

# Recykling tworzyw sztucznych

E.M. Siedlecka

Wydział Chemii UG, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk



## 1. Wprowadzenie

Tworzywa sztuczne to syntetyczna materia organiczna otrzymana z np. gazu ziemnego, ropy naftowej czy celulozy w wyniku procesu polimeryzacji. Tworzywa są plastyczne więc można je formować. Charakteryzują się małą gęstością, odpornością na korozję oraz łatwością recyklingu. Wykorzystywane są do produkcji opakowań, ubrań, niektórych elementów budowlanych, samochodowych, zabawek, urządzeń domowych (Awaja & Pavel, 2005). Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne łączą potrzeby nowoczesnego życia z kwestiami zrównoważonego rozwoju. Oszacowano, że całkowita ilość wytworzonych produktów plastikowych na świecie, wzrosła z 1,5 mln ton (1950 rok) do 245 mln ton (dane na rok 2008) (PlasticsEurope, 2010). Europejska produkcja plastiku (UE 27 + Norwegia i Szwajcaria) o wartości 60 mln ton rocznie stanowi 25% globalnej produkcji. Jak przedstawia rysunek 1 w prezentacji, przemysł opakowaniowy jest największym konsumentem plastiku, (37%), na dalszych miejscach plasuje się: przemysł budowlany (21%), motoryzacyjny (8%), elektryczny (6%), a rolniczy, medyczny, turystyczny stanowią pozostałe 28% (EUPR, 2010).

Do najważniejszych rodzajów tworzyw sztucznych zaliczamy (Compendium of Technologie, 2009): tworzywa termoplastyczne i tworzywa termoutwardzalne. Tworzywa termoplastyczne mogą być poddawane wielokrotnie obróbce termicznej, podczas której mięknią i topnieją, a po ochłodzeniu ponownie stają się twarde. Ta właściwość powoduje, że ze starych wyrobów, można otrzymać nowe produkty w wyniku prostych procesów (recykling materiałowy). Przykładem są produkty wykonane z PE (polietylenu), PS (polistyrenu), PET czy też PCV (polichlorku winylu). Stanowią one 80% wszystkich wykorzystywanych tworzyw sztucznych. Z kolei tworzywa termoutwardzalne (duroplasty) mogą być roztapiane i formowane, ale po uformowaniu pozostają twarde i nie mięknią pod wpływem ogrzewania. Do tych tworzyw należą: epoksydy, fenoplast, poliuretany, politetrafluoroetylen (PTFE), żywice poliestrowe. Tworzywa te stanowią 20% wszystkich stosowanych tworzyw.

Aby nadać polimerom odpowiednie właściwości mechaniczne i fizykochemiczne dodaje się do nich: a) napełniacze polepszające własności mechaniczne, sztywność, odporność cieplną, obniżające cenę gotowego wyrobu; b) stabilizatory poprawiające stabilność termiczną,

przeciwdziałają rozpadowi polimeru pod wpływem tlenu i promieniowania UV; c) zmiękczacze (plastyfikatory) ułatwiające przetwórstwo oraz modyfikujące mechaniczne i cieplne własności tworzyw; d) barwniki, pigmenty - nadające wyrobowi barwę; e) antystatyki eliminujące elektryzowanie się tworzyw przez modyfikację ich właściwości powierzchniowych; f) antypireny - opóźniacze palenia, wywołujące efekt samogaśnięcia tworzywa lub w inny sposób obniżają jego palność, dymotwórczość itd.

Z roku na rok korzystamy z coraz większej ilości tworzyw sztucznych o nieznaczej biodegradacji, które składowane jako odpad rozpadają się głównie w procesie fotodegradacji i stanowią znaczące źródło mikroplastików w środowisku. Składowanie jest niewątpliwie najgorszym sposobem unieszkodliwiania odpadów, zarówno z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. Od lat 70-tych XX wieku prowadzone są badania nad recyklingiem tworzyw sztucznych. Pozwoliły one na rozwój różnych technologii ich przeróbki, które możemy podzielić na trzy grupy (Tabela 1 prezentacja):

1. Recykling mechaniczny (materiałowy),
2. Recykling chemiczny (surowcowy np. depolimeryzacja, wykorzystanie tworzyw jako substytutu koksu w procesie wielkopieczowym, upłynnienie itp.),
3. Recykling energetyczny (spalanie w piecach cementowych, wytwarzanie energii z odpadów: RDF, RPF).

