”) — Fritza Klatte [1]. Starania Klatte o uruchomienie produkcji PVC zaowocowały w 1937 r., kiedy to po raz pierwszy rozpoczęto wytwarzanie tego polimeru w skali przemysłowej.

W 1991 r., czyli po ponad półwieczu od tego czasu, światowa zdolność produkcyjna PVC wynosiła już 22 mln ton (rys. 1).

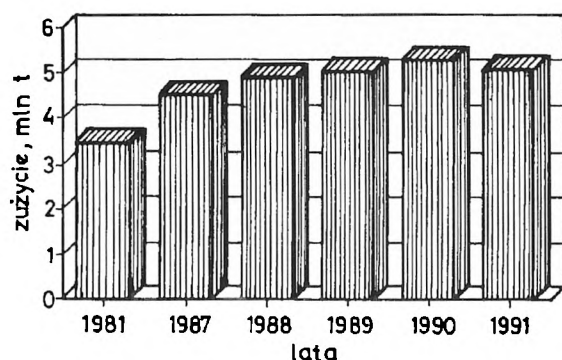
W związku z dobrą koniunkturą gospodarczą w latach 1981—1991 zużycie PVC w Europie Zachodniej



Rys. 1. Zdolność produkcyjna PVC na świecie w rozbiciu na regiony (stan na 1991 r.) [2]

*) Stypendystka Instytutu Polimerów Politechniki Szczecińskiej (70-322 Szczecin, ul. Pułaskiego 10) w ramach programu „Tempus”, projekt JEP 0644.

miało stałą tendencję wzrostową i w 1990 r. osiągnęło wartość maksymalną 5,3 mln ton (rys. 2). Średnie zużycie PVC na jedną osobę w rozbiu na poszczególne kraje Europy Zachodniej przedstawia tabela 1. Jak widać, przodujące miejsce zajmują Niemcy.



Rys. 2. Globalne zużycie PVC w Europie Zachodniej w latach 1981—1991 (od 1990 r. — wraz z nowymi landami niemieckimi) [2]

Tabela 1. ZESTAWIENIE ŚREDNIEGO ZUŻYCIA PVC ORAZ UDZIAŁÓW PROCENTOWYCH W CAŁKOWITYM ZUŻYCIU TWORZYWA NA JEDNĄ OSOBĘ W LATACH 1988 I 1991 W GŁÓWNYCH KRAJACH EUROPY ZACHODNIEJ [2]

Kraj	Zużycie na 1 osobę, kg		Udział w zużyciu całkowitym, %	
	1988 r.	1991 r.	1988 r.	1991 r.
Niemcy	20,5	17,7	25	27
Francja	15,1	15,6	17	17
Włochy	14,7	15,2	17	17
Anglia	10,7	9,8	12	11
Hiszpania	8,4	9,5	7	7
Holandia	15,9	15,3	5	4
Belgia	18,7	18,2	4	3
Szwecja	14,0	11,1	6	5

PVC dzięki swoim właściwościom i niskiej cenie znalazł szerokie i różnorodne zastosowanie w wielu dziedzinach naszego życia i wyeliminowanie go jest dzisiaj prawie niewyobrażalne. Takie właściwości, jak przezroczystość, lekkość, nieprzepuszczalność gazów i zapachów oraz odporność na oleje, tłuszcze i kwasy spowodowały powszechne wprowadzenie go do przemysłu opakowaniowego, zwłaszcza jako opakowania środków czystości. Natomiast mały ciężar właściwy, dobre właściwości mechaniczne i elektryczne, dobra przetwarzalność, odporność na korozję i ekstremalne warunki atmosferyczne, stabilność w trakcie użytkowania oraz właściwość samogaśnięcia po odsunięciu płomienia pozwoliły na zastosowanie twardego PVC do wytwarzania elementów o długim czasie życia dla budownictwa lub motoryzacji (profile okienne, rury i kształtki profilowe do instalacji wodno-kanalizacyjnych, rolety, przewody kanałowe do kabli, rynny dachowe, meble biurowe i

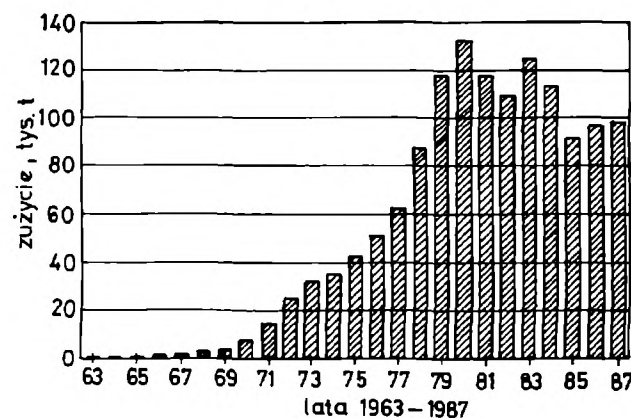
ogrodowe, części samochodowe). Ponadto jest on w szerokim zakresie stosowany do wyrobu kart czekowych, płyt gramofonowych, dyskierek i in.

Plastyfikowany PVC używa się powszechnie na wykładziny podłogowe, izolacje kablowe, folie, węże itp. Obojętność biologiczna PVC pozwala na zastosowanie go w technice medycznej (węże do płynów infuzyjnych, cewniki, pojemniki na krew, rękawiczki jednorazowego użytku). Podział całkowitego zużycia PVC w zależności od zastosowania przedstawia tabela 2.

Tabela 2. PROCENTOWE ZUŻYCIE PVC DO RÓŻNYCH ZASTOSOWAŃ W EUROPIE ZACHODNIEJ W LATACH 1988 I 1991 [2]

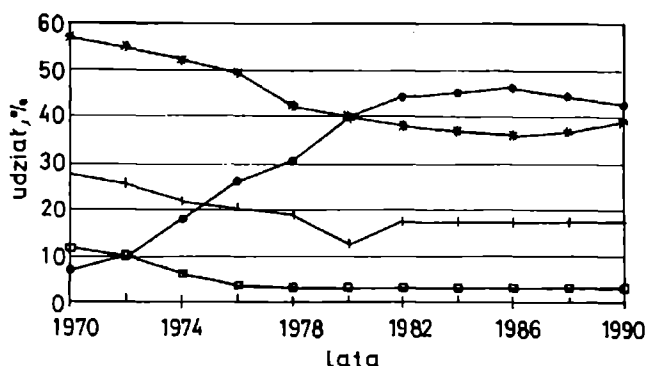
Zastosowanie	Udział, %	
	1988 r.	1991 r.
PVC — twarde		
Rury i armatura	27,5	28,0
Profile	15,0	16,5
Folia i płyty	11,5	11,0
Wyroby dmuchane	8,5	8,0
Płyty gramofonowe	0,8	0,4
Inne	1,7	2,1
PVC — plastyfikowany		
Folia i płyty	8,0	7,5
Sztuczna skóra, powłoki	4,0	4,0
Wykładziny podłogowe	5,5	5,0
Rury i profile	3,5	4,0
Izolacje kabli	8,5	8,5
Inne	5,5	5,0

Dwa ostatnie dziesięciolecia cechował stały wzrost udziału wyrobów produkowanych z twardego PVC w stosunku do wyrobów plastyfikowanych [2]. Tak więc, w 1970 r. stanowiły one ok. 50% ogółu wyrobów, w 1988 r. już 65% a w 1991 r. — nastąpił dalszy wzrost do 66%. Jak widać w tabeli 2, dominuje produkcja rur i kształtek profilowych oraz wyraźnie zwiększył się udział profili okiennych. Tendencję wykorzystania PVC do wytwarzania tych

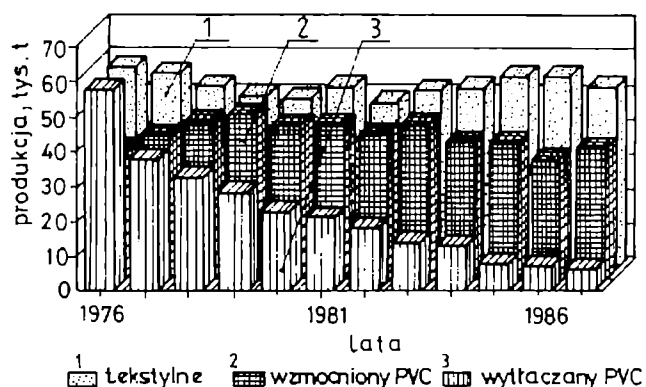


Rys. 3. Zużycie PVC do produkcji profili okiennych w Niemczech w latach 1963—1987 [3]

ostatnich w latach 1963—1987 w Niemczech ilustruje rys. 3 [3]. Ramy okienne z PVC są już obecnie stosowane prawie tak samo często jak ramy z drewna. Procentowy udział profili okiennych z PVC w porównaniu z ramami wytwarzanymi z innych materiałów w Niemczech w latach 1970—1990 ilustruje rys. 4.



Rys. 4. Procentowy udział ram okiennych z różnych materiałów stosowanych w Niemczech w latach 1970—1990: • — PVC, * — drewno, + — aluminium, □ — inne (np. PUR) [4]



Rys. 5. Rozwój produkcji wykładzin podłogowych w Niemczech w latach 1976—1987: 1 — wykładziny tekstylne, 2 — wzmocniony PVC, 3 — wytłaczany PVC [4]

Również rynek wykładzin podłogowych w Niemczech jest zdominowany przez wykładziny z PVC. Ich tendencje rozwojowe w latach 1976—1987 przedstawia rys. 5.

Poli(chlorek winylu), mimo swoich niezaprzeczalnych zalet i związanej z nimi powszechności użytkowania, podlega ostrej krytyce organizacji ekologicznych zmierzających do zminimalizowania w naszym życiu udziału produktów tzw. chemii chloru, której PVC jest ważnym ogniwem. Obiektywna ocena uciążliwości PVC dla środowiska jest możliwa dopiero po pozabawionym emocji przeanalizowaniu jego ekobilansu (tzn. rzeczywistych kosztów ekologicznych na każdym etapie życia tego tworzywa) oraz racjonalnym oszacowaniu zysków ekonomicznych bądź strat wynikających ze stosowania go bądź też rezygnacji z niego na rzecz tradycyjnych materiałów (np. drewno, metal, szkło, papier) lub zastąpienia go innymi tworzywami.

GLÓWNE ZAGROŻENIA DLA ŚRODOWISKA WYNIKAJĄCE Z PROCESU OTRZYMYWANIA PVC

Emisja chloru

Podstawowymi surowcami do produkcji PVC są chlor i etylen. Chlor otrzymuje się najczęściej na drodze elektrolizy NaCl, której głównym celem początkowo było tylko otrzymywanie ługu sodowego (stosowanego do produkcji szkła, mydeł, detergentów, papieru i in.). Powstający w wyniku elektrolizy chlor jeszcze w latach trzydziestych był traktowany jako produkt odpadowy, dla którego przemysł chemiczny intensywnie poszukiwał możliwości zbytu. Dopiero w produkcji PVC chlor znalazł jeden z ważniejszych kierunków zagospodarowania (czysty PVC zawiera 56,77% chloru) [3, 5]. W 1987 r. w Niemczech wytworzono 1320 tys. ton PVC, co odpowiada wykorzystaniu 749 tys. ton chloru. Wobec rocznej produkcji wynoszącej około 3500 tys. ton chloru, do produkcji samego tylko PVC zużyto więc niemal czwartą część tej ilości [3].

