

UNIESZKODLIWIANIE I ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW POLIOLEFINOWYCH

Piotr GRZYBOWSKI

*Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej
01-493 Warszawa, ul. Waryńskiego 1*

Streszczenie: Przedstawiono i usystematyzowano aktualnie znane sposoby zagospodarowania odpadów poliolefinowych (polietylen PE, polipropylen PP). Dokonano klasyfikacji metod recyklingu chemicznego, opisów i porównania proponowanych technologii.

1. WPROWADZENIE

Jedną z podstawowych grup tworzyw sztucznych są poliolefiny. Poliolefiny są to polimery termoplastyczne produkowane z ropy naftowej. W grupie tej podstawowymi tworzywami są polietylen (PE) i polipropylen (PP). Wśród tworzyw sztucznych zajmują one czołowe miejsce w świecie pod względem wielkości produkcji. Nie mają zapachu ani smaku, nie są toksyczne, nie rozpuszczają się w wodzie, są odporne chemicznie, łatwe w obróbce, lekkie i tanie. Cechy te przyczyniły się do ogromnej popularności poliolefin w naszym otoczeniu. Pod względem wielkości produkcji poliolefiny dystansują wszystkie inne tworzywa sztuczne. W 2003 r. łączna produkcja światowa PE i PP osiągnęła wielkość 112 mln ton. W 2004 r. samego HDPE produkowano 25 mln ton rocznie. Roczny wzrost produkcji poliolefin wynosi obecnie ok. 4%. W gwałtownie rozwijających się gospodarczo Chinach do 2010 produkcja PE ma osiągnąć 11 mln ton rocznie, a zapotrzebowanie prognozuje się tak duże, że jeszcze dodatkowo 50% tego polimeru będzie należało importować. W szybko rozwijających się gospodarkach bliskowschodnich i azjatyckich spodziewany jest deficyt PE po 2015 r. W 2010 r przewiduje się światowe zużycie PE na poziomie 77 mln ton. Zapotrzebowanie na PE w Polsce w 2005 r ok. wyniosło ok. 500 tys. ton

Szybkie tempo współczesnego życia, tendencja do stosowania wyrobów tanich, jednorazowych oraz wzrost poziomu konsumpcji pociągający zwiększanie się ilości opakowań, także z tworzyw sztucznych powodują, że jest ich coraz więcej. Okres życia wyrobów z tworzyw sztucznych jest krótki lub bardzo krótki. Gdyby faraonowie w swoich czasach znali plastik to zapewne nie wpłynęłoby na ich decyzję co do wyboru materiału na budowę piramid. Dzięki temu przetrwały one kilka tysięcy lat. Po naszej cywilizacji mogą jedynie pozostać mało chlubne piramidy odpadów, a wśród nich odpadów polimerowych. Silne naciski na ochronę środowiska naturalnego, a w tym na ochronę atmosfery, zaczynają przynosić pewne rezultaty. Zmienia się prawo, aby wzmocnić działania proekologiczne. O ile trudno będzie nakłonić bogate społeczeństwa do ograniczenia poziomu konsumpcji to realne wydaje się zwiększenie w nich stopnia recyklingu surowców oraz gospodarczego wykorzystania odpadów. Polietylen i polipropylen stanowią ok. 7 % odpadów komunalnych. W Polsce aktualnie rocznie trafia na składowiska odpadów ok. 860 tys. ton tworzyw poliolefinowych. W 2003 r w woj. mazowieckim zebrano 1542,4 tys. ton odpadów komunalnych z czego 93,5 % zdeponowano na składowiskach. Jedynie 5% zagospodarowano w inny sposób [1]. Sama segregacja odpadów nie rozwiąże problemu ich olbrzymiej i rosnącej ilości. Niezbędne jest opracowanie skutecznych sposobów zagospodarowania odpadów oraz technologii ich przetwarzania.