Technologie recyklingu mają na celu ograniczenie eksploatacji źródeł surowców naturalnych takich jak ropa naftowa oraz zminimalizowanie wpływu odpadowych tworzyw sztucznych na środowiska. Dobór technologii jest bardzo istotny i zależy od wielu czynników, które wpływają na koszty danego procesu. Analizy wskazują, że obecnie opłacalny lub tylko w niewielkim stopniu dofinansowywany jest recykling następujących materiałów: butelek PET i HDPE, opakowań z EPS (spienionego polistyrenu), rur i framug z PCV, folii z przemysłu rolniczego, zderzaków samochodowych. Ponadto odpady tworzyw sztucznych uważa się za najbardziej obiecujące źródło do produkcji paliw ze względu na ich wysoką wartość opałową (około 35 MJ/kg czyli podobną do wartości opałowej ropy naftowej – tabela 2 prezentacja) i w przeciwieństwie do drewna, papieru, czy odpadów komunalnych niewielką zawartość wody (wpływającą znacząco na wartość opałową danego materiału).

Skład tworzyw sztucznych może być różnorodny i zawierać substancje niepożądane (związki bromoorganiczne, atomy azotu, halogenków, siarki), powodujące podczas recyklingu lub rozkładu zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka. Rodzaj tworzywa sztucznego i jego skład determinują procesy przygotowawcze oraz warunki prowadzenia konwersji, zastosowaną

temperaturę rozkładu czy spalania tworzywa, ilość niezbędnej do tego procesu energii, rodzaj dostarczanego paliwa, skład gazów odlotowych (np. tworzenie się niebezpiecznych  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ), skład otrzymanych podczas spalania popiołów czy korozyjność produktów procesu. Dlatego tworzywa mają być źródłem do produkcji paliw jeżeli:

- a) istnieją odpowiednie procesy przygotowujące surowiec do głównego procesu konwersji (różne rodzaje tworzyw różne sposoby ich przygotowania),
- b) jest opracowana metoda efektywnej konwersji tworzywa w paliwo (paliwo stałe, ciekłe lub gazowe),
- c) spalanie paliw z tworzyw pozwala na otrzymanie gazów odlotowych o jakości zgodnej z obowiązującym prawem.

## 2. *Recykling tworzyw sztucznych*

W skład systemu organizacji recyklingu tworzyw sztucznych wchodzi następujące elementy:

- właściwa polityka ustawodawcza państwa sprzyjająca recyklingowi,
- rozwój technologii przetwarzania odpadów i projektowanie dóbr z możliwie najszerszym wykorzystaniem materiałów podatnych recyklingowi,
- projektowanie dóbr jednorodnych materiałowo (prosty demontaż i segregacja odpadów),
- szerzenie oświaty proekologicznej oraz promowanie i organizacja zachowań proekologicznych w społeczeństwie,
- logistyka sortowania, gromadzenia i odbioru zużytych dóbr oraz ich elementów składowych.

### a. *Recykling mechaniczny (materiałowy)*

Recykling mechaniczny zwany również w literaturze materiałowym, to proces w którym prowadzi się oczyszczanie odpadowego materiału, rozdrabnianie, mielenie, topienie i powtórne granulowanie bez chemicznej dekompozycji polimeru (Polaczek et.al, 1998, Zieliński, 2003). Recykling ten ma na celu wytworzenie nowego produktu w wyniku prostej obróbki termiczno-mechanicznej. Nadają się do niego tylko tworzywa termoplastyczne takie jak PE, PP, PET, PS. Zużyte tworzywa sztuczne takie jak butelki z PET czy pojemniki ze styropianu selektywnie zebrane, umyte i zgranulowane są surowcem do produkcji tekstyliów, materiałów opakowaniowych, i innych produktów codziennego użytku. Produkty pochodzące z recyklingu mają wiele atrakcyjnych właściwości. Są trwałe, lekkie, łatwe do obróbki, cięcia i łączenia. W przeszłości mogły wyprzeć z rynku stal, drewno czy cement.