W miarę postępującego rozwoju badań, pojawiły się dalsze możliwości zagospodarowania chloru do wytwarzania szerokiej palety rozpuszczalników chloroorganicznych, środków ochrony roślin, środków do konserwacji drewna i in., które podobnie jak PVC zapewniły sobie stałe miejsce w gospodarce. Wg obowiązującego w Niemczech od 1986 r. przepisu do ustawy o ochronie powietrza przed emisją substancji szkodliwych, tzw. TA-Luft'86 (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft — Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz) stężenie chloru w gazach odlotowych z instalacji do wytwarzania PVC nie może przekroczyć 50 g/h lub 5 mg/m³ [3, 5].

Specjalne uregulowania dotyczą natomiast instalacji do otrzymywania chloru, gdzie jego stężenie w gazach odlotowych nie może przekraczać 1 mg/m³. Emisja chloru może w zasadzie zachodzić tylko podczas jego otrzymywania i nie powinna wynosić więcej niż 0,1 g/tonę wyprodukowanego chloru. Inne źródła emisji chloru nie są dopuszczalne, gdyż wynikałyby one jedynie z nieszczelności instalacji podczas jego magazynowania lub przeładunku.

Emisja chlorku winylu

W wyniku chlorowania lub oksychlorowania etylenu otrzymuje się monomer wyjściowy do produkcji PVC — chlorek winylu (VC). Produktem przejściowym jest 1,2-dichloroetan. Ponad 90% produkowanego w świecie VC otrzymuje się z dichloroetanu, metoda acetylenowa jest już bowiem przestarzała i rzadko stosowana. VC nie budził początkowo specjalnych obaw, bowiem badania wykazały, że jest to substancja mało toksyczna, powodująca nawet w warunkach dużych stężeń jedynie działanie narkotyczne. Dziś jest już faktem bezspornym, że chlorek winylu powoduje ostre i przewlekłe zatrucia, których następstwem są poważne zmiany morfologiczne

ne i zaburzenia funkcji wątroby prowadzące do rozwoju procesów nowotworowych. Konsekwencją odkrycia właściwości mutagennych i rakotwórczych VC było rygorystyczne zaostrzenie dopuszczalnych stężeń w powietrzu środowiska pracy. Jeszcze w 1974 r. emisja podczas produkcji VC wynosiła 0,5 kg/t produktu, wydanie zmniejszono ją dopiero w 1976 r. Ewolucję dopuszczalnych wartości stężeń chlorku winylu w latach 1966—1988 przedstawia tabela 3. Obecnie chlorek winylu pod względem szkodliwości jest zakwalifikowany wg TA-Luft'86 do grupy związków rakotwórczych i jego emisja w trakcie otrzymywania PVC nie powinna być większa niż 25 g/h lub 5 mg/m³.

Tabela 3. ZMIANY DOPUSZCZALNYCH WARTOŚCI STĘŻEŃ CHLORKU WINYLU W MIEJSCU PRACY OD 1966 DO 1988 r. [6]

Rok	Wartość dopuszczalna mg/m ³	Stężenia rzeczywiste mg/m ³
1955	-	>1000
1960	-	400—500
1966	500	200—500
1971	100	100—300
1974	50	50—60
1975	20	10—15
1976	10	5—6
1977	5	1—2
1982	3	< 1
1985	3	< 1
1988	3	< 1

Instalacje do otrzymywania VC podlegają odrębnym uregulowaniom; w starych dopuszcza się emisję VC do 3 ppm lub 8 mg/m³, natomiast w nowych — do 2 ppm lub 5 mg/m³. W 1987 r. w Niemczech wyemitowano 20—30 ton chlorku winylu, co w przeliczeniu na 1 tonę produktu wynosiło 20 g. VC ulega w powietrzu rozkładowi w wyniku reakcji z rodnikami ·OH; czas połowicznego rozkładu VC wynosi 2,4 doby.

Podczas otrzymywania VC, zwłaszcza metodą oksychlorowania, powstają ubocznie także inne związki chloroorganiczne, jak np. dwuchlorowany etan lub etylen; w wyniku dochlorowania przeprowadza się je w rozpuszczalniki chloroorganiczne (trichloroetylen, tetrachloroetylen) [5]. Emisja 1,2-dichloroetanu wg TA-Luft'86 nie może przekroczyć 0,5 kg/h lub 20 mg/m³. 1,2-Dichloroetan rozkłada się jednak wolniej niż VC: czas jego połowicznego zaniku w powietrzu wynosi 3—4 miesiące [3].

PVC otrzymuje się metodą polimeryzacji VC. Właściwości i kierunki wykorzystania polimeru zależą od rodzaju zastosowanej metody polimeryzacji (suspensyjna, emulsyjna lub w masie). W Europie Zachodniej dominuje polimeryzacja suspensyjna VC (74%), w znacznie mniejszym stopniu stosuje się polimeryzację emulsyjną (13%), a tylko niewielką część PVC otrzymuje się na drodze polimeryzacji w masie lub kopolimeryzacji. Pro-

cesy te przebiegają w aparaturze hermetycznej, dlatego też emisja VC podczas produkcji PVC jest znikoma, a zasadniczym źródłem tej emisji jest ostatni etap wytwarzania — suszenie i demonomeryzacja polimeru za pomocą silnego strumienia powietrza.

Ilość nie przereagowanego VC w PVC zależy od metody polimeryzacji. Największe zawartości monomeru pozostają w PVC otrzymywanym w emulsji, najmniejsze zaś w polimerze otrzymywanym w wyniku polimeryzacji w masie.

Dopuszczalne zawartości resztkowego monomeru w PVC w zależności od metody polimeryzacji wg TA-Luft'86 są następujące [5]:

- polimeryzacja PVC w masie — 10 mg VC/kg PVC,
- homopolimeryzacja suspensyjna — 0,10 g VC/kg PVC,
- kopolimeryzacja suspensyjna — 0,40 g VC/kg PVC,
- polimeryzacja mikrosuspensyjna i emulsyjna — 1,5 g VC/kg PVC.

W 1988 r. w Niemczech podczas polimeryzacji i demonomeryzacji PVC zostało wyemitowane ok. 300 ton VC, co w przeliczeniu na 1 tonę PVC wynosi ok. 200 g. VC wydzielający się podczas polimeryzacji lub demonomeryzacji jest wychwytywany i kierowany do ponownego wykorzystania. Gazy odlotowe zawierające już niewielką ilość VC są spalane.

Obecny stan techniki oraz duża konkurencja sprawia, że PVC, który otrzymują przetwórcy zawiera jeszcze mniejsze od dopuszczalnych zawartości resztkowego monomeru. Tak więc, suspensyjny PVC zawiera 2 ppm VC, emulsyjny — 5 ppm, blokowy — 2 ppm.

Podczas polimeryzacji emulsyjnej i suspensyjnej powstają również ścieki zanieczyszczone chlorkiem winylu, ale po przeprowadzeniu ich przez system oczyszczania zostają go pozbawione. VC, którego obecność stwierdzono w wodzie gruntowej, jest produktem rozkładu chlorowęgłowodorów i nie pochodzi z produkcji PVC.

PRZETWÓRSTWO PVC A ŚRODOWISKO

PVC nie jest przetwarzany w postaci czystego polimeru, lecz w zależności od kierunku zastosowania zawiera odpowiednie dodatki. Są to stabilizatory zapobiegające jego rozkładowi pod wpływem światła lub ciepła, plastyfikatory umożliwiające przetwórstwo termoplastyczne i nadające właściwości nieosiągalne na innej drodze, ponadto napęniacze, pigmenty, środki zmniejszające palność lub nadające właściwości antystatyczne, środki spieniające lub wreszcie inne polimery pozwalające na uzyskanie właściwości specjalnych. Plastyfikowany PVC może zawierać 30—60% zmiekczacza, tak więc w ekstremalnym wypadku w wyrobie końcowym może występować zaledwie 30% czystego polimeru. Rozpatrując zatem oddziaływanie PVC na środowisko należy wziąć pod uwagę wszystkie składniki przetwarzanej kompozycji.

Stabilizatory

Jako stabilizatory PVC stosuje się związki ołowiu (siarczany, ftalany, fumarany), układy związków baru i kadmu, baru i cynku, wapnia i cynku (stearyniany), związki cynoorganiczne oraz układy zawierające kostabilizatory organiczne, jak np. epoksydy. Stabilizatory te wiążą chlorowodor uwalniany z PVC w wyniku jego rozkładu pod wpływem wysokiej temperatury lub światła, tworząc odpowiednie chlorki. Ich wpływ na środowisko może być różny. Np. organiczne związki cyny (nie zawierające siarki), które zastosowano do stabilizacji PVC przeznaczonego do produkcji rur na wodę, ulegały częściowemu wymywaniu. W ściekach oczyszczalni komunalnej stwierdzono bowiem obecność 9 ng/l związków monobutylocyny i 8 ng/l dibutylocyny [7].

Każdy z wymienionych układów stabilizujących jest stosowany do wyrobów o określonym przeznaczeniu. Do wyrobów z twardego PVC o wieloletniej odporności na światło i warunki atmosferyczne (profile okienne, płyty) stosuje się wciąż jeszcze układy związków baru i kadmu lub ich kompozycje z ołowiem. Trwająca od wielu lat dyskusja nad toksycznością związków kadmu wymusiła rozwój nowych stabilizatorów alternatywnych w stosunku do klasycznych. Obecnie układ barowo-kadmowy jest z powodzeniem zastępowany przez stabilizator wapniowo-cynkowy, który coraz powszechniej zaczyna być stosowany do wyrobów z twardego PVC oraz do zastosowań specjalnych (opakowania medyczne) [8, 9]. Stabilizatory kadmowe są więc sukcesywnie eliminowane z użycia (w latach 1979—1989 zużycie kadmu w Niemczech ograniczono z 522 ton do 150 ton rocznie) [1].

Jednak część przetwórców preferuje zastępowanie stabilizatorów kadmowych tańszymi ołowiomymi, co umożliwia im jeszcze dopuszczenie wyrobów do stosowania przez Federalny Urząd Zdrowia. Natomiast rozwój układów stabilizacyjnych do PVC zmierza w kie-

ropność na wysoką temperaturę. Związki ołowiu pozwalają na uzyskanie różnorodnych właściwości, nie nadają się jednak do wyrobów białych i przezroczystych [10]. Stabilizatory ołowiove są również stosowane w mieszkankach PVC do produkcji rur na wodę pitną, ale zawartość ich, zgodnie z zaleceniami Federalnego Urzędu Zdrowia nie może przekraczać 2% wag. [11].

