

Redakcja naukowa

Jacek Kijeński

Andrzej K. Błędzki

Regina Jeziórska

# Odzysk i recykling materiałów polimerowych

 PWN

# Odzysk i recykling materiałów polimerowych



Redakcja naukowa

Jacek Kijeński

Andrzej K. Błędzki

Regina Jeziórska

# Odzysk i recykling materiałów polimerowych



Projekt okładki i stron tytułowych **Małgorzata Penczonek**

Ilustracja na okładce **almagami/shutterstock**

Redaktorzy inicjujący **Agnieszka Przednowek, Urszula Pawłowska**

Koordynator produkcji **Mariola Grzywacka**

Łamanie **Auto Graf, Warszawa**

Książka, którą nabyłeś, jest dziełem twórcy i wydawcy. Prosimy, abyś przestrzegał praw, jakie im przysługują. Jej zawartość możesz udostępnić nieodpłatnie osobom bliskim lub osobiście znanym. Ale nie publikuj jej w internecie. Jeśli cytujesz jej fragmenty, nie zmieniaj ich treści i koniecznie zaznacz, czyje to dzieło. A kopiując jej część, rób to jedynie na użytek osobisty.

Szanujmy cudzą własność i prawo

Więcej na [www.legalnakultura.pl](http://www.legalnakultura.pl)

*Polska Izba Książki*

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA  
Warszawa 2011

ISBN 978-83-01-16642-7

Wydanie I – 1 dodruk  
Warszawa 2014

Wydawnictwo Naukowe PWN SA  
infolinia 801 33 33 88  
tel. 22 69 54 321; faks 22 69 54 288  
e-mail: [pwn@pwn.com.pl](mailto:pwn@pwn.com.pl); [www.pwn.pl](http://www.pwn.pl)  
Druk i oprawa: OSDW Azymut Sp. z o.o

# Spis treści

<b>Słowo wstępne</b> . . . . .	9
<b>Wprowadzenie</b> <i>Jacek Kijęński</i> . . . . .	11
<b>Rozdział 1. Kompleksowa analiza i ocena krajowej bazy tworzyw polimerowych</b> <i>Jacek Kijęński, Paweł Rejewski</i> . . . . .	23
1.1. Wprowadzenie. . . . .	23
1.2. Rynek polimerów – podaż, popyt, prognozy zużycia, segmentacja. . . . .	24
1.3. Relacje bilansowe w łańcuchu przemian polimerów . . . . .	31
1.4. Uproszczony model bilansowy łańcucha przemian polimerów . . . . .	39
1.5. Bilans łańcucha przemian polimerów – model zaawansowany . . . . .	43
1.6. Podsumowanie . . . . .	46
Skróty nazw polimerów . . . . .	47
Inne skróty (w tym nazwy geograficzne, organizacje, instytucje) . . . . .	48
Literatura . . . . .	48
<b>Rozdział 2. Maszyny i urządzenia w procesie recyklingu</b> <i>Zenon Tartakowski, Andrzej Błędzki</i> . . . . .	49
2.1. Wprowadzenie. . . . .	49
2.2. Składowanie odpadów . . . . .	50
2.3. Sortowanie i identyfikacja odpadów . . . . .	57
2.4. Rozdrabnianie odpadów . . . . .	67
2.5. Mycie i suszenie odpadów . . . . .	73
2.6. Podsumowanie . . . . .	76
Literatura . . . . .	77
<b>Rozdział 3. Odzysk energetyczny</b> . . . . .	78
3.1. Wprowadzenie <i>Andrzej Mianowski, Jerzy Walendziewski</i> . . . . .	78
3.2. Termiczny i termokatalityczny rozkład poliolefin <i>Andrzej Mianowski, Izabela Baraniec-Mazurek, Tomasz Siudyga, Anna Tokarska</i> . . . . .	82
3.2.1. Termiczny rozkład odpadów poliolefinowych. . . . .	82
3.2.2. Katalityczny rozkład odpadów poliolefinowych. . . . .	85
3.2.3. Rozkład odpadów poliolefinowych z olejami technologicznymi. . . . .	88
3.2.4. Degradacja odpadów poliolefin w cieczech wodorodonorowych . . . . .	89
3.2.5. Wodorowe uszlachetnianie produktów termicznego i katalitycznego rozkładu odpadów poliolefinowych z olejami technologicznymi . . . . .	94
3.2.6. Instalacje przemysłowe w Polsce. . . . .	98
3.2.7. Podsumowanie . . . . .	105
3.3. Uszlachetnianie i zastosowanie produktów krakingu odpadów poliolefin i gumy <i>Jerzy Walendziewski, Marek Kulażyński</i> . . . . .	107