Przykładem surowca powszechnie poddawanego recyklingowi materiałowemu są wysortowane z odpadów komunalnych butelki PET (rys. 2. prezentacja). Odpady te poddaje się procesom przygotowawczym takim jak usunięcie naklejek, nakrętek i innych zanieczyszczeń (PCV, PP papier). Jest to konieczne w celu otrzymania czystego surowca do dalszej przeróbki. Wysegregowany materiał PET jest płatkowany, myty i granulowany. Podstawowe zanieczyszczenie PET w procesie recyklingu stanowi PVC (Awaja and Pavla, 2005; Hurd, 1997). Polimery te mają różne temperatury topnienia i mięknięcia; PET topi się w temperaturze 260°C, podczas gdy PVC w 200°C uwalniając przy tym kwas solny powodujący niszczenie PET (żółknienie i kruchość). W temperaturze topnienia PET, PVC pali się i ulega zwęgleniu. Spalony PVC tworzy czarne plamki na przezroczystym PET, czyniąc go bezużytecznym dla wielu zastosowań. Stanowi również poważne zagrożenie dla aparatury procesowej. Nawet bardzo niskie stężenie PVC (< 100 ppm) w stopie, może powodować podczas przetwarzania PET, degradację, przebarwienia oraz znacznie obniżać jakość całej partii (Beck et al., 1992; Kobler, 1993; Paci and La Mantia, 1999, Zang et al., 2014). Końcowy produkt przy recyklingu materiałowym jest nazywany recyklatem lub regeneratem (Mengel). Recyklat najczęściej posiada inne zastosowanie od pierwotnego tworzywa np. recyklat z butelek PET jest surowcem w zakładach tekstylnych czy do produkcji wykładzin (Welle, 2013). Sam proces jest przyjazny dla środowiska i zgodny z założeniami zrównoważonego rozwoju.

W ostatnich latach w Polsce zastosowanie recyklingu mechanicznego do odzysku PET wzrasta i wynosi ok. 44 % rocznie (Koszkul, 2003). Jedynym z państw gdzie recykling PET jest dobrze zorganizowany jest Dania (Welle, 2011). Mieszkańcy segregują odpady i zwracają butelki PET prawie w stu procentach, a sprzedawcy mają obowiązek handlowania napojami alkoholowymi oraz gazowanymi w butelkach zwrotnych (Melcer et al., 2011). W Niemczech odzyskuje się aż 68% odpadów PET, a zbiórki butelek są również organizowane w sklepach. W Polsce oddać butelkę zwrotną można tylko za okazaniem paragonu i to nie we wszystkich punktach handlowych. Tym sposobem maleje zaangażowanie Polaków w oddawaniu butelek i ponownego ich wykorzystania przez producenta. Z kolei selektywna zbiórka PET w gniazdach daje wielokrotnie materiał o złej jakości.

Innym przykładem recyklingu mechanicznego tworzyw sztucznych są materiały odzyskane z samochodów. W przeciętnym samochodzie osobowym ilość zastosowanych tworzyw sięga 9,3% całkowitej masy pojazdu. Największy udział mają poliuretany, (19,5%) stosowane jako gąbki w konstrukcji siedzeń, kierownice i deski rozdzielcze. Drugim w kolejności tworzywem jest PCV (15,8%) wykorzystywany jako izolacja przewodów elektrycznych i powłoki