Do wyrobów białych i przezroczystych stosuje się stabilizatory cynoorganiczne zawierające siarkę. Jednak podczas przetwórstwa w wysokiej temperaturze mieszanek zawierających takie stabilizatory może następować emisja powstających w wyniku rozkładu merkaptanów lub disulfidów [3]. Na rynku są już oferowane specjalne typy tych stabilizatorów ze zredukowanym odorem, które dopuszcza się nawet do wyrobu opakowań na środki spożywcze [9].

Półsztywne płyty z PVC i folia zawierająca do 20% wag. plastifikatora (np. do mebli, jako imitacja drewna, do laminowania, na naklejki) oraz wykładziny podłogowe są stabilizowane układem związków baru i cynku; tu nie przewiduje się jeszcze zmian.

Plastyfikatory

Niezwykle ważnym składnikiem wyrobów z PVC są plastyfikatory; z ich dodatkiem przetwarza się 1/3 część produkowanego PVC. Stosuje się głównie takie związki, jak estry kwasu ftalowego, np. dibutyłowy, di(2-etyloheksyloxy) i in. oraz estry alifatyczne kwasów dikarboksyloxy, np. adypinowego, sebacynowego i in. Największe znaczenie mają estry kwasu ftalowego stosowane zarówno do PVC, jak i do kopolimerów VC. Choć są to substancje o niewielkiej lotności, to podczas przetwórstwa w wysokiej temperaturze należy liczyć się z możliwością ich emisji. Dlatego też instrukcja TA-Luft'86 ogranicza dopuszczalną wartość emisji; np. stężenie ftalanu di(2-etyloheksyloxy) w gazach odlotowych nie może być większe niż 0,10 g/m³ lub 2 kg/h [3].

Wpływ długotrwałego oddziaływania ftalanów na ludzi i środowisko nie jest jeszcze jednoznacznie określony. Mimo że związki te uważa się na ogół za nie stwarzające zagrożeń dla ludzi i środowiska, stwierdzono jednak, na przykład stosunkowo dużą ekotoksyczność ftalanu dibutyloxy [12]. Na pytanie o ekotoksyczność plastifikatora o największym obecnie znaczeniu — ftalanu di(2-etyloheksyloxy) — również nie ma jeszcze jednoznacznej odpowiedzi. Niektóre z badań wykazują słabo mutagenne działanie obydwu tych ftalanów [12, 13], wyniki innych z kolei takiego oddziaływania ftalanu di(2-etyloheksyloxy) nie potwierdzają [14, 15].

Niemiecki Urząd d/s Środowiska szacuje roczną emisję tego plastifikatora na ok. 1600 ton, z czego 50% wydostaje się w powietrze podczas przetwórstwa. Natomiast przeciwne stanowisko zajmuje grupa doradców przy Niemieckim Towarzystwie Chemicznym, która uważa, że istotniejszym źródłem emisji ftalanu di(2-etyloheksyloxy) są wyroby gotowe, a nie procesy przetwórcze [16].

T a b e l a 4. UKŁADY STABILIZACYJNE DO RAM OKIENNYCH Z PVC STOSOWANE OBECNIE I PROGNOZA NA PRZYSZŁOŚĆ [4]

Rok	Ba—Cd—Pb	Pb	Ca—Zn
1988	80%	20%	-
1990/91	ok. 50%	ok. 50%	-
1992/93	< 10%	< 80%	ok. 10%
Lata przyszłe	-	spadek	wzrost

runku odejścia zarówno od kadmu, jak i od ołowiu, obydwie bowiem te pierwiastki ze względu na dużą toksyczność i trwałość są dla środowiska wyjątkowo uciążliwe. Systemy stabilizacyjne stosowane obecnie do profili okiennych z PVC i prognozę na lata następne przedstawia tabela 4.

Stabilizacja solami ołowiu jest jeszcze powszechnie uznawana za najlepszą do mieszanek PVC na izolacje kabli, gdyż zapewnia ona wymagane właściwości elektryczne i

Pigmenty

PVC przetwarzany w temp. 180°C nie wymaga stosowania pigmentów o szczególnie dużej odporności termicznej do barwienia kompozycji. Poza barwnikami organicznymi stosuje się również pigmenty nieorganiczne, takie jak żółcień chromowa, czerwień molibdenowa, błękit ultramarynowy, biel tytanowa i in. Ze względu na toksyczność kadmu, nie stosuje się już dzisiaj pigmentów kadmowych.

Inne składniki

Pozostałymi składnikami dodawanymi do przetwarzanych mieszanek PVC są środki smarujące (stearynia, wapnia lub cynku, воск parafinowy i in.), środki zmniejszające palność (wodorotlenek glinu lub magnezu, związki fosforoorganiczne) oraz napelniacze mineralne (kreda, kaolin, talk, tlenek magnezu). Zaniechano już całkowicie stosowania związków bromoorganicznych, które były dodawane zwłaszcza w celu uniepalniania mieszanek PVC przeznaczonych na osłonki kabli elektrycznych [6]. Wymienione tu dodatki nie stwarzają zagrożenia dla środowiska i, poza wyjątkami, nie budzą zastrzeżeń ekologów.

Podczas termoplastycznego formowania wyrobów z PVC należy się liczyć zatem głównie z emisją nie związanego chemicznie chlorku winylu oraz nieznaczną emisją ftalanów. Ilość wydzielanego plastifikatora w wypadku stosowania ftalanu di(2-etyloheksylu) wynosi 4–8% wag. Gazy odlotowe mogą zawierać jednak również inne składniki i produkty rozkładu, jak np. alkilobenzeny, estry kwasów tłuszczowych, alkohole tłuszczowe, kwas masłowy, kwas tiowęglowy, aldehydy (akroleina, formaldehyd). Gazy odlotowe uwalnia się od tych związków poprzez zastosowanie filtrów, kondensację lub oczyszczanie termiczne [17]. Podczas mieszania PVC na gorąco ze stabilizatorami, pigmentami i napelniaczami do wyrobów z twardego PVC, lub z plastifikatorem do wyrobów z miękkiego PVC, polimer pozbywa się niemal 90% nie związanego chemicznie VC i jego zawartość w gotowych wyrobach spada do wartości <1 ppm (tabela 5). Monomeryczny VC wydobywa się znacznie szybciej z proszkowego PVC o dużej powierzchni właściwej (emulsyjny o małej średnicy ziarna lub blo-

kowy o dużej porowatości) oraz z mieszanek plastyfikowanych niż z innych kompozycji.

Podczas przetworstwa PVC, w wyniku niekontrolowanego rozkładu polimeru, może w wyjątkowych wypadkach występować emisja HCl. Sytuacja taka może się zdarzyć jedynie podczas zakłóceń w eksploatacji urządzeń.

POTENCJALNE ZAGROŻENIE DLA OTOCZENIA WYNIKAJĄCE Z UŻYTKOWANIA WYROBÓW Z PVC

Ryzyko dla zdrowia ludzi wynikające ze stosowanego PVC zawierającego stosunkowo duże ilości resztkowego monomeru zostało zażegnane już dawno poprzez rygorystyczne zaostreżenie wymagań dotyczących dopuszczalnych stężeń VC w polimerze. Obecnie, jak już wspominaliśmy, wyroby z PVC zawierają < 1 ppm nie związanego chemicznie monomeru. Natomiast w ostatnich latach problem szkodliwości wyrobów z PVC jest znów powszechnie dyskutowany z powodu potencjalnego zagrożenia związanego z zawartością w części z nich dużej ilości plastifikatorów, zwłaszcza ftalanów dibutyli i di(2-etyloheksylu). Związki te są trudno lotne, praktycznie biorąc nierozpuszczalne w wodzie i w normalnych warunkach nie wydostają się z tworzywa. Jednakże wyroby z PVC z biegiem czasu tracą niewielkie ich ilości, zwłaszcza w wyniku przegrzania lub oddziaływania rozpuszczalnikami organicznymi bądź środkami czyszczącymi, a także w razie kontaktu z zawierającymi tłuszcz środkami spożywczymi [5]. Badania przeprowadzone w Niemczech wykazały obecność ftalanów w powietrzu w ilości 1–10 ng/m³, natomiast w wodzie od 2–130 ng/l. Całkowite ilości ftalanów oznaczone w naturalnych środowiskach wodnych Niemiec wynosiły [13]:

woda powierzchniowa	85 µg/g
woda gruntowa	2,4–4,1 µg/g
woda do picia	0,1–1,4 µg/g
woda morska	0,47 µg/g

Również w wodach przybrzeżnych USA stwierdzono 70–130 ng/l ftalanów. Typowe ich stężenie w powietrzu USA wynosi 1–10 ng/m³ [7]. Następstwa tej obecności ftalanów w środowisku nie są możliwe do przewidzenia. Wobec tak niewielkich stężeń są one według większości autorów w zasadzie toksykologicznie nieszkodliwe. Następstwem większych stężeń w powietrzu u ludzi są zawroty głowy i napady kaszlu. W wyniku długotrwałego oddziaływania znacznych stężeń ftalanu di(2-etyloheksylu) na zwierzęta doświadczone nastąpił wzrost guzów wątroby, ale rakotwórcze działanie tego związku ciągle jest jeszcze dyskusyjne [5].

Ftalanu cechuje mała prężność par, a ich ulatnianie się z matrycy polimerowej zależy od struktury reszty alkilowej estru. W tabeli 6 przedstawiono wyniki badań lotności względnej niektórych ftalanów uwalnianych z folii PVC grubości 1 mm poddawanej jednodobowej klimatyzacji w temp. 87°C; badaniom tym poddano liczne ftalany [18].

Tabela 5. ZMIANY ZAWARTOŚCI RESZTKOWEGO CHLORKU WINYLU W PVC OD CHWILI JEGO WYPRODUKOWANIA DO WYTWORZENIA GOTOWEGO WYROBU [17]

Postać PVC	Zawartość VC, ppm		
	1974 r.	od 1977 r.	1994 r.
Proszek	1000	100	< 1 ppm suspensyjny ~ 5 ppm emulsyjny
Granulat	100	10	< 1 ppm
Wyrób gotowy	10–100	1	~ 0,1 ppm

* W latach 90. w warunkach polskich zawartość resztkowego chlorku winylu w proszku PCV kształtuje się na poziomie poniżej 3 ppm (zwykle < 1 ppm), a w granulatach i wyrobach z PCV poniżej 1 ppm (zwykle < 0,5 ppm).

T a b e l a 6. LOTNOŚĆ WZGLĘDNA KILKU WYBRANYCH FTALANÓW Z PLASTYFIKOWANEJ NIMI FOLII PVC GRUBOŚCI 1 mm (1 doba, 87°C, węgiel aktywny) [18]

Ftalan	Lotność, %
dibutyłu	44,0
diamyłu	27,1
di(izo-heksyłu)	14,8
dioktyłu	2,2
di(izo-oktyłu)	4,3
di(2-etyloheksyłu)	4,5
dinonyłu	5,0
di(izo-decyłu)	1,8

Jak widać, największą lotnością względną z badanej grupy związków cechuje się ftalan dibutyłu. Lotność względną rozgałęzionego ftalanu di(2-etyloheksyłu) wynosząca 4,5% jest dwukrotnie większa niż ftalanu dioktyłu o prostym łańcuchu alkilowym (2,2%).