1. SPOSOBY ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW PE

1.1. SPALANIE W SPALARNIACH ODPADÓW

Spalanie odpadów komunalnych umożliwia uniknięcie wszelkich niedogodności towarzyszących zakładaniu, prowadzeniu i zamykaniu składowisk odpadów. Obecne technologie oczyszczania gazów odlotowych praktycznie gwarantują brak emisji wtórnych. Dobrze zaprojektowana spalarnia odpadów komunalnych wydaje się być idealnym rozwiązaniem problemu likwidacji odpadów. Spalarnie zapewniają czystą i elegancką metodę pozbywania się śmieci, a jednocześnie umożliwiają produkcję ciepła i energii elektrycznej. Podczas spalania następuje największa redukcja objętości odpadów i w procesie tym nie jest praktycznie wymagane wstępne segregowanie odpadów.

Obecność odpadów polietylenowych w masie spalanych odpadów komunalnych podnosi ogólną wartość opałową odpadów. W Tabelo 1 przedstawiono dla porównania wartości opałowe różnych paliw.

Tabela 1. Porównanie wartości opałowej różnych paliw.

<i>paliwo</i>	<i>wartość opałowa</i>
węgiel	25-28 MJ/kg
drewno	7-14 MJ/kg
olej opałowy	40-48 MJ/kg
polietylen	44 MJ/kg

1.2. SKŁADOWANIE

Składowanie odpadów polietylenowych jest obecnie dominującym sposobem na ich zagospodarowanie. Brak segregacji odpadów nie jest tego jedyną przyczyną. Popularność zastosowań polipropylenu powoduje jego dużą dyspersję w ogólnej masie odpadów z gospodarstw domowych skąd trudno jest je wydzielać. Przykładowo kartonowe opakowania do napojów składają się w 20% z polietylenu sklejonego z papierem i z folią aluminiową. Dodatkowym utrudnieniem na drodze segregacji odpadów, nawet dla osób świadomie zatroskanych o stan środowiska, jest sama identyfikacja wyrobu polietylenowego oraz jego częste zabrudzenie resztkami produktów spożywczych. Wraz z kulejącym systemem selektywnego zbierania i gromadzenia odpadów przyczynia się to do praktycznie nieodwracalnej utraty większości odpadów polietylenowych. Podczas składowania polietylen ulega powolnym procesom oksydacji i biodegradacji. Szybkość tych procesów zależy od takich czynników jak: dostęp powietrza (tlenu), promieniowania słonecznego, temperatury, wilgotności oraz warunków określających możliwości rozwoju biocenozy wewnątrz składowiska. Szacuje się, że okres rozkładu polietylenu w warunkach typowego składowiska odpadów wynosi ponad 200 lat. Odpady poliolefinowe są lekkie i zajmują dużą objętość. Podnosi to koszty ich transportu i przyczynia się do szybszego wypełniania składowisk. Nie zabezpieczone powierzchnie hałd na składowiskach odpadów są źródłem lekkich fragmentów folii polietylenowych roznoszonych przez wiatr i zaśmiecających sąsiedztwo składowisk. W dalszej części przedstawiono rozmaite sposoby postępowania z odpadami poliolefinowymi będące alternatywą dla dominującego obecnie kierowania ich na składowiska komunalne.

1.3. RECYKLING ENERGETYCZNY

Odpady PE mają dużą wartość opałową i można je wykorzystywać jako paliwo (Tabela 1.) do produkcji energii elektrycznej i ciepła. Spalanie PE napotyka jednak pewne trudności techniczne. Jego podawanie do paleniska wymaga specjalnego dozownika. W samym palenisku PE najpierw mięknie a następnie topi się, a w trakcie spalania wytwarza duże ilości palnych produktów gazowych. Piec spalający PE powinien być dostosowany do pracy z paliwem, które w trakcie procesu zmienia stan skupienia, oraz względnie wolno, ale stopniowo coraz bardziej się upłynnia. Podczas spalania może

także pojawiać się efekt silnego pienienia się stopionego materiału. Nowe zalecenia Unijne postulują ograniczanie spalania odpadów na rzecz ich recyklingu materiałowego czy chemicznego.