ochronne, a z PP wykonana jest obudowa akumulatora, zbiornik paliwa oraz zderzaki. Poza tym stosowane są elastomery, kopolimer ABS, poliamidy. PP odzyskiwany jest w recyklingu dwuetapowym. Najpierw oczyszczone zderzaki i obudowy akumulatorów PP rozdrabnia się zgrubnie i usuwa metale. Następnie miele się na mokro, myje i suszy. Otrzymane wiórki poddaje się homogenizacji. W drugim etapie z wiórek wytwarza się np. kołpaki do kół samochodowych metodą wtrysku. Innym tworzywem odzyskiwanym z samochodów są opony, które w znacznej części kierowane są do dalszego użytkowania lub przerobu (Prevero, 2003). Alternatywę stanowi przerób zużytych opon na wykładziny podłogowe. W procesie tym stosuje się drobnoziarnistą i czystą mączkę gumową, którą uzyskuje się poprzez kilkustopniowe rozdrabnianie opon oraz usuwanie metali i kordu z tkanin. Innymi metodami uzyskiwania rozdrobnionego materiału z opon jest połączenie metody mechanicznej i termicznej lub kriogenicznej. W pierwszym przypadku opony poddawane są działaniu wysokiej temperatury, która powoduje degradację kauczuku, w drugiej, chłodzeniu pociętych wcześniej opon ciekłym azotem, o temperaturze  $-80^{\circ}\text{C}$ . Proces chłodzenia odbywa się poniżej temperatury kruchości gumy, którą następnie rozdrabnia się za pomocą specjalnego młyna młotkowego. Tak uzyskany granulata zawiera mniej zanieczyszczeń niż ten, który powstaje w wyniku rozdrabniania mechanicznego, ale niestety wiąże się to z wyższymi kosztami jego otrzymywania. Po dodaniu substancji zlepiających rozdrobniona guma znajduje zastosowanie przy produkcji nawierzchni bieżni, placów zabaw, produkcji elastycznej kostki brukowej lub do wykładzin dźwiękochłonnych. Drobna mączka gumowa dodawana jest do mieszanek, z których produkuje się rozmaite maty i dywaniki gumowe.

Ze względu na duży nakład pracy, w wielu wypadkach bardziej opłaca się spalać opony jako paliwo zastępcze w piecach cementowych niż poddawać je recyklingowi mechanicznemu, co ma obecnie największe zastosowanie. Zaletą jest wykorzystanie siarki zawartej w oponach, w procesie powstawania klinkieru cementowego.

Innym przykładem recyklingu materiałowego jest recykling ram okiennych z PCV uzyskiwanych podczas prac remontowych i rozbiórkowych. Polega on na oddzieleniu od szkła i części metalowych ram, które są rozdrabniane i wykorzystywane do produkcji nowych profili okiennych w mieszance ze świeżym surowcem. Odpady tworzyw sztucznych mogą również pochodzić z pokryć dachowych, ale wówczas recykling obejmuje dodatkowo sortowanie, cięcie i czyszczenie odpadów.

Wciąż wzrasta zainteresowanie mechaniczną metodą przerobu odpadów z tworzyw sztucznych, ponieważ jest to jeden z prostszych sposobów ich ponownego wykorzystania, a przepisy unijne

zobowiązują kraje członkowskie do wzrostu odzysku surowców z odpadów w tym odpadów komunalnych.

*b. Recykling chemiczny (surowcowy)*

Technologia recyklingu surowcowego oparta jest na otrzymywaniu z makrocząsteczek polimeru macierzystego frakcji o mniejszej masie cząsteczkowej i/lub monomeru, czyli na depolimeryzacji. Tak otrzymany surowiec może być ponownie wykorzystany do wytworzenia pełnowartościowych tworzyw bądź jako dodatek do wytwarzania innych produktów chemicznych, a odpady z procesu (petrochemiczne frakcje lekkie i ciężkie) mogą stanowić domieszkę do paliw i smarów. Recykling surowcowy stosowany jest do polimerów kondensacyjnych. Do depolimeryzacji wykorzystuje się procesy hydrolizy, aminolizy i alkoholizy (rys. 3. prezentacja), które stosowane są przede wszystkim do odpadów PET. **Hydroliza** polega na rozkładzie PET wodą, pod ciśnieniem i w wysokiej temperaturze zgodnie z reakcją przedstawioną na rys. 3a w prezentacji. W wyniku tej reakcji uzyskuje się kwas tereftalowy i glikol etylenowy, które po oczyszczeniu są surowcami do produkcji PET. **Metanoliza** polega na rozkładzie tworzywa na gorąco pod ciśnieniem za pomocą metanolu (rys. 3c w prezentacji). Produktami tej reakcji jest glikol etylenowy i tereftalan dimetylu. Znaczenie tego procesu w przemyśle znacznie straciło na ważności z chwilą zastąpienia tereftalanu dimetylowego jako surowca wyjściowego do produkcji PET, kwasem tereftalowym. Produkty hydrolizy i metanolizy odpadowego PET z powodu niewystarczającej czystości muszą być poddane uciążliwemu oczyszczaniu, co ma wpływ na rachunek ekonomiczny tych procesów. Natomiast stosowanie skomplikowanych instalacji, wysokiej temperatury, ciśnienia, katalizatorów oraz ścisłej kontroli parametrów powoduje ograniczenia w upowszechnianiu tej grupy metod recyklingu.