Fakt, że zawartość plastyfikatorów zmniejsza się w trakcie użytkowania wyrobów z PVC nie jest nowy i znany był już w latach pięćdziesiątych. Celem prowadzonych wówczas badań było zapobieżenie pogarszaniu się parametrów użytkowych wyrobów z PVC; nie miały one jeszcze żadnego związku z wpływem uwalnianych plastyfikatorów na środowisko. Ekotoksykologiczne znaczenie tej grupy związków dostrzeżono dopiero wtedy, gdy w otoczeniu człowieka stwierdzono obecność ftalanów. Przeprowadzone badania [19] wykazały, że ftalany nie tylko są wszechobecne w środowisku, ale występują także np. w większości technicznego wyposażenia laboratorium, a nawet w tzw. ślepej próbie. Przykłady zawartości ftalanów oznaczone w różnych materiałach laboratoryjnych przedstawia tabela 7.

T a b e l a 7. ZAWARTOŚĆ FTALANÓW OZNACZONA W RÓŻNYCH MATERIAŁACH Z LABORATORIUM [19]

Materiał	Ftalan di(2-etyloheksyłu)	Ftalan dibutyłu
Waż elicon	67% wag.	-
Waż z PVC	11,6% wag., 16,7% wag.	23,3% wag., 10,4% wag.
Waż gumowy	0,3% wag.	-
Waż z PE	0,8 µg/g	-
Korek	6,0 µg/g	-
Papier chromatograficzny	2,3 µg/g	-
Folia aluminiowa	0,3—4,9 µg/g	-
Kwas krzemowy	1000 ng/g; 2000 ng/g	200 ng/g; 600 ng/g
Tlenek glinu	45 ng/g	42 ng/g
Chlorek sodu	1,5—110 ng/g	-
Woda wodociągowa	1,5 ng/g; 3,8 ng/g	1,2 ng/g

Jednym z ważniejszych wyrobów z plastyfikowanego PVC o długim czasie użytkowania (a więc i oddziaływania na otoczenie) są wykładziny podłogowe. Nie jest jeszcze dostatecznie zbadane, czy są one przyczyną obciążenia powietrza w pomieszczeniach zamkniętych i jak znaczna może być emisja plastyfikatorów. Wg [20]

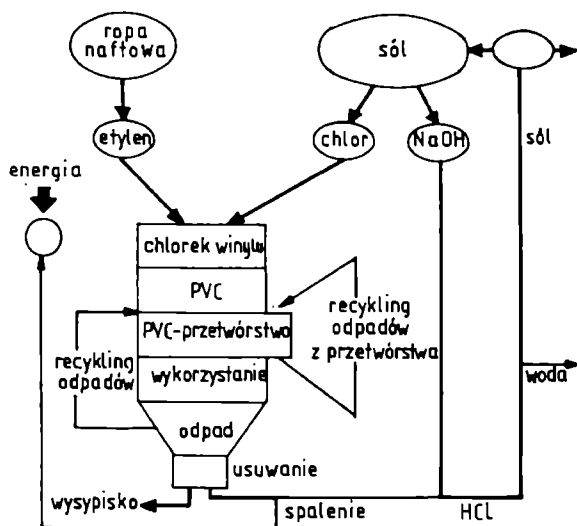
analiza powietrza nad nową wykładziną PVC wykazała obecność 62 związków chemicznych, z których 27 zidentyfikowano prostymi metodami analitycznymi. Zawartość ftalanu di(2-etyloheksyłu) wynosiła 1—2 mg/m³ powietrza. Nie wiadomo jeszcze dotychczas, jaki wpływ na emisję ftalanów ma temperatura i wilgotność powietrza. Nie jest również pewne, czy wydobywanie się tych związków z matrycy polimerowej odbywa się na drodze wyparowania, czy też w wyniku ścięcia materiału, oraz gdzie koncentrują się one w pomieszczeniach zamkniętych. Badania symulacyjne [21] wykazały, że prawdopodobnie ponad 50% wyemitowanego ftalanu dibutyłu gromadzi się w wodzie (wilgoć), natomiast ftalan di(2-etyloheksyłu) koncentruje się przeważnie na powierzchni cząstek stałych. Podczas normalnego użytkowania wykładzin podłogowych ftalan di(2-etyloheksyłu) może więc w wyniku ścięcia kumulować się na cząstkach kurzu i realnie związane z tym zagrożenie dla otoczenia byłoby nawet większe niż to wynika z pomiarów stężeń w powietrzu.

RECYKLING MATERIAŁOWY ZUŻYTYCH WYROBÓW Z PVC JAKO SPOSÓB NA ZMNIEJSZENIE OBCIĄŻENIA ŚRODOWISKA

Dane Federalnego Urzędu Ochrony Środowiska Niemiec wykazują, że udział PVC w odpadach komunalnych wynosi 0,7%, co stanowi 10% wag. ogólnej ilości odpadów tworzywowych. W 1987 r. zużyte wyroby z PVC stanowiły tam około 150 tys. ton w przeliczeniu na czysty polimer. W porównaniu z rocznym zużyciem tego tworzywa na rynku niemieckim (ponad 1000 tys. ton), ilość ta nie jest duża. Zgodnie ze strukturą wykorzystania PVC, ok. 64% wyrobów (asortymentowo) ma czas użytkowania 15—100 lat, 25% w zakresie 2—15 lat, a tylko 12% stanowią wyroby, których czas życia nie przekracza 2 lat (zwykle niewiele ponad 0,5 roku) i są to na ogół materiały opakowaniowe. A więc ok. 11% rocznej produkcji PVC staje się odpadem po krótkim użytkowaniu; z wyrobów o długim czasie życia do odpadów trafia zaledwie ok. 4% [22]. Ale niewielki jeszcze obecnie udział w odpadach wyrobów o długiej żywotności będzie stopniowo wzrastał w latach następnych, gdyż zaczęły one być stosowane dopiero ok. 20 lat temu (np. ramy okienne, rury). Zatem, systemowe rozwiązanie problemu recyklingu odpadów z PVC jest bardziej inwestycją w przyszłość niż nagłą potrzebą teraźniejszości. Jednakże silny nacisk różnych organizacji ochrony środowiska naturalnego, a także uregulowania prawne zmuszające producentów i przetwórców do kompleksowego potraktowania problemów recyklingu odpadów tworzywowych, doprowadziły ich do podjęcia w tym kierunku szeregu inicjatyw.

W 1988 r. powstał związek zrzeszający około 1000 członków, w tym prawie 70 zakładów produkcyjnych i przetwórczych oraz różnych organizacji, z siedzibą w Bonn (Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt — AgPU). Jego zadaniem jest szerokie propagowanie idei recyklin-

gu PVC i opracowanie koncepcji dotyczących poszczególnych wyrobów wytwarzanych z PVC oraz ich realizacja wspólnie z producentami i przetwórcami. AgPU uważa, że ekonomia i ekologia nie muszą się wykluczać i dlatego widzi swoją rolę jako pośrednika pomiędzy ochroną środowiska naturalnego a rozwojem cywilizacyjnym [22, 23]. Dewizą tej organizacji jest: „Środowisko — odciążać, surowce — oszczędzać, wartościowe materiały — odzyskiwać, inicjatywy zmierzające do rozwiązania problemu odpadów — wspierać”. AgPU przedstawił koncepcję kompleksowego recyklingu odpadów z PVC pod nazwą „Zamknięty obieg soli” oraz zaproponował tzw. „Systematyczną utylizację starego PVC”. Schemat recyklingu PVC wg koncepcji AgPU przedstawia rysunek 6.



Rys. 6. Schemat recyklingu odpadów z PVC wg koncepcji AgPU [22]

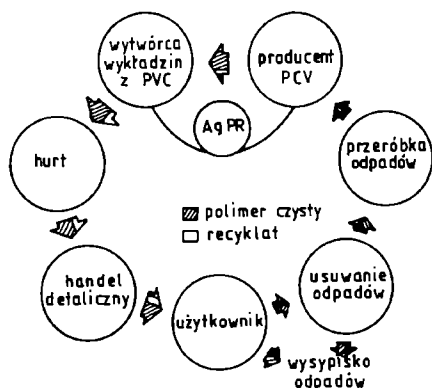
Koncepcja takiego recyklingu przewiduje możliwość maksymalnego odzyskiwania tego tworzywa na każdym etapie jego cyklu życia. Odpady powstające w procesach produkcji i przetwórstwa PVC gromadzi się i bezpośrednio zwraca do produkcji jako pełnowartościowy surowiec. Zużyte wyroby z PVC zbiera się, sortuje lub w mieszaninie z innymi przerabia na recyklaty, z których produkuje się nowe wyroby. Odpady takie można również spalać, w efekcie czego odzyskuje się energię cieplną zużywaną do ogrzewania oraz takie surowce, jak sól lub kwas solny, ponownie kierowane do procesów produkcyjnych. Tak kompleksowe potraktowanie recyklingu odpadów z PVC pozwoli na znaczne zmniejszenie zapotrzebowania na surowce naturalne (ropa naftowa, sól kamienna) oraz na ograniczenie produkcji nowego PVC w wyniku zwiększonego udziału recyklatów.

Recykling PVC jest jednak tylko wtedy ekonomicznie i ekologicznie uzasadniony oraz możliwy do sprawnej realizacji, gdy dokonuje się zbiórki zużytych wyrobów z PVC w sposób tzw. asortymentowo czysty. Odpady

takie przetwarza się następnie na takie same lub podobne wyroby (np. ze starych okien — nowe okna, ze starych wykładzin — nowe wykładziny). Pierwsze uwieńczone sukcesem doświadczenia z taką metodą recyklingu zrealizowano wspólnie z wytwórcami profili okiennych z PVC, w którym uczestniczy już grupa 60 producentów (Verband der Fenster und Fassaden Hersteller) gwarantujących pełną utylizację zużytych okien powstałych po wyburzeniach lub renowacji domów [24]. Stare ramy okienne i drzwiowe z PVC są zbierane i składowane u wytwórców lub w specjalistycznych firmach, w których ustawia się do tego celu specjalne okratowane boksy. W określonym czasowo rytmie przewozi się je do zakładów, w których są demontowane na poszczególne składniki (metal, guma, szkło, PVC); następnie oddzielone tworzywo poddaje się kolejnym etapom recyklingu materiałowego, aż wreszcie w postaci granulatu kieruje się je do ponownej przeróbki na nowe profile. Firmy wytwórcze, jak np. „Hüls”, przetwarzają recyklat w wytłaczarkach koekstruzyjnych, w których warstwę rdzenia wytłacza się z regranulatu, natomiast warstwę zewnętrzną — z materiału nowego [25, 26].