3.3.1. Wstęp . . . . .	107
3.3.2. Produkty gazowe krakingu odpadowych poliolefin i gumy, ich wykorzystanie . . . . .	107
3.3.3. Zastosowania ciekłego produktu krakingu poliolefin . . . . .	109
3.3.4. Właściwości i zastosowanie stałej pozostałości po krakingu . . . . .	117
3.3.5. Podsumowanie . . . . .	119
3.4. Recykling odpadowych jonitów w baterii pieców koksowniczych <i>Ryszard Wasielewski, Aleksander Sobolewski, Bogusław Tkacz, Bogumiła Filipiak</i> . . . . .	119
3.4.1. Ogólna charakterystyka jonitów . . . . .	120
3.4.2. Charakterystyka strumienia odpadów żywice jonowymiennych . . . . .	121
3.4.3. Problemy z utylizacją zużytych jonitów . . . . .	121
3.4.4. Utylizacja odpadowych polimerów w bateriach koksowniczych . . . . .	124
3.4.5. Proces koprolizy zużytych jonitów w skali laboratoryjnej . . . . .	125
3.4.6. Testy przemysłowe . . . . .	128
3.4.7. Podsumowanie . . . . .	136
Literatura . . . . .	136
<b>Rozdział 4. Recykling surowcowy</b> . . . . .	141
4.1. Wprowadzenie <i>Tadeusz Spychaj</i> . . . . .	141
4.2. Odzysk metakrylanu metylu z odpadowego PMMA <i>Marek J. Żwir</i> . . . . .	146
Podsumowanie . . . . .	154
4.3. Wykorzystanie odpadów poli(tereftalanu etylenu) do produkcji elastomerów <i>Konrad Kwiatkowski, Zbigniew Roslaniec</i> . . . . .	154
4.3.1. Wprowadzenie . . . . .	155
4.3.2. Elastomery termoplastyczne uzyskiwane metodą reaktywnego mieszania odpadowego poli(tereftalanu etylenu) z polioksytetrametylenem . . . . .	156
4.3.3. Elastomery termoplastyczne uzyskiwane metodą dynamicznej wulkanizacji kauczuków z poli(tereftalanem etylenu) . . . . .	160
4.3.4. Podsumowanie . . . . .	164
Literatura . . . . .	164
Wykaz stosowanych skrótów . . . . .	165
<b>Rozdział 5. Recykling materiałowy</b> . . . . .	166
5.1. Wprowadzenie <i>Regina Jeziórska</i> . . . . .	166
5.2. Modyfikatory do recyklingu tworzyw polimerowych <i>Regina Jeziórska, Agnieszka Szadkowska</i> . . . . .	168
5.3. Recykling poliolefin <i>Regina Jeziórska</i> . . . . .	180
5.3.1. Wprowadzenie . . . . .	180
5.3.2. Recykling poliolefin metodą wytlaczania reaktywnego. . . . .	181
5.3.3. Posumowanie . . . . .	194
5.4. Recykling poli(tereftalanu etylenu) <i>Marek Szostak, Regina Jeziórska</i> . . . . .	194
5.4.1. Wprowadzenie . . . . .	194
5.4.2. Automatyczne systemy sortowania butelek PET . . . . .	197
5.4.3. Linie do mycia i recyklingu PET. . . . .	198
5.4.4. Recykling PET metodą wytlaczania reaktywnego . . . . .	206
5.4.5. Recykling materiałowy PET w Polsce . . . . .	223
5.4.6. Podsumowanie . . . . .	224
5.5. Recykling pianki poliuretanowej <i>Tadeusz Spychaj, Grzegorz Krala, Krzysztof Kowalczyk</i> . . . . .	225
Skróty . . . . .	233
5.6. Spienianie odpadów polimerowych <i>Marek Kozłowski, Anna Kozłowska</i> . . . . .	233
5.6.1. Wprowadzenie . . . . .	233
5.6.2. Technologie spieniania . . . . .	236
5.6.3. Metody spieniania materiałów polimerowych . . . . .	240
5.6.4. Instalacje przemysłowe do spieniania materiałów polimerowych . . . . .	245
5.6.5. Spienianie kompozytów polimerowych z napełniaczami celulozowymi . . . . .	251
5.6.6. Spienianie recyklatów . . . . .	253
5.6.7. Podsumowanie . . . . .	263
5.7. Kompozyty polimerowe z napełniaczami naturalnymi . . . . .	264
5.7.1. Wprowadzenie <i>Stanisław Kuciel, Joanna Ryszkowska</i> . . . . .	264
5.7.2. Kompozyty na oświe poliolefin <i>Stanisław Kuciel, Aneta Liber-Kneć, Stanisław Zajchowski</i> . . . . .	267

5.7.3. Kompozyty poli(chlorku winylu) <i>Joanna Ryszkowska, Jolanta Tomaszewska, Stanisław Zajchowski</i> . . . . .	277
5.7.4. Kompozyty polimerów biodegradowalnych <i>Stanisław Kuciel, Aneta Liber-Kneć, Joanna Ryszkowska, Katarzyna Sałasińska</i> . . . . .	288
5.7.5. Przykłady zastosowań kompozytów z napelniającami naturalnymi <i>Stanisław Kuciel</i> . . . . .	301
5.7.6. Podsumowanie <i>Stanisław Kuciel</i> . . . . .	305
Literatura . . . . .	307
<b>Rozdział 6. Podsumowanie</b> <i>Jacek Kijeński, Andrzej Błędzki, Regina Jeziórska</i> . . . . .	314
Analizy bilansowe . . . . .	314
Baza przetwórcza dla procesów recyklingu . . . . .	315
Termoliza odpadów tworzyw polimerowych. . . . .	315
Odzysk PET . . . . .	316
Recykling poliolefin. . . . .	317
Spienianie odpadów tworzyw polimerowych . . . . .	317
Kompozyty z napelniającami naturalnymi . . . . .	318





# Słowo wstępne

Niniejsza monografia powstała w wyniku realizacji (w latach 2007–2010), koordynowanego przez Instytut Chemii Przemysłowej, Projektu Badawczego Zamawianego „**Gospodarka i rozwój technicznego wykorzystania odpadów z tworzyw polimerowych w Polsce**”.

Książka *Odzysk i recykling materiałów polimerowych* obejmuje wiele zagadnień związanych z metodami recyklingu i odzysku energetycznego tworzyw polimerowych oraz zebrane przepisy prawne regulujące w świetle aktualnego stanu wiedzy ich stosowanie.

Mamy nadzieję, że wśród Czytelników naszej książki znajdą się osoby zawodowo zajmujące się zarządzaniem odpadami lub szeroko pojętą ochroną środowiska, a także studenci wyższych uczelni z pokrewnych kierunków. Polecamy książkę również wszystkim pragnącym zrozumieć skomplikowane zależności i powiązania rzutujące na trudność w wyborze uniwersalnych, „jedynie słusznych” rozwiązań w tak ważnym dla gospodarki i światowego bilansu energii obszarze, jakim jest odzysk tworzyw polimerowych oraz pochodzących z nich surowców i energii.