Z kolei glikoliza ma na celu częściowy rozkład polimeru do krótkich fragmentów (łańcuchów) budujących tworzywa sztuczne. Proces ten realizowany jest poprzez ogrzewanie tworzywa z glikolem, a parametry procesu mają wpływ na długość uzyskiwanych cząsteczek. Uzyskany glikolizat z PET ma zastosowanie w produkcji nienasyconych żywic poliestrowych, które służą do wytwarzania laminatów poliestrowych.

Firma Tenjin Ltd. w Japonii wykorzystuje metanolizę i glikolizę do depolimeryzacji PET. W wyniku tego procesu otrzymuje tereftalan dimetylu (DMT), który następnie jest przeprowadzany w kwas tereftalowy. Otrzymany PET wykorzystywany jest w przemyśle tekstylnym jak i w przemyśle spożywczym. W 2003 r. Tenjin Ltd Company wykorzystowało ten proces do produkcji 62 tyś. ton PET. Schemat technologii recyklingu surowcowego PET został

przedstawiony na rys. 4. w prezentacji. Technologia ta jest bardziej ekonomiczna niż pozyskiwanie PET z ropy naftowej. Z kolei firma Aies Co. Ltd. rozwinęła technologię produkcji żywic poliestrowych przez depolimeryzację PET przy użyciu glikolu etylenowego do wysokiej czystości monomeru tereftalanu bishydroksyetylenu.

### *2.2.1. Recykling surowcowy metodami termicznymi*

Recykling surowcowy metodami termicznymi jest sposobem postępowania ze zmieszanyimi odpadami tworzyw sztucznych, zanieczyszczonymi, z dodatkami różnych wypełniaczy. Polega ona na konwersji polimerów do związków małowcząsteczkowych i ich użyciu, po przerobieniu, jako surowców chemicznych lub paliw. Stosowanymi w tym celu procesami termicznymi są: piroliza, zgazowanie i hydrokraking.

**Piroliza** to termiczny rozkład substancji organicznych bez dostępu tlenu z powietrza w temperaturze 300-600<sup>0</sup>C (piroliza niskotemperaturowa, zwana wylewaniem). Pod wpływem ogrzewania w cząsteczkach polimerów rozrywane są wiązania chemiczne i powstają rodniki, które reagują ze sobą dając produkty pirolizy: gazy pirolityczne (m.in.: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl), produkty ciekłe (olej pirolityczny, smołę, wodę) i produkty stałe (zwęgloną substancję organiczną, tzw. koks i nieorganiczne składniki). Proces pirolizy tworzyw sztucznych prowadzony jest w reaktorach fluidalnych lub piecach obrotowych. Odpady w postaci granulatu mogą być dodawane w ilości 1-2% do mieszanki węglowej poddawanej koksowaniu (tzw. kopyroliza wykorzystywana w przemyśle metalurgicznym).

**Zgazowanie** odpadów polega na ich przekształceniu w paliwo gazowe w obecności niewystarczającej do całkowitego spalania ilości utleniacza (tlenu, pary wodnej, CO<sub>2</sub>). Temperatura procesu wynosi 1350-1600<sup>0</sup>C, a ciśnienie ok. 150 barów. Zachodzą tu reakcje: spalania, rozkładu pary wodnej, redukcji CO<sub>2</sub>. Głównym produktem jest gaz składający się z CO, H<sub>2</sub> (gaz syntezowy) i CO<sub>2</sub>, natomiast stała pozostałość zawiera węgiel pierwiastkowy i nieorganiczne składniki zgazowanego tworzywa (napełniacze, zanieczyszczenia). W pierwszym etapie odpady poddaje się termicznemu uplastycznianiu (topieniu), a następnie kieruje do reaktora. Gaz ze zgazowania może być spalany lub wykorzystywany jako surowiec chemiczny np. do wytwarzania metanolu, amoniaku, kwasu octowego i innych chemikaliów. Technologia ta jest wykorzystana w Japonii w Showa Denko K. K., od 2003r. i w Ube Industries od 2008 r. (rys. 5 prezentacja).