Z inicjatywy AgPU możliwe jest także odzyskiwanie PVC z odpadowej folii. Pierwszą, całkowicie zautomatyzowaną instalację do regeneracji zanieczyszczonych odpadów folii PVC zbudował „Hoechst” w Gendorf w Bawarii. Instalacja o wydajności 4000 ton/rok umożliwia odzyskanie PVC z odpadów folii zawierających do 5% zanieczyszczeń [27]. Uzyskany recyklat PVC nadaje się do wytwarzania pełnowartościowej folii opakowaniowej (z wyjątkiem żywności) oraz do różnorodnych zastosowań technicznych. Podobne osiągnięcia ma AgPU w realizacji recyklingu innych wyrobów z PVC. Np. z inicjatywy tej organizacji realizuje się odzyskiwanie PVC z kart czekowych [28], a otrzymany granulak PVC przetwarza się na folie lub rury. Natomiast firma „Solvay” w Rheinberg wdrożyła recykling butelek z PVC po napojach, przetwarzając je w granulak, z którego uzyskuje się elementy ścian przeciwhałasowych, rury, ławki, paliki itp. [22]. W podobny sposób jest realizowany recykling PVC z płyt gramofonowych, kart telefonicznych, kabli elektrycznych i in. [28].

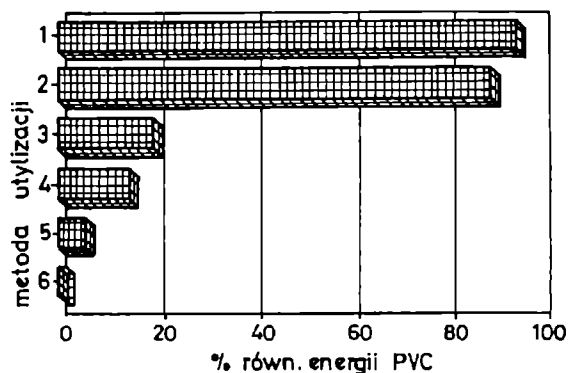
W 1990 r. powstał związek firm zajmujących się wytwarzaniem i przetwarzaniem PVC na wykładziny podłogowe (Arbeitsgemeinschaft PVC — Bodenbelag RECYKLING) skupiający ok. 20 firm europejskich, w tym m.in. takie jak „Hoechst”, „Hüls”, „Dunlop”, „Solvay”. Organizacja ta ma na celu wdrożenie systemu pozwalającego na zbieranie i ponowne przetwarzanie zużytych wykładzin podłogowych z PVC w tzw. zamkniętym obiegu materiałowym, co ilustruje rys. 7 [29, 30]. Producenci — członkowie organizacji — gwarantują odebranie i przetworzenie zużytych wykładzin podłogowych, które na terenie kraju są gromadzone w zbiorczych kontenerach przez specjalistyczne firmy utylizacyjne, a następnie odtransportowywane do wytwórców. Zużyte odpady oddziela się od kleju i gipsu, rozdrabnia, oczyszcza i miele. Uzyskany w ten sposób proszek PVC jest surowcem do produkcji nowych wykładzin.



Rys. 7. Schemat koncepcji zamkniętego obiegu materiałowego w recyklingu wykładzin podłogowych [29]

W ograniczonym zakresie realizuje się również odzysk PVC z odpadów komunalnych stanowiących mieszaninę zużytych, nie posortowanych i mocno zabrudzonych wyrobów. Dzięki dużej gęstości PVC, wyodrębnia się go stosunkowo łatwo z takiej mieszaniny tworzyw za pomocą hydrocyklonu. Jedną z nowszych instalacji do tego celu wybudowano i uruchomiono w połowie 1992 r. w firmie „Refakt Anlagenbau GmbH” (Meckesheim, Badenia-Wirtembergia) [31].

Zużycie energii na rozdrobnienie oczyszczonego recyklatu PVC stanowi w najgorszym razie ok. 5% nakładu energii na wytworzenie polimeru. Wraz z myciem, oddzielaniem PVC od innych tworzyw w hydrocyklonie, suszeniem i granulowaniem zużycie to dochodzi do 10%. Recyklat taki prawie w zupełności nadaje się do zastąpienia nowego surowca. Natomiast w wyniku destrukcyjnych metod wykorzystania zużytego PVC (hydroliza, piroliza) powstają tylko niewielkie ilości produktów (takich jak np. mieszanina węglowodorów), które można wykorzystać jako surowiec bądź nośnik energii;



Rys. 8. Porównanie stopnia wykorzystania wartości materiałowej odpadów z PVC (wyrażonego jako procentowy udział równoważnika energii PVC) w zależności od metody utylizacji: 1 — zmielenie odpadów czystych asortymentowo, 2 — wydzielenie z mieszaniny, granulacja, 3 — uwodornienie, 4 — spalanie, 5 — przetwarzanie mieszaniny odpadów, 6 — piroliza [3]

podczas spalania można odzyskać już tylko energię. Stopień wykorzystania wartości materiałowej odpadów z PVC jest więc różny, zależnie od zastosowanej metody [3]; porównawczo ilustruje to rys. 8. Schemat ten potwierdza potrzebę i ważność dobrze zorganizowanej zbiórki asortymentowo czystych zużytych wyrobów z PVC, które można przetworzyć na wysoce wartościowe recyklaty zapewniające największy stopień materiałowego wykorzystania odpadów.

Przedstawione skrótkowo przykłady realizowanego z powodzeniem w Niemczech recyklingu materiałowego zużytych wyrobów z PVC dowodzą, że poli(chlorek winylu) może być niemal w pełni odzyskiwany, co niewątpliwie jest w obecnej chwili najwłaściwszą drogą do odciążenia środowiska. Recykling materiałowy PVC nie prowadzi do żadnych odpadów, a zatem zanieczyszczenie środowiska jest znikome. Niewielka tylko ilość ścieków powstaje jedynie podczas mycia i rozdzielania mieszaniny tworzyw; w obiegu zamkniętym nie stanowi ona jednak istotnego obciążenia dla środowiska. Natomiast konsekwentna realizacja idei recyklingu pozwoli na wydatne ograniczenie w niedalekiej perspektywie czasowej produkcji PVC i związanych z nią skutków ekologicznych.

INNE METODY UTYLIZACJI ODPADÓW Z PVC I ICH ASPEKT EKOLOGICZNY

Zużyte wyroby z PVC, głównie opakowania, które trafiają do mieszaniny odpadów komunalnych nie nadają się już w zasadzie do recyklingu i zostają wywiezione albo na wysypisko, albo do spalarni. Sam PVC składowany na wysypisku nie stwarzałby żadnego zagrożenia dla środowiska, gdyż jest biologicznie nierozkładalny. Jednakże znajdujące się w nim dodatki (plastyfikatory, stabilizatory, pigmenty) mogą przedostawać się do wód infiltracyjnych, powodując w konsekwencji obciążenie gleby i wody gruntowej szkodliwymi substancjami organicznymi lub metalami ciężkimi. Dotyczy to jednak tylko plastyfikowanego PVC, bowiem podczas składowania odpadów z twardego PVC żadne składniki nie są uwalniane [17]. Ograniczona liczba wysypisk, zwiększająca się objętościowo ilość odpadów, wzrost cen składowania a także zorganizowane protesty okolicznych mieszkańców przeciw zakładaniu nowych, sprawia, że coraz większa ilość odpadów trafia do spalarni. Celem spalania jest zatem maksymalna redukcja objętości odpadów.

Emisja podczas spalania

Obecnie w Niemczech spala się ok. 30% śmieci. Z 1 ich tony powstaje 250–450 kg szlaku, 40–70 kg osadu na filtrach i 5–8 kg soli w wyniku mokrego procesu oczyszczania gazów odlotowych [5]. Szlakę, po odpowiednim oczyszczeniu z chlorków i posortowaniu, zużywa się jako materiał do budowy dróg. Osad na fil-

trach, ze względu na dużą zawartość metali ciężkich i dioksyn, jest traktowany jako odpad specjalny. W gazach odlotowych, obok głównych produktów spalania — CO_2 i H_2O — znajduje się jeszcze HCl (z materiałów zawierających chlor), HF (z tworzyw fluorowych), SO_2 (z odpadów organicznych i osadów oczyszczalni ścieków), NO_x (z odpadów organicznych, tekstyliów oraz utleniania azotu z powietrza), jak również CO (z niepełnego spalania) [5]. Kolejną grupę stanowią związki organiczne, które powstają w wyniku niepełnego spalania organicznych składników odpadów. Obok niewielkich ilości związków wielopierścieniowych, jak np. benzo-pirenu, obecne są przede wszystkim związki chloroaromatyczne, jak pentachlorofenol i heksachlorobenzen, które bądź bezpośrednio wydzielają się z odpadów, bądź też powstają z innych produktów zawierających chlor. Ponadto stwierdza się też obecność dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów. W spalarniach śmieci na terenie Niemiec oznaczone zawartości tych związków w poszczególnych produktach spalania odpadów są bardzo różne; tak np. w osadach na filtrach wynoszą one: dibenzo-p-dioksyny — 0,6—70 $\mu\text{g/kg}$ i dibenzofurany — 4—107 $\mu\text{g/kg}$. Zawartość ich w oczyszczonym gazie kominowym waha się odpowiednio w granicach 20—227 ng/m^3 i 30—360 ng/m^3 . Zawartość tych związków w szlacie jest nieznaczna [5]. Wraz z gazami odlotowymi emitowane są także metale ciężkie, jak Pb , Cd , Hg , Cr i in. Rodzaj i ilość substancji szkodliwych zawartych w nie oczyszczonych gazach zależą od spalnego wsadu, konstrukcji technicznej pieca oraz od warunków spalania. Np. wiadomo, że temperaturą najbardziej sprzyjającą powstawaniu dioksyn jest zakres 300—400°C. Podczas gdy na ilość emitowanych NO_x i CO oraz związków organicznych można wpłynąć środkami technicznymi i utrzymać ich emisję poniżej określonej wartości, to stężenia HCl i HF zależą od składu spalanych odpadów. W tabeli 8 podane średnie wartości emisji związków bezpośrednio ze spalarni oraz ich wartości dopuszczalne wg TA-Luft'86, natomiast w tabeli 9 są zawarte średnie ilości metali w pyłe lotnym [33]. Jak widać, konieczne jest zmniejszenie stężenia substancji szkodliwych w gazach spalinowych. Są więc one częściowo oczyszczane na filtrach, a następnie poddawane

T a b e l a 8. OZNACZONE ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI SZKODLIWYCH W NIE OCZYSZCZONYCH GAZACH ODLOTOWYCH ZE SPALARNI ODPADÓW ORAZ ICH DOPUSZCZALNE EMISJE ZE SPALARNI WG TA-LUFT'86 [33]

Składnik	Zawartość w gazie nie oczyszczonym mg/m^3	Emisja dopuszczalna wg TA-Luft'86, mg/m^3
HCl	400—11 500	50
HF	2—20	2
SO_2	200—800	100
NO_x	150—400	500
CO	20—600	100
Związki organiczne	300—500	20
Pył lotny	800—15 000	30

T a b e l a 9. ŚREDNIE STĘŻENIA METALI W PYLE LOTNYM SPALARNI ODPADÓW [33]

Metal	Stężenie, mg/m^3
Aluminium	12,056
Cynk	3,080
Ołów	1,760
Miedź	0,185
Cyna	0,167
Kadm	0,071
Rtęć	0,001

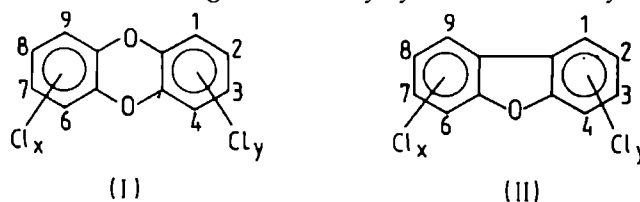
mokremu (absorbery), bądź suchemu oczyszczaniu za pomocą CaO , Ca(OH)_2 lub CaCO_3 . Wodne zawiesiny tych związków wapnia, dyspergowane w gorącym strumieniu powietrza, zobojętniają kwaśne gazy, woda odparowuje i powstają suche sole wapniowe kwasów mineralnych.