Dziękujemy Autorom za udział w przygotowaniu monografii, a także pracownikom Zakładu Technologii i Przetwórstwa Polimerów Instytutu Chemii Przemysłowej im. Prof. I. Mościckiego w Warszawie: dr Marii Obłój-Muzaj, mgr Agnieszce Szadkowskiej oraz Barbarze Trzpiole, za pomoc w opracowaniu dzieła.

W imieniu wszystkich Autorów szczególne podziękowania chcielibyśmy także przekazać Pani mgr inż. Barbarze Witowskiej-Mocek za podjęcie cennej inicjatywy, dzięki której wydanie tej książki stało się możliwe.

*Jacek Kijeński  
Andrzej Błędzki  
Regina Jeziórska*







---

# Wprowadzenie

*Jacek Kijeński*

Wraz ze strategią *zrównoważonego rozwoju*, która ma na celu spowolnienie procesu wyczerpywania się zasobów surowcowych i energetycznych oraz nieodwracalnych zmian w środowisku naturalnym Ziemi, pojawiły się dwa docelowe modele rozwoju cywilizacji człowieka. Pierwszy z nich to zamknięty układ wytwarzania i konsumpcji dóbr, wymieniający z otoczeniem tylko energię. W tym systemie wszystkie dobra konsumpcyjne są wykonane z materiałów, które po zakończeniu ich cyklu życia mogą zostać poddane powtórnemu przetwarzaniu. Drugi to układ, w którym wszystkie materiały konstrukcyjne są pochodzenia odnawialnego i degradowane przez naturę. Przyroda wobec tego w niekończących się cyklach dostarcza surowców do wytwarzania materiałów, nośników energii do ich przetwarzania, sama wreszcie rozwiązuje problem gromadzenia się odpadów pokonsumpcyjnych. Żaden z przedstawionych modeli nie jest realny. Pierwszy model jest nierealny, ponieważ wszystkie znane materiały w czasie użytkowania ulegają częściowemu nieodwracalnemu zużyciu, a procesy ich wtórnego przerobu przebiegają ze sprawnością daleką od doskonałości (sprawność równa 1). Drugi model jest nierealny, ponieważ wobec potrzeb konsumpcyjnych czasów demograficznego rozwoju i wzrostu standardu życia (przynajmniej w części świata), a ponadto wobec nadprodukcji napędzanej przez globalne koncerny, przyroda nie jest w stanie podołać ani wytwarzaniu wszystkich surowców (przy wzroście produkcji żywnościowej), ani utylizacji odpadów poużytkowych gromadzących się z coraz większą dynamiką.

Wymienione modele, choć nierealne, zawierają jednak elementy, które muszą być uwzględniane podczas tworzenia strategii rozwojowej współczesnego świata. Najważniejsze z nich to:

- konieczność zwiększenia udziału źródeł odnawialnych w pozyskiwaniu surowców i nośników energii, nie tylko w celu oszczędzania dotychczasowych źródeł nieodnawialnych i ograniczania zniszczeń w środowisku naturalnym, ale także w celu uzupełnienia coraz bardziej niekorzystnego bilansu energetycznego świata;
- dążenie do wielokrotnego wykorzystania materiałów i energii;
- oszczędzanie surowców i energii, także przez mało realne obecnie ograniczenie produkcji i wytwarzanie dóbr o dużej trwałości (Mercedes zamiast Trabanta?).

Oszczędzanie to również doskonalenie wyrobów użytkowych przez obniżanie ich masy przy zachowanej lub nawet zwiększonej ich funkcjonalności. Dotyczy to w szerokim zakresie opakowań. Spektakularnym przykładem zastosowania takiej „strategii redukcji odpadów u źródła” może być ewolucja amerykańskiego polistyrenowego kubka do jogurtu o pojemności 125 g, którego masę obniżono z 6,5 g w 1965 roku do 3,5 g pod koniec lat 90. XX w.

W „strategii zrównoważonego rozwoju” tworzywa polimerowe są zarówno środkiem, jak i celem. Środkiem, ponieważ m.in. dzięki małej gęstości i znakomitym właściwościom użytkowym mogą z powodzeniem zastępować metale, a dzięki odporności na działanie różnych czynników mogą być znakomitym budulcem trwałych dóbr konsumpcyjnych, co w wielu miejscach systemu wytwarzania i użytkowania prowadzi do oszczędzania energii; celem, ponieważ wyjątkowo nadają się do funkcjonowania w systemie wielokrotnego wykorzystania surowców i energii.

Wynalezienie w 1953 roku przez Karla Zieglera i Giulio Nattę katalizatora niskociśnieniowej polimeryzacji olefin otworzyło nowy, barwny i funkcjonalny świat tworzyw polimerowych i uczyniło z nich „materiał tysiąclecia”. Globalna produkcja tworzyw polimerowych wzrosła z 1,3 mln ton w 1950 roku do 245 mln ton w 2008 roku. Około 25% światowej produkcji tworzyw przypada na Unię Europejską, Norwegię i Szwajcarię. Niezwykle dynamiczny rozwój rynek tworzyw polimerowych zawdzięcza ich właściwościom – małej gęstości, wytrzymałości, odporności na korozję i pleśnienie (poza tworzywami biodegradowalnymi), łatwości przetwórstwa oraz możliwościom ponownego zastosowania. W dzisiejszym świecie, charakteryzującym się nadprodukcją, wyczerpywaniem się źródeł surowców mineralnych, globalnym niedoborem energii, historycznymi kampaniami dotyczącymi antropogenicznego charakteru zmian klimatycznych, ogromnymi zaletami tworzyw polimerowych stają się magazynowanie przez nie energii i powstrzymywanie emisji CO<sub>2</sub> przez cały cykl życia. To, obok doskonałych właściwości użytkowych, zapewnia im szeroką aprobatę społeczną i prowadzi do rocznego zużycia *per capita* powyżej 100 kg w Europie Zachodniej i Ameryce Północnej (w Polsce zużycie na głowę mieszkańca jest prawie dwukrotnie mniejsze).