Jak wspomniano wcześniej niesegregowane i brudne odpady z tworzyw sztucznych z powodzeniem mogą być wykorzystane w przemyśle metalurgicznym np. w procesie

wielkopieczowym jako substytut koksu (Fink, 1999; Kim et al., 2002) oraz jako dodatek w procesie koksowania węgla. W procesie produkcji koksu główną rolę odgrywają procesy pirolityczne, natomiast w procesie wielkopieczowym – spalanie i zgazowanie. Po raz pierwszy podawanie odpadowych tworzyw sztucznych do wielkiego pieca rozpoczęto w hutach w Niemczech i Japonii w roku 1995 (rys. 6. prezentacja) (Burgert 1996, Furukawa 1998, Maki & Ariyama 2003; Okuwaki, 2004). W wielkim piecu reakcją egzotermiczną jest spalanie koksu oraz paliw zastępczych. Generowane ciepło konieczne jest do redukcji tlenków żelaza oraz stopienia powstającego żelaza. W zależności od obiektu, olej opałowy lub koks zastępowany jest tworzywami sztucznymi w ilości kilkudziesięciu kilogramów na tonę surowki. Metoda ta pozwala na duże oszczędności, z jednej strony dzięki ograniczeniu zakupu drogiego koksu, a z drugiej dzięki zapłacie za odbiór odpadów. Zastosowanie odpadów z tworzyw sztucznych przyczynia się do zmniejszenia ilości CO<sub>2</sub> powstającego w procesie wielkopieczowym o ok. 30% w porównaniu z zastosowaniem tylko koksu i pyłu węglowego. Dodatkowo, powstający gaz redukcyjny, który odzyskiwany jest na wyjściu z wielkiego pieca, wzbogacony w węglowodory powstałe z rozkładu tworzyw sztucznych posiada wyższą wartość opałową.

PVC zawierający w swoim składzie atomy chloru, powinien być usuwany ze strumienia odpadów wprowadzanych do wielkiego pieca ze względu na możliwość powstawania dioksyn oraz korozyjne własności związków chloru powstające podczas jego rozkładu. Graniczna zawartość chloru w surowcu nie powinna przekraczać 1% wag. Przy wyższej zawartości chloru instalacja powinna być wyposażona w oczyszczanie gazów oparte na absorpcji chemicznej oraz oczyszczaniu katalitycznym lub adsorpcyjnym a urządzenia wielkiego pieca wykonane z materiałów o wysokiej odporności na korozję. W Japonii opracowano metodę pozwalającą na korzystanie z odpadów o znacznej zawartości chloru (powyżej 2%). Polega ona na wstępnym ogrzewaniu surowców zawierających chlor w temperaturze 300–400°C, w atmosferze beztlenowej, gdzie ulegają one termicznemu rozkładowi z wydzieleniem chlorowodoru. Substancja, po ochłodzeniu i granulowaniu, może być zastosowana w wielkim piecu. Z kolei HCl jest absorbowany w wodzie, rafinowany przez destylację i odzyskiwany jako kwas solny. Wysokie koszty budowy stacji odchlorowodorowania sprawiają, iż najczęściej PVC jest usuwany ze strumienia odpadów wprowadzanych do wielkiego pieca.

Metoda wstępnego odchlorowodorowania PCV wykorzystywanego jako paliwo w piecach hutniczych została rozwinięta przez Plastic Waste Management Institute w Japonii w kooperacji z innymi jednostkami badawczymi i przemysłowymi, co doprowadziło do



wprowadzenia tego procesu na skalę przemysłową w 2004 r. przez JEF Steel Corporation. Schemat tej technologii zamieszczono na rys. 6 w prezentacji.