Dioksyny

Przeprowadzono już wiele badań, których celem była identyfikacja emitowanych związków i odpowiednie przyporządkowanie ich spalonym materiałom. Szczególną uwagę przywiązywano do dioksyn, zwłaszcza zaś do 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyn. Tworzenie tego związku podczas spalania odpadów oraz jego koncentracja w popiele lotnym są już wystarczająco udokumentowane. Dowiedzono już także, że dioksyny i furany powstają nie tylko w warunkach niepełnego spalania, ale także w trakcie ochładzania gazów po spaleniu, w strefie pomiędzy piecem a elektrofiltrem, w krytycznym zakresie temperatury ok. 300°C. W tych warunkach katalitycznych wpływ na tę reakcję mają KCl i CuCl_2 [33].

Od wielu lat z dużym nagłośnieniem rozpowszechniana jest informacja o istnieniu wyraźnego związku pomiędzy ilością emitowanych dioksyn a spalaniem PVC. Dioksyny bowiem, od czasu wypadku w Seveso w 1976 r. oraz wykrycia ich w popiołach lotnych i gazach holenderskiej spalarni śmieci w 1977 r., stały się centralnym punktem wszelkich dyskusji ekologicznych [34].

Dioksyna jest nazwą ogólną dwóch grup izomerycznych wielochlorowych (od 1 do 8 atomów chloru) trójcyklicznych związków, w tym 75 chlorodibenzeno-p-dioksyn (wzór I) oraz 135 chlorodibenzenofuranów (wzór II). Poszczególne izomery tych związków wyka-



zują bardzo różne właściwości biologiczne i toksykologiczne. Najsilniejszą toksycznością charakteryzują się związki, w których chlor występuje w pozycjach 2,3,7 i 8, a zwłaszcza tzw. dioksyna „Seveso” czyli wspomniana już 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyna. Istotą tej toksyczności jest wręcz niezwykła stabilność termody-

namiczna w normalnych warunkach, lipofilia oraz tendencja do bioakumulacji w środowisku naturalnym, zwłaszcza zaś w wodzie. Związki te są więc długo obecne w otoczeniu i przedostają się zeń do łańcucha żywieniowego człowieka, który wchłania je prawie w 90% wraz z pożywieniem, głównie z produktami mlecznymi, tłuszczem zwierzęcym i rybami [34]. Zawartość dioksyn w środowisku określa się za pomocą równoważnika toksyczności TE (niem. *Toxizitätsäquivalenz*) lub I-TE (*International TE*) wyrażonych w ng/m³. Dla zgrubnego oszacowania stopnia toksyczności dioksyn najczęściej występujących w otoczeniu wprowadzono tzw. współczynnik równoważnika toksyczności TEF (niem. *Toxizitätsäquivalenzfaktor*) lub I-TEF (*International TEF*), znany także jako współczynnik NATO/CCMS (Committee on the Challenge of Modern Society), za pomocą którego określa się toksyczność pozostałych dioksyn poza 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyną; wartość TEF tej ostatniej przyjęto za 1. Porównanie toksyczności różnych dioksyn na podstawie wartości takiego współczynnika wg danych Federalnego Urzędu Ochrony Środowiska Niemiec oraz NATO zawiera tabela 10 [34].

T a b e l a 10. PORÓWNANIE TOKSYCZNOŚCI DIOKSYN NA PODSTAWIE WSPÓŁCZYNNIKA I-TEF [34]

Dioksyna	I-TEF
2,3,7,8-dibenzo-p-dioksyna (2,3,7,8-Cl ₄ DD)	1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0,01
Cl ₈ DD	0,001
2,3,7,8-dibenzofuran (2,3,7,8-Cl ₄ DF)	0,1
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0,5
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0,05
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	0,01
Cl ₈ DF	0,001

Chociaż dioksyny są związkami wszechobecnymi w środowisku (zwłaszcza miejskim) i występują w osadach, glebie oraz powietrzu, to nie są one związkami naturalnymi przyrody w sensie biogenezy i nie stanowią celu żadnej syntezy przemysłowej, natomiast są najczęściej nieuniknionym produktem ubocznym w wielu procesach przemysłowych. Ich źródłem może być np. [34, 35]:

- spalanie stałych odpadów komunalnych;
- produkcja żelaza, stali i innych metali;
- gazy spalinowe emitowane przez samochody;
- bielenie pulpy celulozowej w produkcji papieru;
- szlam z odстойników oczyszczalni ścieków;

- woda infiltracyjna z wysypisk śmieci;
- stosowanie pestycydów (chlorofenole) oraz fenoksyherbicydów;
- regeneracja węgla aktywnego;
- pralnie chemiczne;
- piece domowe na drewno lub węgiel;
- pożary lasów, magazynów itd.;
- spalanie się transformatora;
- palenie papierosów.

Badania przeprowadzone na Uniwersytecie Umea w Szwecji wykazały, że dioksyny mogą być również tworzone *in vivo* z chlorofenoli, nadtlenu wodoru lub innych nadtlenuków [35].

Najważniejszym źródłem, które sprawia, że dioksyny mogą być obecne w środowisku przez dłuższy czas, są jednak procesy spalania; dioksyny emitowane wraz z gazami kominowymi ze spalarni są przenoszone dalej z powietrzem, gdzie ulegają częściowym przemianom i poprzez łańcuch żywieniowy trafiają do człowieka.

Chociaż obecność dioksyn w gazach ze spalarni odpadów nie jest już kontrowersyjna, to mechanizm ich tworzenia oraz kolejność reakcji prowadząca do ich powstania nie są jeszcze dobrze poznane. Wiadomo już, że w gazach odlotowych są obecne również takie związki, jak chlorofenole, chlorobenzeny lub wielochlorowane difenyle, i w warunkach pirolizy mogą one tworzyć dioksyny [5]. Nie jest zatem ciągle jasne, czy w realnej sytuacji w spalarni te dwie grupy związków powstają konkurencyjnie do siebie, czy też w kolejności. Być może też, że mamy tu do czynienia z seriami reakcji równowagowych dotyczących wszystkich typów związków chloroorganicznych zarówno aromatycznych, jak i alifatycznych [35].

Nadal również nie jest ostatecznie wyjaśniony udział PVC w tworzeniu dioksyn. Wiadomo, że termiczny rozkład materiałów zawierających chlor, jak np. PVC lub chlorokauczuk, obok odszczepiania HCl prowadzi do powstawania szeregu związków organicznych. Wykazano jednak również, że początkowo wolne od atomów chlorowca materiały, jak np. polietylen, w obecności

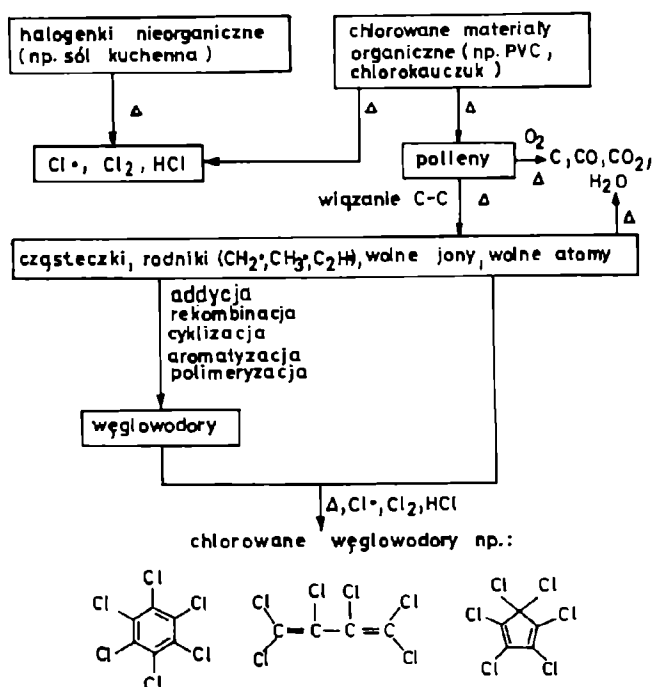
T a b e l a 11. CHLOROPOCHODNE BENZENU ZIDENTYFIKOWANE W GAZACH ODLOTOWYCH PODCZAS SPALANIA POLIETYLENU W OBECNOŚCI NaCl [33]

Związek chloroorganiczny	Stężenie, µg/g (ppm) ¹⁾
Chlorobenzen	10
1,3-dichlorobenzen	1,0
1,4-dichlorobenzen	0,8
1,2-dichlorobenzen	1,6
1,3,5-trichlorobenzen	0,1
1,2,4-trichlorobenzen	0,1
1,2,3-trichlorobenzen	0,2
1,2,4,5-tetrachlorobenzen	1,2
1,2,3,4-tetrachlorobenzen	0,2
Pentachlorobenzen	0,03
Heksachlorobenzen	0,005

¹⁾ Wartości ppm w stosunku do udziału polietylenu.

donorów halogenowych, w tym także nieorganicznych, jak sól kuchenna, podczas termolizy mogą tworzyć halogenowęglowodory [33].

Tabela 11 podaje zidentyfikowane chloropochodne benzenu uzyskane w takiej reakcji. W zależności od warunków spalania (temperatura, zawartość tlenu, czas przebywania w strefie spalania) otrzymywano różne mieszaniny produktów. Schemat tworzenia związków organicznych w procesie spalania materiałów zawierających chlor ilustruje rysunek 9 [33].