## Odpady tworzyw polimerowych

Bardzo szybki wzrost światowej konsumpcji tworzyw polimerowych prowadzi do równie szybkiego wzrostu strumienia ich odpadów. Wszystko staje się kiedyś odpadem, ale znaczny udział zastosowań opakowaniowych w profilu zużycia tworzyw polimerowych, sprawia, że czas życia około 40% wykonanych z nich dóbr nie przekracza 1 miesiąca. Pozostałe formy użytkowe tworzyw polimerowych funkcjonują w gospodarce i gospodarstwie domowym od 1 roku do 50 lat (przeciętny cykl życia przedmiotów wykonanych z różnych polimerów wynosi około 8 lat).

Odpady tworzyw polimerowych można podzielić na komunalne i przemysłowe w zależności od miejsca ich powstawania. Strategie ich zagospodarowania są odmienne. Odpady powstające jako nieudane elementy lub uboczne produkty w przemyśle wytwórczym, przetwórstwie i przemyśle opakowań mają dużą czystość, homogeniczny charakter, nie zawierają domieszek oprócz wprowadzonych w procesie wytwarzania bądź przetwarzania, mogą być dostępne w znacznych ilościach. Odpad produkcyjny ma nieco zmienioną charakterystykę fizykochemiczną w stosunku do oryginalnego tworzy-

wa – w procesie przetwórstwa tworzące go polimery zostały poddane działaniu wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia.

Odpady komunalne tworzyw polimerowych są mieszaniną zawierającą ok. 78% termoplastów [polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), poli(chlorek winylu) (PVC), poli(tereftalan etylenu) (PET)], reszta to duroplasty (głównie żywice epoksydowe i poliestrowe). Mieszanina ta jest dodatkowo zmieszana z odpadami organicznymi, szkłem, metalami, papierem itd. Powtórne użycie tworzyw polimerowych z odpadów komunalnych wymaga ich oddzielenia od pozostałych odpadów gospodarstwa domowego. Separacja taka jest bardzo uciążliwa, dlatego segregacja odpadów już w gospodarstwie domowym, czyli miejscu ich powstawania jest najbardziej efektywnym rozwiązaniem. Optymalnym, prostym wariantem wydaje się podział na trzy frakcje: palną (papier, tekstylia, drewno, odpady organiczne), niepalną (szkło, metal, ceramika) i odpady tworzyw polimerowych. Te ostatnie mogą być dalej sortowane metodami mechanicznymi, na przykład na frakcję o gęstości większej od wody (PVC, PS) i frakcję o gęstości mniejszej od wody (PE, PP, spieniony PS).

Wyodrębnienie frakcji pojedynczych polimerów ze strumienia odpadów komunalnych wymaga zaproponowania ekonomicznie uzasadnionej procedury identyfikacji i separacji tych odpadów ze złożonych mieszanin. Wiąże się to z rozwojem systemów znakowania wyrobów z tworzyw polimerowych. Możliwość występowania uciążliwych zanieczyszczeń oraz fakt, że każdy kolejny cykl powtórnego użycia znacznie obniża trwałość i właściwości użytkowe materiału polimerowego, ograniczają przydatność tworzywa i powodują, że oznaczenie powinno zawierać nie tylko rodzaj tworzywa, ale także jego „historię”. W USA w latach 80. XX w. opracowano pierwszy uniwersalny system znakowania tworzyw polimerowych (pionierem było tu Sandia National Laboratories w Albuquerque, Nowy Meksyk), dziś znakowanie stosuje się niemal na całym świecie. Na razie jednak, mimo coraz bardziej precyzyjnego znakowania wyrobów oraz prób wykorzystania coraz nowocześniejszych metod w automatycznym sortowaniu tworzyw polimerowych (przede wszystkim bliska podczerwień, a także podczerwień, fluorescencja rentgenowska, metody elektrostatyczne, flotacja), metody rozdziału mają niską rentowność i niewystarczającą skalę.

### **Odzysk energetyczny**

Trudności z wyodrębnieniem indywidualnych tworzyw polimerowych z odpadów komunalnych oraz fakt, że wiele ich wtórnych zastosowań wymaga dużej czystości odzyskanego materiału, sprawiają, że atrakcyjnym sposobem ich zagospodarowania może być utylizacja wspólnie z odpadami palnymi ze strumienia odpadów komunalnych. Takie podejście pozwala na radykalne ograniczenie problemu odpadów komunalnych. Problem ten jest stary jak nasza cywilizacja – Gehenna (synonim piekła), opisywana w Ewangeliach Św. Mateusza i Św. Marka, to dolina w pobliżu Jerozolimy, która była wielkim składowiskiem odpadów z miasta. Płonął w niej wieczny ogień w celu stałego niszczenia odpadów organicznych, w klimacie Bliskiego Wschodu szczególnie niebezpiecznych ze względów sanitarnych. W czasach Św. Marka energia zawarta w odpadach organicznych ulatniała się do atmosfery, dziś z powodzeniem może uzupełnić deficyt energetyczny globalnej gospodarki. Skala problemu jest także ogromna – w 2008 roku na obywatela Polski przypadało 320 kg odpadów komunalnych, w tym samym czasie na obywatela Unii Europejskiej 524 kg. Blisko 90% tych odpadów było w Polsce skła-

dowanych na 1000 legalnych składowisk i prawdopodobnie niemal trzykrotnie większej liczbie nielegalnych wysypisk.