1.4. RECYKLING SUROWCOWY (MATERIAŁOWY)

Najlepszym w mojej ocenie sposobem zagospodarowania odpadów polietylenowych jest recykling materiałowy. Wyselekcjonowane odpady polietylenu poddaje się myciu i czyszczeniu a następnie regranulacji. W rezultacie otrzymuje się surowcowy polietylen nadający się do celów produkcyjnych. Istnieje jednak kilka ograniczeń recyklingu surowcowego. Termiczne formowanie wyrobów polietylenowych powoduje jego częściową degradację, która z wielokrotnia się powtarzaniem takiego przerobu. Częściowo zdegradowany polietylen ma nieco odmienne właściwości fizyczne i technologiczne w porównaniu do surowca wyjściowego i nadaje się do produkcji wyrobów o mniejszych wymaganiach jakościowych. Trudno jest zapewnić, aby recyklat otrzymany z przypadkowej mieszanki odpadów miał określoną barwę i najczęściej jest on szary lub barwi się go wtórnie na ciemne kolory. Pewną poprawę jakości regranulatu uzyskuje się domieszkując go granulatem świeżego PE. Istnieje zawsze ryzyko że regranulaty PE będą zawierały domieszki innych typów polimerów. Dodatkowym ograniczeniem zastosowania regranulatu jest zakaz stosowania go do kontaktu z żywnością.

1.4. SEGREGACJA I EKSPORT

Segregacja odpadów, a w tym odpadów polimerowych, będzie w przyszłości realizowana na dużą skalę już na poziomie konsumentów indywidualnych. Świadomość ekologiczna w społeczeństwie będzie wzrastać, a administracyjne wspieranie segregacji np. poprzez budowę systemów kontenerów zbiorczych będzie ją motywować praktycznie. Postęp technologiczny umożliwi obecnie automatyczną segregację ogólnego strumienia odpadów komunalnych i wydzielanie z niego poszczególnych składników. Pojawienie się na rynku wyselekcjonowanego odpadu pociągnie za sobą wdrażanie istniejących i opracowanie nowych technologii jego zagospodarowania. Alternatywą dla zagospodarowania odpadów PE w kraju jest jeszcze ich eksport np. do Chin. Eksport różnych tworzyw odpadowych do Chin jest już obecnie prowadzony na dużą skalę i wpływa z odpowiednich reakcji ekonomicznych i popytu na ten surowiec w Chinach. Nie należy jednak spodziewać się, że eksport odpadów rozwiąże problem ich zagospodarowania.

1.5. PROCESY TERMICZNE

Polietylen poddany działaniu wysokiej temperatury ulega degradacji. Długie łańcuchy węglowe pękają i tworzą się produkty o coraz mniejszej masie cząsteczkowej. Procesu tego nie udaje się ściśle kontrolować i finalny produkt krakingu jest mieszaniną dużej liczby różnych węglowodorów, nasyconych i nienasyconych, o różnej liczbie atomów węgla w cząsteczce od C1 do ok. C40. W zależności od wybranej technologii uzyskuje się różne proporcje produktów gazowych, ciekłych, stałych (parafin) i wreszcie koksu. Wiele technologii zastosowanych do przetwarzania odpadów PE ma swoje korzenie w przemyśle petrochemicznym co wydaje się oczywiste ze względu na podobieństwo chemiczne surowców.

Sposobów prowadzenia procesu krakingu PE jest wiele. Poniżej przedstawiono te najbardziej znane wraz z ich charakterystyką.

1.5.1 KRAKING TERMICZNY

Ogrzewanie poliolefin w temperaturach 380-450 °C prowadzi do stopniowego pęknięcia łańcuchów polimerowych (reakcja krakingu). Im użyta temperatura jest wyższa tym proces ten zachodzi szybciej. Powstają cząsteczki węglowodorowe o coraz niższej temperaturze wrzenia i stopniowo odparowują z mieszaniny reakcyjnej. W odpowiednich warunkach prowadzenia procesu produkty rozpadu makromolekuł polimerowych odparowują i opuszczają środowisko reakcji. W skład fazy parowo-gazowej wchodzi rozmaite gazowe węglowodory (C₁-C₆) takie jak metan, etan, etylen, propan,

izopropylem itp. oraz wyższe produkty kondensujące. Produkty kondensujące są w warunkach pokojowych cieczami obejmującymi dwie frakcje: benzynową o temp. wrzenia do 200 °C i frakcję olejową o temperaturze wrzenia 200-340 °C. Wraz z nimi oddestylowują też frakcje parafinowe, które o ile nie zostają oddzielone to mają tendencję do powolnego wykryszalowania i wytracania się w postaci osadów. Ogólnie proces krakingu termicznego obejmuje wstępnie zagrzanie i stopienie PE a następnie dopiero rozpoczyna się sam proces pęknięcia łańcuchów polimerowych w endotermicznej reakcji, której towarzyszy odparowanie tworzących się produktów. Stopienie PE nie jest proste gdyż polimer ten ma niski współczynnik przewodzenia ciepła, a po stopieniu ma początkowo postać bardzo lepkiej cieczy. W niektórych rozwiązaniach konstrukcyjnych PE jest wstępnie topiony i następnie wprowadzany do reaktora lub za pomocą podajnika wprowadza się surowy odpad bezpośrednio do reaktora gdzie podlega łącznie stopieniu i krakingowi. Techniki prowadzenia krakingu PE można podzielić pod względem różnic w sposobie dostarczania energii do grzewania odpadu i podtrzymywania biegu endotermicznej reakcji krakingu.

Najczęściej opisywane są w literaturze proponowane techniki ogrzewania poliolefin. Różnego kształtu stalowe zbiorniki (reaktory) z topiaczami się i rozkładającymi w wysokiej temperaturze odpadami PE ogrzewane są elektrycznie lub płomieniowo. Kraking odpadów PE zachodzi w warunkach beztlennych. Różne mieszadła kotwicowe i ślimakowe zapewniają mieszanie i przemieszczanie odpadów wewnątrz reaktora. Reaktory takie działają w sposób okresowy, ale większość konstruktorów przewiduje dodatkowo automatyczne usuwanie z wnętrza reaktora gromadzących się tam zanieczyszczeń inertych wprowadzanych wraz z odpadami oraz tworzącego się w procesie koksowania, aby zapewnić ciągłość pracy urządzenia. Stwarza to pewną trudność techniczną ze względu na konieczność zapewnienia szczelności reaktora oraz ograniczenia możliwości kondensacji produktów krakingu w stygnących osadach i zmniejszaniu z tego powodu wydajności produktów ciekłych. Przykłady proponowanych reaktorów krakingowych opisano w [7-9, 16-19]. W przypadku gdy głównym oczekiwanym produktem są ciekłe węglowodory to powstające gazy krakingowe są często wykorzystywane na miejscu i spalane pod reaktorem lub użyte do wtórnego topienia wprowadzanego polimeru [21].

1.5.2. KRAKING KATALITYCZNY

Użycie do krakingu katalizatorów umożliwia osiągnięcie dodatkowych korzyści. Obniża się temperatura krakingu, a produkty reakcji uzyskują większą jednorodność jakościową. Katalizator najczęściej w postaci pylistej dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w reaktorze. Utrzymuje się on w postaci zdyspergowanej dzięki ruchom zastosowanego mieszadła. W [20] proponuje się stosowanie katalizatorów glinokrzenmianowych lub z aktywowanego dolomitu. W różnych opisach znajduje się praktycznie wszystkie katalizatory używane w podobnych procesach w przemyśle petrochemicznym. W jednym z patentów zalecano stosowanie m.in. cementu portlandzkiego. Często proces krakingu zaleca się realizować pod obniżonym ciśnieniem: 0,08-0,20 MPa. Poza swobodną zawieszoną cząstką katalizatora w stopionym odpadzie poliolefinowym niekiedy pokrywa się katalizatorem dodatkowo wewnętrzne ścianki reaktora [22]. Aby usprawnić odprowadzanie produktów z reaktora przedmuchuje się go czasami sterumieniem gazu nośnego w postaci wodoru lub azotu. Liczne typy katalizatorów sugeruje się stosować do krakingu w [24] wraz z użyciem pary wodnej jako gazu nośnego do usuwania gazowych produktów krakingu z reaktora. Para wodna jest tam zalecana jako tańsze rozwiązanie dla zastosowań lokalnych. Zastosowanie katalizatora miedziowego wytworzonego przez rozpuszczenie Cu_2O w stopie NaOH i KOH zaleca się w [30]. Użycie katalizatorów daje także możliwość efektywnego alkilowania produktów krakingu PE wraz z produktami krakingu polistyrenu i innymi węglowodorami [3]. Stosowane katalizatory ulegają powolnej dezaktywacji, pokrywają się warstwą nagaru i wymagają uzupełniania. Należy zawsze porównać korzyści jakie niesie używanie katalizatora z trudnościami jakie wiąże się z ich aplikacją.

1.5.3. REAKTORY CIEKŁOMETALICZNE

Ciekawą metodą dostarczania ciepła do odpadów PE jest wykorzystanie jako nośnika energii stopionego metalu (ołów, cynk) [1]. Zbiornikowy reaktor pirolityczny wypełniony jest częściowo stopionym metalem na którego powierzchnię wprowadzane są za pomocą podajnika odpady polimerowe. Dodatkowo mieszanie mechaniczne silnie wzmacnia wymianę ciepła. Lotne produkty pirolizy opuszczają reaktor i są skraplane w zewnętrznej chłodnicy. Frakcja gazowa wykorzystywana jest do ogrzewania reaktora. Takie rozwiązanie ma doskonałą efektywność upłyniania polietylenu który, ze względu na niskie przewodnictwo cieplne, trudno jest sprawnie i wydajnie topić. W patencie

[12] zaleca się ponadto stosowanie innych metali jako nośnika ciepła: cyny, bizmutu, antymonu oraz stopów typu Wood'a czy Rose'a, a także soli nieorganicznych takich jak chlorek sodowy, litowy a także, zapewne z braku świadomości chemicznej twórcy, azotanów sodowego czy litowego, chociaż wiadomo, że są to silne utleniacze i zastosowanie ich w praktyce doprowadziłoby do eksplozji aparatu. Ogólne zaleca się w [12] użycie nieorganicznego nośnika ciepła o temperaturze topnienia poniżej 500 °C. Wynalazcy nie wyjaśniają czy i w jakim stopniu stosowane metale parują, czy np. zatrzymują produkty oraz jak oddzielać od stopionego metalu inertne zanieczyszczenia trafiające z przerabianym odpadem do reaktora.

1.5.4. REAKTORY ZE ZŁOŻEM FLUIDALNYM

W literaturze opisywane są również aparaty do prowadzenia pirolizy w złożu fluidalnym. Stopiony PE jest wprowadzany na złożo składające się z ziaren piasku o średnicy 0,2 mm i utrzymywane w stanie fluidalnym za pomocą gazu inertnego (azotu). Temperatura złoża fluidalnego wynosi 500 °C i utrzymywana jest za pomocą zewnętrznego źródła ciepła. Sugeruje się także wytwarzanie ciepła niezbędnego na podtrzymywanie reakcji poprzez spalanie części wsadu wewnątrz złoża fluidalnego dzięki domieszkowaniu gazu nośnego powietrzem w ilości 3-5% w stosunku do ilości wprowadzanego polimeru. Wydajność produktów ciekłych jest rzędu 89-92%. Ponadto powstają produkty gazowe (7,8-10,5%) oraz węgiel (0,2-0,5%). Węgiel oraz wszelkie mineralne zanieczyszczenia zatrzymują się w złożu i muszą być okresowo usuwane wraz z jego częścią [10]. W [13] zaleca się użycie złoża fluidalnego utworzonego z cząstek kwarcu, krzemionki, ceramiki, węgla czy glinokrzemianów o rozmiarach od 0,1 do 2 mm. Złożo fluidalne utrzymuje się w temperaturze pomiędzy 450 a 600 °C za pomocą gorącego gazu nośnego. Odpady polimerowe wprowadzane są na złożo od spodu najlepiej w postaci aerozolu ale możliwe jest także ich bezpośrednie wrzucanie od góry. Jako gaz nośny sugeruje się stosować także gaz syntezowy lub węglowodory alifatyczne C₁-C₆. W celu zapobieżenia koagulacji ziaren złoża zaleca się w [14] stosowanie w złożu dodatku węglanów lub tlenków wapniowego, barowego czy magnezowego. Realizacja krakingu odpadów polimerowych jest naturalnym rozszerzeniem możliwości aplikacyjnych złoża fluidalnego stąd jest to dość popularny przedmiot badań doświadczalnych np. [25].

1.5.5. GORĄCY GAZ JAKO NOŚNIK CIEPŁA

Poza metodami przepionowymi rozważa się również bezprzepionowe dostarczenie ciepła dla reakcji krakingu odpadów poliolefinowych. W [5] jako nośnik ciepła dla reakcji krakingu wykorzystywany jest inertny gaz, para wodna lub spaliny zagrane wstępnie do temperatury rzędu 850-1100 °C. Gorący gaz trafia do rurowego reaktora przepływowego do którego wtryskiwany jest równocześnie stopiony polimer. W reaktorze następuje atomizacja strumienia polimeru i zgranie go do wysokiej temperatury niezbędnej do zajścia reakcji. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w strefie reaktora wynosi od 10 do 100 milisekund. Po wyjściu z reaktora strumień produktów jest chłodzony i wydzielają się z niego pożądane składniki.

1.5.6. KRAKING W WODZIE

Trudności w przekazywaniu ciepła do zagrzanego i topionego polimeru oraz trudności z przetłaczaniem stopionego polimeru ze względu na jego dużą lepkość i możliwość zastygania, zainspirowały badaczy do opracowania techniki krakingu w środowisku wodnym. Rozdrobnione odpady PE miesza się wstępnie z wodą, a następnie taką mieszniną ogrzewa do temperatury 300-500 °C pod ciśnieniem od 560 do 840 atm w reaktorze ciśnieniowym. W takich warunkach zachodzi kraking termiczny odpadów polietylenowych. Po rozprężeniu i ostudzeniu rozdziela się produkty reakcji [11]. Użycie wody ułatwia oddzielenie jej od węglowodorów. Wynalazca nie wyjaśnia czy i w jakim stopniu woda bierze udział w reakcjach chemicznych z tworzącymi się produktami.

1.5.7. HYDROKRAKING

Proces krakingu termicznego można także realizować w obecności wodoru. Obecność wodoru umożliwiłaby wysycenie wiązań wielokrotnych i uzyskiwanie produktów będących węglowodorami nasyconymi cechującymi się większą stabilnością chemiczną. Hydrokraking prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem i z racji stosowania wodoru, łatwo tworzącego mieszaniny wybuchowe, jest niebezpieczny. Procesowi uwodornienia można jednak poddawać także same produkty krakingu

otrzymane inną metodą. Uwodornienie prowadzi się katalitycznie w temperaturze 450 °C pod ciśnieniem 14 atm [23]. Aby obniżyć lepkość można wykonywać także wstępny hydrokraking gorących roztworów PE w oleju wobec H₂ w podwyższonej temp i ciśnieniu.

1.5.8. OGRZEWANIE PROMIENNIKOWE

Dostarczanie ciepła podtrzymującego reakcję pirolizy za pomocą promienników podzerwieni zaproponowano w [13]. Odpady przemieszczają się na pasie transmisyjnym w komorze reakcji. W tym czasie naświetlane są promieniowaniem podczerwonym z umieszczonych nad nimi promienników. Materiał ulega stopieniu i pirolizie. W komorze utrzymuje się warunki beztlenowe oraz niewielkie podciśnienie. Produkty gazowe są następnie odsysane wraz z próżnią, a ciekłe kondensują wewnątrz aparatu i ściekają do kolektorów przez kanały wyprowadzające w dnie komory reakcji. Zanieczyszczenia obecne w odpadzie wyprowadzane są na zewnątrz komory tym samym pasem transmisyjnym lub gromadzą się w opróżnianej okresowo komorze na końcu reaktora.

1.5.9. PIROLIZA W PLAŻMIE

Radykalna destrukcja łańcuchów węglowych może następować w bardzo wysokiej temperaturze reaktora plazmowego. W [29] proponuje się wprowadzanie stopionego polietylenu do wodorowego reaktora (palnika) plazmowego. Panuje tam temperatura 2500 °C i pod ciśnieniem od 0,05-0,5 MPa zachodzi rozkład cząstek polimerowych na produkty gazowe takie jak: H₂, C₂H₂, C₂H₄ itp. Następnie ze strumienia gazowego po jego schłodzeniu oddziela się produkty stałe (koks), a gazy poddaje oczyszczeniu i rozfrakcjonowaniu.

1.5.10. PRODUKCJA GAZU SYNTEZOWEGO

Odpady poliolefinowe składające się z węgla i wodoru nadają się do przetwarzania na gaz syntezowy (mieszanka H₂ i CO). Według propozycji przedstawionej w [4] odpady poddaje się najpierw hydrokrakingowi w atmosferze wodoru w reaktorze okresowym przez 30 min pod ciśnieniem 70 atm w temperaturze 430 °C a potem ciekłe produkty hydrokrakingu kontaktowane z gazem zawierającym tlen w temperaturze 1315 °C pod ciśnieniem 35 atm i w obecności pary wodnej jako moderatora. W takich warunkach zdegradowane odpady ulegają częściowemu utlenieniu dostarczając energię niezbędną dla podtrzymywania endotermicznej reakcji tworzenia się gazu syntezowego z pozostałej części przetwarzanego odpadu poliolefinowego.

1.5.11. WYKORZYSTANIE MIKROFAL

Inną bezprzeponową techniką ogrzewania krakowanego polimeru jest zastosowanie fal elektromagnetycznych. W [6] proponuje się łączne wykorzystanie mikrofal o częstotliwości 2450 MHz i ultradźwięków do przeprowadzenia reakcji krakingu rozmaitych odpadów w tym polimerowych. Odpady poddawane obróbce są domieszkowane węglem aby zwiększyć stopień absorpcji mikrofal. Proces prowadzony jest pod próżnią, a mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę 93 °C. Proces umożliwia otrzymywanie większych ilości produktów gazowych (50%) olejowych (25%) i węgla (25%). Równoległe użycie ultradźwięków ma, według twórców, usprawnić desorpcję produktów gazowych. Chemizm procesu nie jest wyjaśniony.

1.5.12. WSTĘPNE NAPROMIENIOWANIE ODPADÓW

Rozważana jest także możliwość wstępnego napromieniowania odpadów polietylenowych promieniowaniem gamma w celu wywołania wstępnej degradacji chemicznej poliłańcuchów chemicznych. Tak spreparowany polietylen dużo łatwiej poddaje się następnie degradacji termicznej. Opisy badań doświadczalnych w tym zakresie zaprezentowano w [26-28]. Wstępnie napromieniowany polietylen ulega dwukrotnie szybciej krakingowi termicznemu.

PODSUMOWANIE

Odpady poliolefinowe ze względu na masowość wytwarzania oraz ze względu na swój względnie jednorodny skład chemiczny są bardzo atrakcyjnym surowcem do rozmaitych transformacji chemicznych podejmowanych w celu redukcji ilości tych odpadów. Badania nad recyklingiem odpadów poliolefinowych prowadzone są już od ponad trzydziestu lat. Praktyczne wdrożenia w tej dziedzinie realizowane są dopiero od niedawna. Wokół problematyki zagospodarowania odpadów tworzy się dobra atmosfera. Sprzyjają temu zmiany w prawodawstwie krajowym i unijnym, a także kryzys energetyczny i rosnące ceny ropy naftowej. Rozwijająca się segregacja odpadów i pojawienie się strumienia wydzielonych odpadów poliolefinowych spowoduje poszukiwanie dobrych, pewnych, atrakcyjnych i najlepiej sprawdzonych metod ich przetwarzania i zagospodarowania. Dla naukowców i konstruktorów jest to właściwy moment aby przygotować odpowiednie rozwiązania technologiczne dla potencjalnych inwestorów.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] PILAWSKI M., PABIAN Z., ZIĘTEK M., BARTCZAK M., *BiLokalne zespoły paliwowo-energetyczne wytwarzanie wodoru z odpadów organicznych*. Paliwa z Odpadów, 2003 t.IV Helion Gliwice p.181-186 21, 645. (9 pt, wyjustuj, odstęp przed 3 pt, odstęp po 3 pt)
- [2] Collins et al. Aromatics alkylation with cracked recycled plastics, patent US 5,705,724
- [3] Khan et al. Partial oxidation of products of liquification of plastic materials, patent US 5,445,659
- [4] PILAWSKI M., PABIAN Z., ZIĘTEK M., BARTCZAK M., *BiLokalne zespoły paliwowo-energetyczne wytwarzanie wodoru z odpadów organicznych*. Paliwa z Odpadów, 2003 t.IV Helion Gliwice p.181-186 21, 645. (9 pt, wyjustuj, odstęp przed 3 pt, odstęp po 3 pt)
- [5] Charles W. et al. "Cracking Process", Patent US 3,985,820 , (1976)
- [6] Wallace F.D., et al. "Process and apparatus for the destructive distillation of high molecular weight organic materials" (1978) patent US 4,118,282
- [7] Oshima K., „Method for melting and cracking amorphous polyethylene”, patent US 3,956,414 (1976)
- [8] Herbold O., "Apparatus for the pyrolysis of waste products", patent US 4,062,304 (1977)
- [9] Kurisu S., "Thermal decomposition apparatus", patent US 4,074,979 (1978).
- [10] Nishizaki H., "Method for treating waste plastics", patent US 3,901,951 (1975)
- [11] Hughes W.L. et al. "Method of converting organic material into useful products and disposable waste", patent US 4,657,681
- [12] TATSUMI T., ET AL. "PROCESS FOR THE THERMAL DECOMPOSITION OF THERMOPLASTIC RESINS WITH A HEAT TRANSFER MEDIUM", patent US 3,974,206 (1976)
- [13] Kirkwood K.C., et al. "Polymer cracking" patent US 5,364,995 (1994)
- [14] Fan L. et al. "Pyrolytic conversion of carbonaceous solids to fuel gas in quartz sand fluidized beds" , patent US 4,448,589 (1984)
- [15] Kemp K.M., "Process for the pyrolytic treatment of organic, pseudo-organic and inorganic material", pattenst US 4,052,265 (1977)
- [16] Coucher R.G., "Reaction furnace", patent US 4,988,289 (1991)
- [17] Bolz A. et al. , "Apparatus for treating waste materials" patent US 4,980,029 (1990)
- [18] Hansen A.H., et al., „Method and apparatus for the pyrolysis of waste products“, patent US 4,759,300 (1988)
- [19] Wilwerding C.M., et al., "Thermal decomposition apparatus", patent US 4,439,209 (1984)
- [20] NOLTE M. J., ZIĘBA A., SPOSÓB I UKŁAD DO PROWADZENIA KRAKINGU ODPADÓW POLIOLEFINOWYCH, patent PL 351703 (2002)
- [21] Tokarz Z., Układ doprowadzania i rozdzielania ciepła, zwłaszcza do linii produkcyjnej ciągłego przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych, patent PL 352342 (2002)
- [22] Tokarz Z. Zespół reaktora, zwłaszcza do ciągłej transformacji termokatalitycznej odpadów z tworzyw sztucznych, patent PL 352344 (2002)
- [23] Shah N., et al., Conversion of Waste Plastic to Oil: Direct Liquefaction versus Pyrolysis and Hydroprocessing, Energy and Fuel, (13), 1999, p. 832-838
- [24] Masuda T., et al. Production of high quality gasoline from waste polyethylene derived heavy oil Ni-REY catalyst in steam atmosphere, Chemical Engineering Science, 54, (1999), p.2773-2779
- [25] Williams P.T., Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, (1999) p. 107-126.

- [26] Zhao W. et al. Effect of irradiation on pyrolysis of polypropylene in the presence of zeolites, *Polymer Degradation and Stability*, 53, (1996), p.199-206
- [27] Dawood A., Kouichi M., Pyrolysis kinetics of γ -irradiated polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 73, (2001), p.347-354
- [28] Dawood A., Kouichi M., Catalytic pyrolysis of γ -irradiated polypropylene over HY-zeolite for enhancing the reactivity and the product selectivity, *Polymer Degradation and Stability*, 76, (2002), p.45-52.
- [29] Dummersdorf H-U. et al. Method for the complete utilisation of high polymer waste products, patent US 5,055,167 (1991)
- [30] Butcher Jr. Method of cracking polymeric materials catalyzed by copper, Patent US 5,315,055 (1994)

THE SURVEY OF THE TECHNOLOGIES OF THE POLYOLEFINE WASTES MANAGEMENT.

Summary: The survey of the known, contemporary technologies of the polyolefine (polyethylene PE, polypropylene PP) wastes transformation was presented. The classification of the technologies was shown together with their description and comparison.