Rys. 9. Schemat tworzenia związków organicznych w procesie spalania materiałów zawierających chlor [33]

Niestety, brakuje systematycznych badań dotyczących tworzenia dioksyn w procesie spalania odpadów komunalnych w zależności od zawartości w nich chloru. Parametr ten nakłada się bowiem na cały kompleks zmiennych i uzyskanie korelacji pomiędzy tworzeniem dioksyn a poszczególnym czynnikiem jest niezwykle trudne. Jednak w szeregu wyrywkowych badań nie stwierdzono żadnych różnic pomiędzy zawartością dioksyn w popiele lotnym, nawet wobec zwiększonej o 300% zawartości PVC [17]. Podobne badania przeprowadzone w spalarni w Berlinie (Ruhleben) wykazały, że dodatek PVC prowadzi tylko do zwiększonej zawartości HCl w gazach odlotowych, natomiast nie zaobserwowano zwiększonej ilości emitowanych dioksyn [3]. Również badania w spalarni w Würzburgu nie wykazały, poza spodziewanym wzrostem emisji HCl , zmian w ilości powstających dioksyn [37]. Reimann [38, 39] cytuje wyniki podobnych badań przeprowadzonych w wielu spalarniach odpadów komunalnych w Niemczech. Mimo 3- do 6-krotnego wzrostu zawartości PVC w porównaniu ze średnim składem odpadów, nigdzie nie zaobser-

wowano zwiększonej emisji dioksyn. W jednym z opracowań zwrócono natomiast uwagę na niewielki wzrost zawartości wielochlorowych dwupierścieniowych związków aromatycznych oraz nieco większą emisję chlorobenzenu, które to związki mogą prowadzić do powstania dioksyn. Rappe [36] donosi o pożarze, jaki miał miejsce w 1987 r. w fabryce wykładzin podłogowych w północnej Szwecji, w którym spłonął doszczętnie drewniany magazyn zawierający 200 ton czystego PVC oraz 500 ton wykładzin. Temperatura na zewnątrz wynosiła wówczas $-30^\circ C$. Na podstawie próbek pobranych z górnej warstwy gleby oszacowano, że całkowita ilość dioksyn w promieniu 1500 m od miejsca pożaru była mniejsza niż 3 mg równoważnika dioksyny. Warto podkreślić, że ilość ta nie przekracza 1/1000 ilości dioksyn wydzielanych przez cały rok w jakiegokolwiek spalarni komunalnej stosującej technologię spalania z wczesnych lat osiemdziesiątych i spalającej w sumie podobną ilość PVC.

W literaturze można również znaleźć przeciwstawne do wyżej omówionych wyniki badań. Jednakże ich bliższa analiza wskazuje, że wnioski są często wyciągane na podstawie zbyt małej liczby danych, bądź też wynikają ze stosowania niedokładnych metod analitycznych [36]. Jednym z przykładów takich badań przeprowadzonych w Danii jest osiągnięcie największej emisji dioksyn w doświadczeniach bez żadnego dodatku lub z mniejszą niż zwykle ilością PVC. Wyniki te autorzy uznali za rozrzut i wykluczyli z analizy statystycznej [36].

Widać zatem, że trudno jest prowadzić systematyczne badania w kontrolowanych warunkach w spalarni komunalnej pracującej na pełną skalę. Doświadczenia takie są kosztowne i stąd ich wyrywkowość. Rola PVC w powstawaniu dioksyn powinna być zbadana w modelowej spalarni laboratoryjnej, we w pełni kontrolowanych warunkach i, jeśli to możliwe, z zastosowaniem PVC ze znacznymi atomami chloru (izotop ^{37}Cl) [36].

Dotychczas, na podstawie aktualnych danych nie można więc jeszcze jednoznacznie określić udziału PVC w tworzeniu dioksyn. Niezależnie jednak od wyników tych badań, właśnie dzięki nim mógł nastąpić w ostatnich latach ogromny skok techniczny w rozwoju technologii spalania odpadów komunalnych, który zaowocował zdecydowaną redukcją emisji substancji szkodliwych w ogóle, a dioksyn w szczególności. Osiągnięto to na drodze optymalizacji warunków spalania (temperatura $> 800^\circ C$, nadmiar tlenu, dobra turbulencja i in.), modernizacji techniki oczyszczania gazów, zastosowania nowoczesnej aparatury kontrolno-pomiarowej itp. Kilka spalarni w Szwecji, USA i Kanadzie doprowadziło poziom emisji dioksyn do wartości równoważnika toksyczności (TE) $< 0,1 \text{ ng/m}^3$, podczas gdy jeszcze 5 lat temu emisja ta osiągała wartość TE wynoszącą 10–90 ng/m^3 .

Ponadto, przeprowadza się już udane próby z nowymi metodami inhibicji reakcji tworzenia dioksyn (instalacja pilotowa) [33]. Do gazów spalinowych w temp. $400^\circ C$ wprowadza się trietanolaminę i trietyloaminę, które prowadzą do redukcji ilości dioksyn o więcej niż 95%.

W nowoczesnej lub zmodernizowanej spalarni emisja dioksyn jest już stosunkowo nieduża i dalszy rozwój zmierza w kierunku maksymalnego oczyszczenia gazów odlotowych z jak największej ilości substancji szkodliwych. Mimo wielu wad, proces spalania odpadów stanowi obecnie efektywną metodę ich eliminowania. Modernizacja techniczna spalarni jest już w Europie Zachodniej wymagana na mocy 17. zarządzenia do ustawy o ochronie przed imisją substancji toksycznych (Siebzehnte Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz — 17. BImSchV) [40]. Ograniczenie emisji dioksyn do wartości TE < 0,1 ng/m³ obowiązuje nowe spalarnie od 1.12.1990 r., stare natomiast od 1.03.1994 r. [40].

PROGNOZA DLA PVC

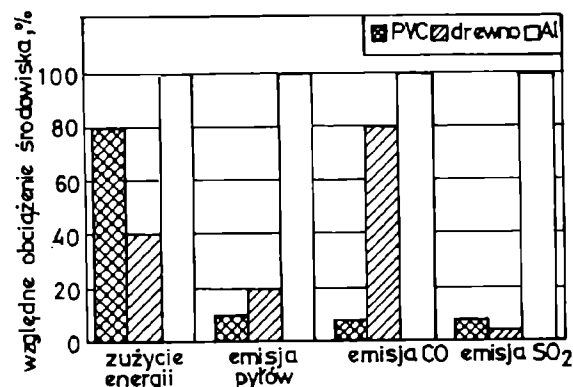
Podczas kilku ostatnich lat rynek PVC w Europie Zachodniej nie stracił na swojej atrakcyjności i mimo recesji gospodarczej oraz szeroko zakrojonej kampanii ekologów nie następuje krytyczna zapaść; wręcz przeciwnie — zużycie PVC ma wyraźną tendencję wzrostową w najodpowiedniejszej dla tego tworzywa branży — przemyśle budowlanym. Nawoływanie więc do pełnej rezygnacji z produkcji i stosowania tego polimeru jest już nierealistyczne. Niewielki spadek zużycia PVC w przemyśle opakowaniowym jest kierunkiem właściwym; działania ekologów powinny skoncentrować się na ograniczeniu zużycia PVC właśnie w tej dziedzinie, gdyż istnieją dobre substytuty w postaci innych tworzyw termoplastycznych. Mniej opakowań z PVC, to również mniej PVC w odpadach komunalnych na wysypiskach i w spalarniach, zatem mniejsza emisja HCl i związków chloroorganicznych, a w konsekwencji — znaczne odciążenie środowiska. Pierwsze kroki w tym kierunku podjęto już w 1987 r., kiedy to na zlecenie niemieckiej organizacji konsumenckiej dokonano porównawczej oceny różnych materiałów stosowanych do produkcji butelek. Mimo, iż stopień obciążenia środowiska przez butelki z PVC okazał się dla tego tworzywa niekorzystny, nie wywołało to w RFN żadnych skutków [17]. Natomiast Ministerstwo Ochrony Środowiska Szwajcarii (BUS) podjęło działania drastyczne, wydając z dniem 1.11.1990 r. zakaz używania butelek z PVC jako opakowań. Dotyczy to również butelek spoza kraju, jak np. popularnych we Francji butelek poj. 1 l i 1,5 l na wodę mineralną. Do końca 1993 r. butelki miały być zastąpione przez opakowania z PET [17]. Podobną decyzję podjęto w Holandii. Natomiast Francja nadal stosuje opakowania butelkowe z PVC i skutecznie przeprowadza ich recykling. W 1991 r. zebrano tam i poddano recyklingowi 120 mln sztuk butelek, w 1992 r. — ponad 5500 ton. Regenerat PVC z butelek stosuje się do produkcji rur, wykładzin podłogowych i in. Recyklingowi asortymentowemu poddano więc ponad 30% całej produkcji butelek [41].

Inną branżą, w której zużycie PVC może być ograniczone jest przemysł motoryzacyjny, który zmierza do

zredukowania liczby typów tworzyw stosowanych w samochodach.

Coraz szersze wprowadzanie do cyklu materiałowego recyklatów PVC będzie również pozytywnym przyczynkiem do mniejszego wzrostu produkcji tego polimeru.

Sztandarową i bezkonkurencyjną dziedziną, którą ze względu na swoje właściwości zdominował PVC i gdzie zużycie wyrobów z niego ma stały trend wzrostowy, jest branża budowlana. PVC zapewnia wyrobom takie właściwości, które także z ekologicznego punktu widzenia zdecydowanie przewyższają wszystkie zalecane przez Ministerstwo Ochrony Środowiska materiały alternatywne [41]. Wszelkie zakazy stosowania PVC w budownictwie, jak np. wydany przez władze Hesji (RFN) zakaz stosowania ram okiennych z PVC w budownictwie socjalnym, nie mają żadnego ekologicznego uzasadnienia [43]. W porównaniu bowiem z materiałami tradycyjnymi do tych zastosowań, PVC ma wyraźną przewagę [44]. Porównanie obciążeń środowiska spowodowanych stosowaniem ram okiennych z PVC, drewna i Al wykazuje, że najgorsze wartości parametrów ekologicznych mają okna aluminiowe (rys. 10) [45].



Rys. 10. Porównanie względnych obciążeń środowiska w wyniku produkcji i użytkowania okien wykonanych z PVC, drewna i aluminium [44]

Równie korzystny dla PVC jest bilans ekologiczny dotyczący rur. Tabela 12 przedstawia porównanie zużycia ropy na wykonanie 100 km rur z takich materiałów, jak PVC, aluminium i żeliwo, a tabela 13 zawiera porównanie masy 1 m rur gładkich wykonanych z PVC, żeliwa, kamionki i betonu.

Wobec wzrostu znaczenia ekologicznej oceny materiałów, przedstawione tu korzystne parametry PVC po-

Tabela 12. ZUŻYCIE ROPY NA WYTWORZENIE 100 km RUR Z PVC, Al I ŻELIWA [43]

Materiał, z którego wykonano rury	Zapotrzebowanie na ropę, t
PVC	360
Aluminium	500
Żeliwo	1970

T a b e l a 13. PORÓWNANIE MASY 1 m RUR GŁADKICH NA WODĘ Z PVC, ŻELIWA, KAMIONKI I BETONU [43]

Materiał, z którego wykonano rury	Masa 1 m rury, kg
PVC	1,3
Żeliwo	8,4
Kamionka	14,0
Beton	19,0

winny w konkurencji z innymi polimerami stanowić ich główny, poza właściwościami, atut [45]. Intensywny rozwój nowych środków pomocniczych do PVC już owocuje znacznie mniejszym zagrożeniem dla środowiska przez wyroby z tego tworzywa.

PODSUMOWANIE

Dzięki zmierzającym do zminimalizowania obciążeń ekologicznych spowodowanych przez poli(chlorek winylu) podjętym na szeroką skalę działaniom, takim jak:

— znaczny rozwój nowych środków pomocniczych do PVC,

— wprowadzenie ekobilansu jako obiektywnego kryterium oceny obciążeń środowiska,

— wprowadzenie zasad recyklingu asortymentowego zużytych wyrobów z PVC oraz

— podjęte uregulowania prawno-administracyjne, tworzywo to skutecznie broni się przed atakami ugrupowań ekologicznych i powoli przestaje być w Europie Zachodniej problemem politycznym.

Wobec znacznej w ostatnich latach ekspansji na nasz rynek wielu wyrobów z twardego PVC (okna, rury, rynny, rolety i in.), również i w Polsce pojawiają się już w niedalekiej przyszłości problemy nurtujące obecnie środowiska ekologiczne krajów Europy Zachodniej. Dobrze byłoby zatem wykorzystać ich doświadczenia.

LITERATURA

- Prospekt wydany przez AgPU (Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V.), Bonn 1989.
- Kampmann H.: *Plast Europe* 1992, nr 10, 558.
- Tötsch W., Gaensslen H.: „Polyvinylchlorid”, Verlag TÜV Rheinland GmbH, Kolonia 1990, str. 5—80.
- Studener W.: *Plastverarbeiter* 1991, 42, nr 12, 130.
- Heinz A., Reinhardt G.: „Chemie und Umwelt”, Vieweg, Braunschweig 1990, str. 115—129 i 284—312.
- Jürgen W.: Materiały z konferencji pt. „Kunststoffe: Werkstoff der Zukunft oder Problemfaktor für die Umwelt”, Hannover, 3 maja 1993.
- Ulrich M.: Materiały z konferencji pt. „Kunststoffe: Werkstoff der Zukunft oder Problemfaktor für die Umwelt”, Hannover, 3 maja 1993.
- Anonim: *Kunststoffberater* 1992, 37, nr 1/2, 10.
- Anonim: *Plastverarbeiter* 1992, 42, nr 12, 130.
- Kürzinger A., Beck R.: *Kunstst. Europe* 1991, nr 12, 368.
- Broszura Federalnego Ministerstwa Budownictwa Niemiec: „PVC-Produkte im Bauwesen”, Bonn, grudzień 1989.
- Stowarzyszenie BUA (Berategremium für umweltrelevante Altstoffe) przy Niemieckim Towarzystwie Chemicznym: „BUA-Stoffbericht 22: Dibutylphthalat”, Weinheim 1987.
- Stowarzyszenie BUA (Berategremium für umweltrelevante Altstoffe) przy Niemieckim Towarzystwie Chemicznym: „BUA-Stoffbericht 4: Di(2-ethylhexyl)phthalat”, Weinheim 1986.
- Griesemer R. A.: „Report to the US Consumer Product Safety Commission by the Chronic Hazard Advisory Panel on DEHP”, 1985.
- Schmezer P. i in.: *Carcinogenesis* 1988, nr 9, 37.
- Gremmler D.: Materiały z Konferencji „Kunststoffe: Werkstoff der Zukunft oder Problemfaktor für die Umwelt”, Hannover, 3 maja 1993.
- Lohrer W., Plehn W.: *Staub-Reinhaltung der Luft* 1987, 47, nr 7/8, 190.
- Korte F.: „Lehrbuch der Ökologischen Chemie”, Stuttgart 1987.
- Page B. D.: „An Overview of Analytical Methods for Phthalate Esters in Foods”, ASC Symposium Series 1988, 365, 118.
- Claus F.: *Informationsdienstchemie und Umwelt*, nr 10, 17.11.1986.
- Brüggemann R.: „Wie gelangen Chemikalien in die Raumluft? Modelle zur Abschätzung von Stoffkonzentrationen; GSF-Mensch und Umwelt”, wydanie piąte, Monachium 1989.
- Anonim: *Industrie-Anzeiger* 1989, nr 5, 30.
- Anonim: *Papier u. Kunststoffverarbeiter* 1992, 27, nr 2, 18.
- Broszura wydana przez „Verband der Fenster und Fassaden Hersteller e.V.”, Frankfurt n/Menem, październik 1992.
- Hofmann V.: Materiały z konferencji „Fensterprofile aus PVC”, Würzburg, 11—12 czerwca 1991, str. 179.
- Berndsen N., Hofmann V.: *Kunststoffe* 1991, 81, 907.
- Anonim: *Plastverarbeiter* 1993, 44, nr 3, 28.
- Anonim: *Chem. Ind.* 1991, 114, nr 11, 45.
- Bonau H. M.: Materiały z konferencji „Stand der Entwicklungstendenzen beim Kunststoff-Recycling”, Würzburg, 27—28 maja 1991.
- Bonau H. M.: Materiały z konferencji „Kalandierte PVC-Folien”, Würzburg, 16—17 października 1991, str. 245.
- Anonim: *Kunstst.-J.* 1992, nr 7/8, 22.
- Johansen R.: *Neue Verpackung* 1993, 43, nr 11, 44.
- Bahadır Müfit: *Umwelt u. Technik* 1990, nr 12, 48.
- Fiedler H.: *Umwelt u. Technik* 1991, nr 4, 24.
- Pfaff M.: *Umwelt u. Technik* 1991, nr 9, 64.

36. Rappe Ch., Marklund S., Fängmark I.: Materiały z konferencji „Kunststoffe im Entsorgung und Deponie”, Leoben, 9—10 maja 1990.
37. Kerber G.: „Gezielte Verbrennung von PVC/PE-Gemischen und Duroplasten zur Ermittlung von Schadstoff emissionen (HCl/dioxin)”, praca dyplomowa Fachhochschule Würzburg—Schweinfurt, Würzburg 1992.
38. Reimann D. O.: Materiały z konferencji „Kunststoffe im Entsorgung und Deponie”, Leoben, 9—11 maja 1990.
39. Reimann D. O.: *Müll u. Abfall* 1991, nr 10, 649.
40. Pütz M.: *Umwelt* 1991, 21, nr 6, 344.
41. Guyot H.: *Plast Europe* 1993, nr 4, 8.
42. Baunemann R.: *Kunststoffe* 1992, 82, 533.
43. Jürgen W.: *PVC und Umwelt, Daten, Fakten, Meinungen*, nr 4, 17 czerwca 1993.
44. Anonim: *Gummi, Fasern, Kunstst.* 1992, 38, nr 4, 200.
45. Błędzki A. K., Nowaczek W.: *Polimery* 1992, 38, 297.

Otrzymano 4 XI 1993 r.

WYNALAZKI

c.d. ze str. 67

Środek barwiący polimery termoplastyczne (Zgłoszenie nr 297 003, Instytut Barwników i Produktów Organicznych, Zgierz)

Środek zawiera 99,9—30,0% wag. kopoliamidu (złożonego z 60,0—90,0% mol. jednostek strukturalnych polikaproamidu i 40,0—10,0% mol. jednostek strukturalnych dwu z trzech poliamidów stanowiących poliamidy na podstawie heksametylenodiaminy oraz kwasu tereftalowego i/lub kwasu sebacynowego i/lub kwasu adypinowego) i 0,01—70,0% wag. substancji barwnej (zwłaszcza barwnika w rodzaju kompleksu metali typu 1:2 i/lub pigmentu i/lub sadzy) oraz środki antyelektrostatyczne, poślizgowe i kompatybilizujące. Środek jest przeznaczony do barwienia w masie polimerów służących do wyrobu przędzy lub wyrobów wtryskowych (wg Biul. Urz. Pat. 1994, nr 12, 26).

Sposób wytwarzania płyt komorowych do pras filtrycyjnych (Zgłoszenie nr 301 654, Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle)

Jako materiał na płyty komorowe stosuje się kompozycję złożoną z 99—77% wag. polipropylenu izotaktycznego (wskaźnik płynięcia 0,5—4,0 g/10 min, 230°C, 21,27 N), 21—23% wag. napełniacza mineralnego, np. kredy o uziarnieniu 16 µm, zawierającego ewentualnie 0,5—2% wag. dodatku ułatwiającego mieszalność napełniacza z PP, oraz z 0,1—0,3% wag. układu stabilizującego I złożonego z Irganoxu 1010 i Ultranoxu 626 w stosunku 3:1 lub z 0,1—0,3% wag. układu stabilizującego II złożonego z Irganoxu 1010 i Cyonoxu 1790 w stosunku 3:1. Formowanie na drodze prasowania jest 3-etapowe. Na pierwszym etapie na uplastycznioną w prasie lub poza prasą kompozycję działa się w temp. 180—250°C naciskiem jednostkowym 0,3—0,6 MPa wywieranym przez stempel formy w ciągu 1—5 min, a następnie naciskiem jednostkowym 0,1—2,0 MPa w cią-

gu 10—30 min, po czym odpowietrza się masę przez kilkakrotne zwolnienie nacisku i powrót do pierwotnej wartości nacisku. Na drugim etapie uformowaną masę chłodzi się do temp. 160°C z szybkością 0,5—2,5 deg/min pod wzrastającym w miarę chłodzenia ciśnieniem. Na trzecim etapie, po osiągnięciu przez masę temp. 160°C, zwiększa się szybkość chłodzenia do 1—5 deg/min i prowadzi ten proces pod ciśnieniem 1,5—4 MPa aż do osiągnięcia przez masę temperatury zbliżonej do temperatury otoczenia (wg Biul. Urz. Pat. 1994, nr 12, 26—27).

Sucha mieszanka zaprawy klejowej do łączenia elementów budowlanych, zwłaszcza z betonu komórkowego (Zgłoszenie nr 296 870, Przedsiębiorstwo Wielobranżowe „Solbet”, Solec Kujawski)

Mieszanka składa się z 1,5—2% wag. terpolimeru octan winylu /etylen/ chlorek winylu, 40—45% wag. cementu portlandzkiego, 50—60% wag. piasku o uziarnieniu do 0,5 mm oraz 4—5% wag. środka rozjaśniającego, np. kredy (wg Biul. Urz. Pat. 1994, nr 12, 27).

Sucha mieszanka klejowa do materiałów budowlanych (Zgłoszenie nr 296 872, Przedsiębiorstwo Wielobranżowe „Solbet”, Solec Kujawski)

Mieszanka składa się z 4,8—5,1% wag. kopolimeru monomeru winylowego z etylenem, 54—59% wag. drobnoziarnistego napełniacza mineralnego w postaci piasku o uziarnieniu do 0,5 mm i mączki dolomitowej, 0,18—0,21% wag. hydroksymetylocelulozy oraz 38—42% wag. cementu portlandzkiego. Mieszanka jest przeznaczona zwłaszcza do klejenia np. styropianu do ścian zewnętrznych budynku i tkaniny do styropianu podczas ocieplania budynków metodą lekką (wg Biul. Urz. Pat. 1994, nr 12, 27).

c.d. na str. 35