### 2.2.2. *Uptynnianie tworzyw sztucznych*

Konkurencyjną metodą w stosunku do pirolizy jest kraking katalityczny. Pozwala on, w pewnych granicach, kontrolować zarówno wydajność jak i dystrybucję produktów degradacji polimerów, a także obniżyć temperaturę procesu. W typowym krakingu katalitycznym z zastosowaniem przemysłowych katalizatorów prowadzonym w reaktorze fluidalnym, w zakresie temperatur 450-515°C, polietylen ulega przemianie w węglowodory gazowe (wydajność 40-50 %) i ciekłe (wydajność 30-40 %) (Marinkat, 1999). Procesy zarówno pirolizy, pirolizy z udziałem katalizatorów czy też krakingu katalitycznego polimerów przebiegają z wytworzeniem frakcji węglowodorów bogatych w olefiny i związki aromatyczne. Ich ilość można ograniczyć przeprowadzając degradację polimerów w procesie hydrokrakingu. Hydrokraking polimerów polega na hydrogenolizie makrocząsteczek polimerów w warunkach podwyższonej temperatury z równoczesnym uwodornieniem powstających produktów. Optymalna temperatura procesu, przy której uzyskano największą wydajność ciężkiej benzyny wynosiła 425°C. Innym wariantem przerobu odpadów polimerowych jest dodawanie ich do ciężkiego oleju próżniowego i poddawanie takiej mieszaniny hydrokrakingowi (Karayildirim 2001, Ucaret al. 2002).

W próbach w instalacji niemieckiej upłynniania węgla z dodatkiem 25% odpadów z tworzyw sztucznych uzyskano gazy węglowodorowe, benzyny, oleje dieslowe i smarowe z łączną wydajnością 90% przy użyciu 3,5% wagowo wodoru. Hydrokraking odpadów z tworzyw sztucznych jest procesem bardziej ekonomicznym niż proces ich spalania: ze spalania 1Mg odpadów można wytworzyć 1,7 MWh energii elektrycznej, podczas gdy ze spalania produktów hydrolizy uzyskanych z 1Mg odpadów wytwarza się 6,8 MWh energii. Przykład technologii upłynniania tworzyw sztucznych zamieszczono na rys. 7.

### 2.3. *Recykling energetyczny*

Recykling energetyczny polega na spalaniu polimerów jako paliw głównie stałych. Jak wspomniano wcześniej, nie wolno utylizować tym sposobem PCV, ponieważ podczas spalania tego tworzywa do powietrza wprowadzane są dioksyny. Inne produkty wydzielające się podczas spalania tworzyw sztucznych to: fosgen, HBr, nitrozwiązki, nienasycone związki organiczne, chlorowcopochodne organiczne, alkohole, aldehydy. Mają one silne własności

toksyczne jednak ich udział procentowy w produktach spalania tworzyw jest niewielki i dlatego nie są zaliczane do podstawowych produktów termicznego rozkładu i spalania tego typu materiałów. Recyklingowi energetycznemu poddawany jest materiał bardzo zanieczyszczony i trudny do oczyszczenia z odpadów komunalnych. Ze względu na zwiększenie emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery wprowadza się ograniczenia dotyczące spalania tworzyw sztucznych oraz odchodzi się od tej technologii. Uważa się, że priorytetem jest jednak recykling materiałowy i surowcowy, a dopiero w przypadku, gdy uzyskany odpad nie nadaje się do dwóch pierwszych rodzajów recyklingu można poddać go recyklingowi energetycznemu.

### *3. Podsumowanie*

Tworzywa sztuczne składowane w sposób zorganizowany, czy też wyrzucone nielegalnie, wcześniej czy później będą ulegały rozkładowi do mikroplastików, zwiększając ich balast w środowisku. Mikroplastki w środowisku naturalnym występują w bardzo dużym rozproszeniu, co na obecnym etapie zaawansowania technologicznego uniemożliwia ich efektywne usuwanie, utylizację lub zagospodarowanie. Jedynym rozwiązaniem jest niedopuszczenie do ich rozkładu w środowisku. Zaraz po wykorzystaniu powinny być one ponownie zagospodarowane. Jeżeli zostaną poddane recyklingowi, mogą stać się źródłem surowców, zastępując surowce naturalne takie jak ropa naftowa czy węgiel. Mogą posłużyć do produkcji nowych tworzyw sztucznych lub też paliwa o wysokiej wartości opałowej w postaci stałej, ciekłej lub gazowej. Niezmiernie ważne jest jednak dopasowanie technologii recyklingu do rodzaju tworzywa oraz opłacalność danego procesu. Nie zawsze najlepsze rozwiązania z punktu widzenia środowiska są uzasadnione ekonomicznie. Efektywna konwersja tworzyw wymaga odpowiedniej technologii dostosowanej do lokalnych warunków ekonomicznych, środowiskowych, społecznych i technicznych. Zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju tworzywa powinny być przetwarzane w produkty tyle razy ile jest to możliwe, a dopiero, gdy nie ma możliwości dalszego ich przetwarzania ze względu na ich stan fizycznochemiczny, zagospodarować je do produkcji paliw. Takie postępowanie pozwoli nam na znaczne ograniczenie mikroplastików w środowisku pochodzących z niekontrolowanego rozkładu odpadowych tworzyw sztucznych.