Odpady polimerowe charakteryzują się wysoką wartością opałową (w przypadku mieszaniny tworzyw o składzie typowym dla odpadów komunalnych wynosi ona 30 MJ/kg), porównywalną z wartością opałową węgla kamiennego (30 MJ/kg), gazoliny (46 MJ/kg) i oleju napędowego (43 MJ/kg).

O wysokiej wartości opałowej „śmietnikowych” odpadów polimerowych decydują dominujące w nich poliolefiny, charakteryzujące się wysokim stosunkiem H : C (wartość opałowa czystego polietylenu wynosi 43 MJ/kg). Bezpośrednie spalanie odpadów tworzyw polimerowych w typowych piecach rusztowych sprawia pewne trudności techniczne – oklejanie ścian komór i rusztów w piecach, jest ponadto kosztowne, bo bilans ekonomiczny spalania musi zawierać koszty separacji materiałów polimerowych z całkowitego strumienia odpadów komunalnych. Spalanie odpadów tworzyw polimerowych wspólnie z odpadami komunalnymi jest znacznie łatwiejsze, a ponadto obecność tych pierwszych umożliwia spalanie odpadu komunalnego bez wprowadzania dodatkowego paliwa. Warto dodać, że materiały polimerowe są znacznie bardziej „ekologicznym” paliwem od niektórych paliw mineralnych, zawierających metale ciężkie, a nawet pierwiastki promieniotwórcze, które pozostają w popiele. Odzysk energii z odpadów komunalnych zawierających tworzywa polimerowe odbywa się najczęściej w spalarniach odpadów (w Polsce działa jedna taka spalarnia, przy ulicy Zabranieckiej w Warszawie), ale także w piecach cementowych (ze względów społecznych od lat nie udaje się uruchomić takiego procesu w Cementowni Opole), instalacjach energetyki zawodowej, a także (Japonia, Niemcy) w procesach hutniczych. Do odzysku energii trafia również duża część frakcji tworzyw już wyodrębniona w instalacjach segregacji odpadów.

W krajach Unii Europejskiej odzysk energii z odpadowych materiałów polimerowych w 2005 roku sięgał 40%, a w Szwajcarii, Danii, Szwecji, Belgii i Holandii przekraczał 60%.

Odzysk energetyczny z mieszanych odpadów tworzyw sztucznych w technologiach *odpady* → *energia* ma wielu przeciwników w krajach najwyżej rozwiniętych. Jednym z podstawowych argumentów „przeciw” jest powstawanie w tych procesach CO<sub>2</sub> i dużej liczby toksycznych związków, jak chlor, chlorowodór, fosgen, benzen i jego pochodne, cyjanowodór i amoniak, kwas mrówkowy, formaldehyd, fenol, a także polichlorowane dioksyny i dibenzofurany. Niebezpieczeństwo takie stwarza znaczna zawartość fluorowców i azotu w składzie niektórych polimerów. Źródłem największych zagrożeń emisyjnych w procesach spalania są PVC i polimery kondensacyjne [PUR, poliamidy (PA) i żywica fenyloво-formaldehydowa (PF)]. Wykazując największą ostrożność przy doborze technologii spalania wymienionych polimerów i żywic, należy jednak pamiętać, że zagadnienia oczyszczania gazów odlotowych z wymienionych powyżej niebezpiecznych substancji i innych lotnych związków organicznych (VOL) zostały w przemyśle chemicznym już dawno rozwiązane. Wydaje się, że źródłem oporu przed najbardziej radykalnym i efektywnym sposobem likwidacji problemu odpadów komunalnych jest nieświadomość społeczna i brak informacji – społeczny stereotyp spalarni to powolne wylewanie śmieci składowanych na wysypiskach, któremu towarzyszy wydzielanie się czarnego trującego dymu. Wysoka wartość opałowa odpadów tworzyw polimerowych sprawia, że są one również często mieszane z innymi odpadami, takimi jak makulatura, tekstylia, drewno czy zużyte opony i przerabiane na tzw. paliwa alternatywne. Produkcja paliw alternatywnych

w krajach Unii Europejskiej systematycznie wzrasta, potencjał wytwórczy w tym obszarze wyceniono w 2005 roku na 10 mln t/r., w 2009 roku sięgał on już 1 mld t/r. Europejski Komitet Normalizacyjny CEN stworzył w 2006 roku system standaryzacji paliw alternatywnych *Solid recovered fuels – specifications and classes* obejmujący w obszarze specyfikacji: nazewnictwo, zasady klasyfikacji, wymagania dla procesu zarządzania jakością podczas produkcji paliw z odpadów, a także metody poboru i preparacji próbek badań oraz metodykę prowadzenia oznaczeń. System ten obejmował w obszarze klasyfikacji trzy parametry: wartość opałową, zawartość chloru i zawartość rtęci.

Odzysk energii z odpadów tworzyw polimerowych, przede wszystkim odpadów komunalnych, jest bardzo korzystny z energetycznego i ekonomicznego punktu widzenia.

Z punktu widzenia zarządzania odpadami komunalnymi w całości wnosi on istotny wkład w ochronę środowiska. Jednak brak przyzwolenia społecznego i trudności organizacyjne powodują, że w świecie dominującą formą zarządzania odpadami tworzyw polimerowych pozostaje składowanie (*landfill*). Na początku XXI w. 65–70% odpadów materiałów polimerowych było kierowanych na składowiska, tylko 20–25% spalanych, a 10% poddawanych rzeczywistemu recyklingowi materiałowemu (odzysk materiału lub monomeru) lub odzyskowi chemicznemu. Wprawdzie od 2006 roku dzięki ostrzejszym regulacjom prawnym znacząco wzrosła dynamika zastępowania składowania recyklingiem mechanicznym, surowcowym i odzyskiem energii, ale ciągle zdecydowanie przeważa strumień kierowany na wysypiska. Również proporcje między udziałami poszczególnych metod recyklingu i odzysku, jak wykazemy w rozdziale 1. niniejszej książki, są dalekie od zasadności ekonomicznej i wymagań środowiska naturalnego. Najbardziej znaczącym zbiorem przepisów regulujących zarządzanie odpadami tworzyw polimerowych jest *Dyrektywa o Opakowaniach i Odpadach Opakowaniowych (The Packing and Packing Waste Directive 2004/12/CE)* obligująca do waloryzacji (odzysk energii + recykling) 60% opakowań i odpadów opakowaniowych z udziałem co najmniej 55–85% recyklingu. Przypomnijmy, że odpady z opakowań stanowią około 40% wszystkich odpadów tworzyw polimerowych.

## Materiały biodegradowalne

Ogromna większość odpadów tworzyw polimerowych, jak pokazano wcześniej, zalega wciąż na wysypiskach, a ponieważ stosunek ich objętości do masy jest wysoki, znacznie wpływają one na ograniczenie wolnej przestrzeni do składowania, a tym samym na koszty składowania. Sytuacja ta dała początek intensywnym badaniom w poszukiwaniu materiałów zachowujących cenne właściwości użytkowe konwencjonalnych tworzyw polimerowych, ale mogących wrócić do cyklu biologicznego po użyciu. Te wymagania mogą spełniać polimery biodegradowalne, ulegające na składowisku przerobowi do biomasy w rzeczywistym czasie.

Powszechny pogląd na temat materiałów biodegradowalnych sformułowali działacze Greenpeace w 1990 roku: „Materiały wykonane z występujących w przyrodzie polimerów lub polimerów otrzymanych na drodze biologicznej są jedynymi tworzywami biodegradowalnymi. Ponieważ żywe istoty konstruują te materiały, żywe istoty potrafią je metabolizować”. Przekonanie to jest oparte na nieporozumieniu, ponieważ nie ma różnicy w biodegradowalności tych samych polimerów pochodzenia naturalnego i otrzymanych syntetycznie. Wykazano to na podstawie porównania mechanizmu degradacji



kauczuku naturalnego [*cis*-poli(izopren)] i jego odpowiednika otrzymanego na drodze petrochemicznej. Zresztą oba kauczuki, jeżeli występują w wyrobach użytkowych, są bardzo odporne na biodegradację ze względu na obecność silnych antyutleniaczy. Sterowanie podatnością na degradację jest jednym ze słabych punktów materiałów biodegradowalnych. Takie polimery muszą być trwałe w warunkach przetwórstwa i w czasie użytkowania, natomiast jako odpady powinny ulegać możliwie szybko rozpadowi w warunkach kompostowania. Zawartość antyutleniaczy musi być dostosowana do stref klimatycznych, w których użytkowane są wyroby z materiałów biodegradowalnych i do ich przeznaczenia. Przykładem nieuwzględnienia tych zasad były biodegradowalne karty telefoniczne, które na całym świecie są zbierane przez kolekcjonerów, zresztą ze względu na swoje rozmiary stanowiły znikome zagrożenie dla środowiska.

Środowiska ekologiczne słusznie wskazują również na inny problem związany ze stosowaniem tworzyw biodegradowalnych, a mianowicie na nieznaną długofalowy wpływ pozostałości po degradacji na strukturę gleby.

Propagatorzy coraz szerszego stosowania tworzyw biodegradowalnych zwracają uwagę na fakt, że ich transformacja do biomasy jest korzystna z punktu widzenia emisji CO<sub>2</sub>, bowiem zatrzymuje węgiel w stanie stałym dużo dłużej niż w przypadku bezpośredniego spalania odpadu.

W ciągu ostatnich dwudziestu lat dominowały dwa główne zastosowania polimerów biodegradowalnych: te, gdzie biodegradowalność jest funkcją produktu (na przykład kapsułki do leków o formule *retard*, powoli uwalniające substancję aktywną, nici chirurgiczne, torby na odpady, które mogą ulegać kompostowaniu razem z zawartością, czy chroniące nowalijki folie rolnicze zmieniające swoje właściwości mechaniczne i rozkładające się w miarę wzrostu roślin) oraz zastosowania w opakowaniach, głównie w przemyśle spożywczym i cateringu. W tym ostatnim przypadku stosuje się folie ulegające fotodegradacji w ciągu 6 tygodni. Tworzywa polimerowe składające się z łańcuchów węglowych są hydrofobowe i odporne na hydrolizę, pierwszym etapem ich degradacji jest tworzenie grup nadtlenkowych, które przebiega bardzo powoli w nieobecności światła, natomiast staje się procesem bardzo szybkim, jeżeli folia jest fotouczulana jonami metali przejściowych (wprowadzonych jako domieszki lub zanieczyszczenia do odpowiednich tworzyw). Ingerując bezpośrednio w strukturę polimeru, przez wprowadzenie chromoforowych grup karbonylowych do łańcucha węglowego można osiągnąć znaczącą podatność tworzywa na destrukcję abiotyczną. Pierwszym biodegradowalnym polimerem z łańcuchem węglowym był kopolimer etylenu i tlenku węgla(II), zsyntetyzowany przez M.M. Brubakera z DuPont. Potem zsyntetyzowano wiele kopolimerów ketonu winylowego z konwencjonalnymi monomerami (Ecolyte<sup>TM</sup>), podatnych na biodegradację. Niektóre polimery kondensacyjne, np. alifatyczne poliestry, są uważane za biodegradowalne na drodze hydrolizy abiotycznej prowadzącej do monomerów i fragmentów oligomerycznych przyswajalnych przez odpowiednie mikroorganizmy. Przykładami handlowych hydrobiodegradowalnych polimerów są poli(kwas glikolowy) (PGA, Dexon<sup>TM</sup>), poli(kwas mlekowy) (PLA, Vicryl<sup>TM</sup>), kopolimery obydwu wymienionych kwasów i produkowane metodami biotechnologii poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerian). Biodegradacja jest trudna do kontroli w przypadku wymienionych tworzyw, w szczególności jeśli chodzi o początek zmian właściwości mechanicznych materiałów.

Rozwój materiałów biodegradowalnych jest obecnie intensywny, należy jednak podkreślić, że rozkład w miejscu kompostowania prowadzi zawsze do nieodwracalnej

utrąty większości energii włożonej w syntezę i przetwórstwo polimeru. Niektórzy określają tę utratę jako ucieczkę entropii. Rozkład prowadzi zawsze do emisji CO<sub>2</sub>, a w warunkach beztlenowych również metanu (mającego znacznie większy od CO<sub>2</sub> współczynnik oddziaływania na środowisko). Przetwórstwo wymienionych wyżej polimerów biodegradowalnych wymaga często ostrzejszych warunków niż na przykład przetwórstwo poliolefin. Biorąc pod uwagę fakt, że energia zużywana na przetwórstwo typowych polimerów do przedmiotów użytkowych sięga blisko 30% całego nakładu energii w układzie surowiec → forma użytkowa z tworzywa, często wyroby z polimerów biodegradowalnych mogą być bardziej energochłonne niż wykonane z konwencjonalnych polimerów. Istotnym ograniczeniem szerokiego stosowania polimerów biodegradowalnych jest to, że do efektywnego przebiegu biodegradacji wymagają one zachowania odpowiednich warunków. W warunkach ograniczonego dostępu światła i tlenu na wysypiskach w przemianach polimerów biodegradowalnych mogą dominować niekorzystne procesy beztlenowe, prowadzące do tworzenia metanu. Obecność wyrobów z tworzyw biodegradowalnych w odpadach komunalnych znacznie utrudnia segregację odpadów tworzyw polimerowych. Wreszcie, ich stosowanie może prowadzić do niekorzystnego nastawienia społecznego: „Skoro odpady tworzyw tak łatwo same się rozkładają, nie ma potrzeby utrzymywania szczególnej czystości w środowisku naturalnym”.

### Recykling mechaniczny (materiałowy)

Recykling mechaniczny (materiałowy) polega na uzdatnianiu i przetwórstwie odpadów tworzyw polimerowych do nowych produktów. Podstawowym warunkiem powodzenia procesu jest otrzymanie produktów recyklingu o dobrze zdefiniowanych powtarzalnych właściwościach użytkowych, takich samych lub nieznacznie gorszych od oryginalnego polimeru. W przypadku bardzo czystych jednorodnych odpadów materiałów polimerowych można rozszerzyć zakres ich przydatności przez użycie modyfikatorów w celu poprawienia właściwości mechanicznych recyklatów, nawet w stosunku do oryginalnych polimerów. Poprawę właściwości mechanicznych tworzyw odpadowych (oraz ich mieszanin) można również osiągnąć, otrzymując odpowiednie kompozyty zawierające napełniacze nieorganiczne (minerały warstwowe, tlenki metali) lub włókna lignocelulozowe (mączka drzewna, konopie, len etc.). W przypadku zastosowania modyfikatorów lub tworzenia kompozytów istotny jest koszt uzyskanej poprawy właściwości użytkowych. Recyklaty nie mogą być droższe od oryginalnych polimerów, a ogólnie recykling materiałowy jest nieopłacalny ekonomicznie z powodu dużych nakładów energii na oczyszczanie, sortowanie, transport i przetwarzanie odpadów. Recykling materiałowy jest opłacalny ekonomicznie tylko wtedy, gdy recyklat ma właściwości tworzyw konstrukcyjnych (np. takie jak PC, PA) przeznaczonych do zastosowań typu *high-tech*. Możliwości takie daje reaktywne wytlaczanie. Wysoka wartość recyklatu uzasadnia poniesione nakłady energii na oczyszczanie, sortowanie, transport i przetwarzanie odpadów. Recykling materiałowy odpadów tworzyw z gospodarstwa domowego jest praktycznie niemożliwy, kiedy są one zanieczyszczone resztkami organicznymi, a bardzo trudny, kiedy są one mieszaniną różnych polimerów. Bardzo istotnym ograniczeniem recyklingu materiałowego jest również stopniowe pogarszanie właściwości użytkowych recyklatów w kolejnych cyklach przetwórstwa i użycia. Już w latach 70. XX w. doświadczalnie wykazano, że kolejne operacje przetwórstwa zmieszanych zanieczysz-



czonych tworzyw odpadowych prowadzą do mieszanin o gorszych właściwościach mechanicznych i gorszej trwałości. Zaowocowało to strategią „krakingu kaskadowego” – wykorzystywaniem recyklatów do produktów o coraz mniejszych wymaganiach.

Nie do końca prawdziwy jest pogląd, że recykling materiałowy ogranicza strumień odpadów. Jak każdy zawrót w schemacie technologicznym opóźnia on jedynie wpływ określonej masy odpadów na składowisko. Oddziaływanie recyklingu materiałowego na środowisko byłoby bardziej znaczące, gdyby odpady uzdatniane do przetwórstwa rzeczywiście zastępowały oryginalne polimery i ograniczały ich produkcję. Jest oczywiste, że recykling materiałowy, chociaż mocno promowany w UE i dosyć szeroko stosowany, nie stanowi masowego rozwiązania zagospodarowania strumienia odpadów tworzyw polimerowych. Recykling materiałowy jest przydatny i uzasadniony ekonomicznie w przypadku odpadów, które można otrzymywać w postaci jednorodnie wyselekcjonowanych, czystych frakcji (PET) czy odpadów tworzyw o wysokiej wartości (PC, ABS, PA).

### **Termoliza odpadów tworzyw polimerowych**

O bezpośrednim spalaniu, podstawowej formie realizacji koncepcji „odpady do energii” wspomniano już wcześniej. Alternatywą dla bezpośredniego spalania są procesy konwersji odpadów tworzyw polimerowych do cząsteczek węglowodorów o niewielkiej masie molowej, w tym powrót do monomerów znajdujących zastosowania nie tylko jako paliwa, ale także jako chemikalia bazowe, czy surowiec do polimeryzacji. Zatem procesy te mogą być traktowane jako zaawansowany sposób odzyskania energii, ale również jako odzysk (recykling) chemiczny.

Proces konwersji może być realizowany jako proces termiczny lub jako rozszczepianie uwodorniające. Istotnym ograniczeniem wszystkich procesów termolizy odpadów tworzyw polimerowych jest ich energochłonność. Wprawdzie zwolennicy przerobu odpadów materiałów polimerowych do paliw płynnych z udziałem wodoru wskazują na to, że otrzymane paliwo jest nośnikiem znacznie większej ilości energii niż spalane bezpośrednio odpady tworzyw polimerowych, ale ten nadmiar energii został wprowadzony właśnie w przeprowadzonych wysokoenergetycznych operacjach przerobu i uszlachetniania (m.in. przez zwiększenie zawartości wodoru w paliwie).

Kraking odpadów tworzyw polimerowych do lekkich frakcji węglowodorowych może być realizowany jako kraking termiczny, kraking katalityczny (piroliza) i hydrokraking. Wszystkie te operacje są odzwierciedleniem procesów przerobu ciężkich frakcji ropy naftowej. Rozwiązania procesowe w tym obszarze są tworzone na podstawie bardzo zaawansowanych rozwiązań rafineryjnych i petrochemicznych, zarówno w obszarze rozwiązań aparaturowych, jak i stosowanych katalizatorów.

### **Zgazowanie odpadów tworzyw polimerowych**

Rozwiązaniem pośrednim między odzyskiem energetycznym i chemicznym jest zgazowanie (częściowe utlenianie) odpadów materiałów polimerowych. Jego głównym celem jest pozyskiwanie gazu syntezowego o dużej zawartości wodoru, będącego zarówno nośnikiem energii, jak i uniwersalnym surowcem do syntez chemicznych (drzewo produktowe gazu syntezowego jest właściwie alternatywą dla petrochemii). Obok gazu syntezowego produkt częściowego utleniania zawiera węglowodory. Ilość i jakość otrzymanego gazu zależą od składu polimerów poddawanych procesowi. Obecnie rozwijane

są koncepcje współgazowania odpadów tworzyw polimerowych z innymi surowcami, biomasą, a nawet odpadami komunalnymi.

## Depolimeryzacja

Metodą odzysku chemicznego jest depolimeryzacja. Polimery kondensacyjne (poliamidy, poliestry, polietery, PET) mogą być łatwo depolimeryzowane, w wyniku procesów odwrotnych do polikondensacji, prowadzących do wyjściowych kwasów karboksylowych i dioli albo diamin. Typowe reakcje depolimeryzacji to hydroliza, alkoholiza, glikoliza i acydoliza. Obok surowców wyjściowych w procesach tych pozyskuje się oligomery z grupami funkcyjnymi, nadające się do wytwarzania żywic alkilowych i poliestrowych oraz poliuretanów bądź plastyfikatorów do tworzyw polimerowych. Procesy takie z powodzeniem stosuje się m.in. w Zakładach „Zachem” w Bydgoszczy. Monomeryzacja w podwyższonej temperaturze jest możliwa tylko w wyjątkowych przypadkach jednorodnych tworzyw polimerowych, takich jak polistyren czy poli(metakrylan metylu). Proces oczyszczania monomerów otrzymywanych w wyniku depolimeryzacji jest na ogół bardzo złożony.

## Strategia zagospodarowania odpadów

Istnieje wiele możliwości odzyskiwania energii, materiałów, surowców, bądź cennych chemikaliów bazowych z odpadów tworzyw polimerowych. Podstawą do podejmowania decyzji o sposobie zagospodarowania tych odpadów będą stanowiły jednak nie „atrakcyjność naukowa” rozwiązań, bilanse ekologiczne ani wyniki analizy cyklu życia wyrobów (*Life-cycle Assessment*), a kompleks czynników ekonomiczno-energetycznych. Proces odzysku powinien być programowany przy założeniu:

- ograniczenia do minimum nakładów energetycznych na wstępne przygotowanie surowca i końcową obróbkę produktów;
- pełnego wykorzystania tych produktów jako surowców chemicznych lub energetycznych;
- możliwie jak najszerszego wykorzystania istniejących mocy produkcyjnych;
- eliminacji stosowania substancji pomocniczych (rozpuszczalniki, środki piorące), jeśli miałyby one być odzyskiwane po procesie lub stanowiłyby nowe strumienie odpadów (reguły „zielonej chemii”).

Największą możliwość dopasowania się do zasad „zielonej chemii” daje energetyczne wykorzystanie odpadów tworzyw polimerowych, przy założeniu wykorzystania nowoczesnych technik eliminujących negatywne oddziaływanie procesu na środowisko naturalne. Realny poziom materiałowego i surowcowego wykorzystania odpadów z tworzyw polimerowych należy oszacować na około 15%. Za takim kierunkiem przemawia również coraz szersze wytwarzanie i stosowanie kompozytów, w których polimer jest jedynie osnową, a znaczną część masy stanowią napelniacze mineralne lub organiczne, stanowiące barierę w dalszym recyklingu materiałowym. W przypadku coraz częstszego stosowania włókien lignocelulozowych jako wzmocnienia kompozytów, jedynym sposobem utylizacji jest ich wykorzystanie energetyczne, zwłaszcza że takie materiały mogą być bez trudu spalane w kotłach opalanych tradycyjnymi paliwami stałymi.

Zasadność wyboru ścieżek przerobu odpadów tworzyw polimerowych powinna być weryfikowana przez istniejące zastosowania praktyczne – instalacje przemysłowe. Ciąg-