#### Literatura:

- Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage.* 29 (2009) 2625-2643;
- Awaja F., Pavel D., Recycling of PET, A review, *European Polymer Journal* 41 (2005) 1453–1477;

Beck, M.H., Rollend, G.F., Nichols, R.C., Muszynski, J., (1992) Electrostatic separation of plastic materials, US Patent No. 5118407. dost: <http://www.freepatentsonline.com/5118407.html>.

Converting waste plastics into a resource, Compendium of Technologie, (2009), United Nations Environmental Programme Division of Technology, Industry and Economics International Environmental Technology Centre Osaka/Shiga, Japan;

EuPR (European Plastics Recyclers), 2010. How to increase the mechanical recycling of postconsumer plastics: Strategy paper of the European Plastics Recyclers association. dost: <http://www.plasticsrecyclers.eu/uploads/media/eupr/HowIncreaseRecycling>.

Fink, J.K.: Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51 (1999) 239-252;

Hurd, D.J., 1997. Best Practices and Industry Standards in PET Plastic Recycling, Prepared for the Washington State Department of Community, Trade and Economic Development's Clean Washington Center. dost: <http://www.napcor.com/pdf/Master.pdf>

Karayildirim T., Yanik J., Ucar S., Saglam M., Yuksel M., Conversion of Plastics/HVGO mixtures to fuels by two-step processing, Fuel Process Technol., 73 (2001) 23;

Kim D., Shin S., Sohn S., Choi J., Ban B.: Waste plastics as supplemental fuel in the blast furnace process: improving combustion efficiencies. Journal of Hazardous Materials, B94 (2002) 213-222;

Kobler, R.W., 1993. Polyvinyl chloride-polyethylene terephthalate separation process and product, US Patent No. 5234110. dost: <http://www.freepatentsonline.com/5234110.html>

Koszul J., Mazur P., Kompozyty z recyklatu poli(tereftalanu etylenu) z krótkim włóknem szklanym, Kompozyty (composites) 3 (2003) 8;

Megieli E., Recykling surowcowy odpadowego PET, dost: <http://www.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/Megieli/24wst.pdf>;

Melcer A., Klugmann E., Ciunel K., Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska (2011), str 1;

Mertinkat J., Kirsten A., Predel M., Kaminsky W., Cracking catalysts used as fluidized bed material in the Hamburg pyrolysis process, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 49 (1999) 87;

Paci, M., La Mantia, F.P., Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate. Polym. Degrad. Stab. 63 (1999) 11-14;

PlasticsEurope, 2010. The Compelling Facts About Plastics 2009: An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2008 in Europe. dost: <http://www.plasticseurope.org/plastics-industry/market-data.aspx>;

Polaczek J., Machowska Z., Wilgosz Z., (1998) Konferencja "Recykling Tworzyw Sztucznych", Wrocław 1998, 75;

Previero D., Tworzywa 3 (2003) 38-39;

Ucar S., Karagoz S., Karayildirim T., Yanik J., Conversion of polymers to fuels in a refinery stream, J. Polym. Deg. Stab., 2002, 75, 161.

Welle F., Is PET bottle-to-bottle recycling safe? Evaluation of post-consumer recycling processes according to the EFSA guidelines, Resources, Conservation and Recycling 73 (2013) 41- 45;

Welle F., Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview, *Resources, Conservation and Recycling* 55 (2011) 865– 875;

Zieliński T., *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, 1 (2003) 32-35;

Zhang H., Wen Z. G., The consumption and recycling collection system of PET bottles: A case study of Beijing, China, *Waste Management* 34 (2014) 987–988;

---

Finansowanie:



Partnerstwo:



Współpraca:



Patronat:

