

KRZYSZTOF GERMAN

Politechnika Krakowska
Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: kfgerm@chemia.pk.edu.pl

Wybrane zagadnienia pirolizy odpadów tworzyw polimerowych

Cz. I. PROBLEM OBECNOŚCI CHLORU W OLEJU PIROLITYCZNYM W ŚWIETLE AKTUALNEGO STANU WIEDZY

Streszczenie — Na podstawie przeglądu literatury omówiono problem obecności chloru w oleju pirolitycznym otrzymywanym na drodze pirolizy odpadów tworzyw polimerowych (OTS). Przedstawiono zależność rodzaju i ilości związków chloroorganicznych w produktach rozkładu OTS zawierających różne polimery w rozmaitej ilości, zwracając uwagę na powszechne występowanie w tych odpadach poli(chlorku winylu) (PVC). Zaproponowano metodę recyklingu OTS uwzględniającą wstępną segregację odpadów według gęstości składowych polimerów. Opisano znane sposoby wiązania chloru ze związków chloroorganicznych za pomocą wodoru, tlenków metali, metalicznego sodu oraz układów tlenków bądź chlorku żelaza naniesionych na węgiel. Z analizy referowanych prac wynika, że jak dotąd nie opracowano skutecznej i nadającej się do zastosowania przemysłowego metody usuwania Cl z oleju pirolitycznego.

Słowa kluczowe: piroliza, odpady tworzyw polimerowych, odchlorowanie oleju pirolitycznego.

SELECTED PROBLEMS IN THE PYROLYSIS OF WASTE POLYMERS. Part I. THE PROBLEM RELATED TO THE PRESENCE OF CHLORINE IN PYROLYTIC OILS FROM THE VIEW POINT OF THE PRESENT STATE OF KNOWLEDGE

Summary — The issue of the presence of chlorine in pyrolytic oils obtained from the pyrolysis of municipal waste polymers (MWP) has been discussed based on a review of the literature. The depending factors of the type and amount of chloroorganic compounds in the waste polymer decomposition products containing various amounts of polymers were discussed taking into consideration the presence in them of polyvinyl chloride (Table 2, Fig. 2). A MWP recycling method was proposed with regards to the initial segregation of the polymer content of the wastes according to the density (Table 1). A method for the bonding of the chlorine from chloroorganic compounds using hydrogen, metal oxides, sodium, mixed oxides and iron chloride/carbon systems was described. An analysis of the literature reveals that an effective and cost-efficient method for the elimination of chlorine from pyrolytic oils suitable for industrial scale application has not been presented.

Key words: pyrolysis, waste polymers, dechlorination of pyrolytic oils.

Segregacja komunalnych odpadów tworzyw polimerowych (OTS) (ang. MPW — *Municipal Plastic Waste*) jest zadaniem trudnym ze względu na ich różnorodność oraz zmienność składu, dlatego też oczekiwano, że optymalną metodą recyklingu tak złożonych mieszanin będzie piroliza [1–10]. Faza ciekła produktów pirolizy (w tej pracy określana jako olej pirolityczny) stanowi bowiem potencjalny surowiec chemiczny, a także wygodne paliwo o dużej wartości opałowej. Dotychczas prowadzone badania nie doprowadziły jednak do wdrożenia pirolizy OTS na skalę przemysłową, uruchomiono jedynie instalacje pilotowe [11, 12]. Jedną z przyczyn takiej sytuacji jest zbyt duże stężenie związków chloroorganicznych w otrzymywanym oleju, co wiąże się z zawar-

nością chloru sięgającą nawet 0,075 % [12, 13], podczas gdy szerokie zastosowanie znajdzie olej zawierający nie więcej niż 10 ppm Cl [14].

Ponieważ recykling materiałowy oraz spalanie nie rozwiązały problemu utylizacji odpadów tworzyw, racjonalnym, rozwijanym kierunkiem stał się recykling surowcowy. Powrócono zatem do koncepcji pirolizy odpadów.

Niniejsza praca przedstawia aktualne możliwości oczyszczania z chloru wspomnianego już oleju pirolitycznego. W tym celu: (i) określono związki chloroorganiczne, które występują we wspomnianym oleju, (ii) zaproponowano sposób ograniczenia ich ilości przez podział OTS na dwie frakcje oraz (iii) omówiono znane już

metody usuwania chloru związanego w lotnych związkach organicznych.

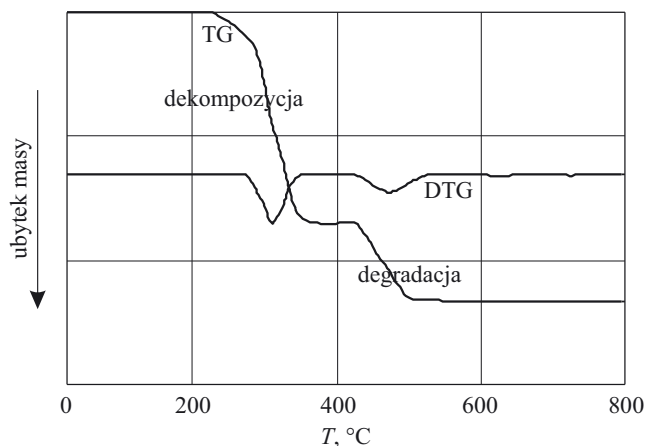
ZWIĄZKI CHLORU W OLEJU PIROLITYCZNYM

T a b e l a 1. Gęstość wybranych polimerów oraz ich szacunkowy udział w rynku tworzyw [15, 16]

T a b l e 1. Density and approximate polymer market share of some selected polymers

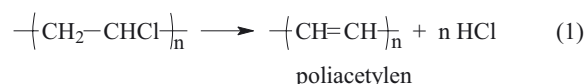
Rodzaj polimeru	Gęstość g/cm ³	Udział %
Polietylen dużej gęstości (PE-HD)	0,94—0,97	14,3
Polietylen małej gęstości (PE-LD)	0,89—0,92	19,5
Polipropylen (PP)	0,89—0,92	18,4
Polistyren (PS)	1,04—1,08	7,3
Poli(akrylonitrylo-butadieno-styren) (ABS)	1,04—1,07	3,0
Poliamid (PA)	1,05	4,0
Poliuretany — polimer (PUR)	1,10	5,5
— pianki (RPURF, EPURF)	0,05	
Poli(metakrylan metylu) (PMMA)	1,18	1,0
Poliwęglan (PC)	1,20	1,5
Poli(chlorek winylu) (PVC)	1,19—1,55	17,0
Polichloropren (CR)	1,23	<0,5
Poli(tereftalan etylenu) (PET)	1,38—1,41	4,5
Poli(tereftalan butylenu) (PBT)	1,3	0,4
Polioksymetylen (POM)	1,40—1,44	0,5
Poli(chlorek winylidenu) (PVDC)	1,63—1,68	<0,5
Politetrafluoroetylen (PTFE)	2,20	<1,0

Poli(chlorek winylu) (PVC) produkuje się na skalę masową, jego udział w rynku wszystkich polimerów technicznych sięga 20 %. Polichloropren (CR) [15] i poli(chlorek winylidenu) (PVDC) wytwarza się w znacznie mniejszych ilościach (tabela 1). Krzywa TG (rys. 1) ilustruje wpływ temperatury na przebieg pirolizy PVC. Jak widać, ubytek masy tego polimeru następuje na dwóch etapach. Na pierwszym etapie, w temp. 220—350 °C dekompozycji ulegają mery (-CH₂-CHCl-) na skutek eliminacji (dehydrochlorowania) (DHC) HCl:



Rys. 1. Krzywa termogravimetryczna (TG) oraz jej pochodna (DTG) poli(chloroku winylu) (PVC)

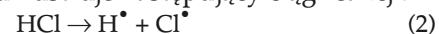
Fig. 1. TG and DTG curves of PVC



Należy tu podkreślić znaczenie tej reakcji w procesach recyklingu. Dekompozycja PVC rozpoczyna się już w temp. ok. 200 °C, podczas gdy temperatura przetwarzania większości polimerów przekracza często znacznie tę wartość. PVDC jeszcze łatwiej oddaje HCl, wobec tego nawet mała domieszka polimerów PVC i PVDC może (w zależności od metody przetwarzania), na skutek reaktywności HCl oraz tworzenia się pęcherzy tego gazu w tworzywie, pogorszyć jakość produkowanego recyklatu.

Produkt reakcji (1), poliacetylen, jest nietrwały, jego mery biorą udział w cyklizacji i sieciowaniu a końcowy produkt tych przemian stanowi nierozpuszczalny spiek, nazywany w dalszym tekście karbonizatem PD [17]. W temperaturze przekraczającej 400 °C karbonizat ulega destrukcji prowadzącej do związków o małej masie molarnej oraz, ewentualnie, do stałej pozostałości — koksu. Z krzywej TG wynika także, że oba procesy, tj. dekompozycji PVC i rozkładu karbonizatu PD nie nakładają się, a całkowity ubytek masy próbki mierzony w temp. 350 °C sugeruje, że karbonizat PD nie zawiera już chloru. Hipotezę tę potwierdziło doświadczenie, w którym próbkę PVC ogrzano do temp. 330 °C, utrzymywano ją w tej temperaturze przez pół godziny a następnie podwyższono temperaturę do 550 °C. Na pierwszym etapie (w temp. 330 °C) uzyskano tylko niewielkie ilości oleju, zaś analiza GC-MS oleju pirolitycznego zebranego na obu etapach wykazała, że jest on złożoną mieszaniną aromatów i alkiloaromatów, niezawierającą związków chloroorganicznych [17].

Związki chloroorganiczne, w tym głównie chlorek benzylu zawiera natomiast olej pirolityczny otrzymany przez autorów pracy [18]. Ponieważ jednak, autorzy ci podnosili temperaturę próbki PVC w sposób ciągły, to można przypuszczać, iż przyrost temperatury był za szybki i w związku z tym eliminacja HCl zakończyła się w temperaturze znacznie przekraczającej 300 °C. W takich warunkach HCl ulegał rozpadowi na rodniki a reakcje „gorącego chlorowania” [19] prowadziły do ponownego wiązania chloru przez karbonizat PD. Proces ten, w uproszczeniu ilustruje następujący ciąg reakcji:



Wspomniany chlorek benzylu [18] prawdopodobnie powstał w wyniku chlorowania na gorąco allilowego wodoru cząsteczek toluenu. Omawiany eksperyment prowadzono pod obniżonym ciśnieniem, a frakcja BTK (benzen, toluen, ksylen) stanowiła ponad 70 % ciekłych produktów degradacji.

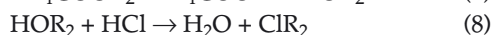
Przebieg procesu pirolizy komplikuje się, gdy odpadowy PVC jest wymieszany z innymi polimerami, zwłaszcza, jeśli są wśród nich poliestry. W atmosferze

zawierającej wilgoć oraz HCl poliestry ulegają reakcjom [20]:

— Czugajewa i addycji HCl



— oraz hydrolizy i wtórnej reakcji tworzącego się alkoholu z HCl



R_1 i R_2 — fragmenty łańcucha poliestru.

W następstwie reakcji (6) i (8) oraz, wspomnianej wcześniej, reakcji (4) HCl i/lub rodniki chloru są ponownie wiązane przez karbonizat PD, a olej pirolityczny otrzymany z takiego karbonizatu zawiera związki chloroorganiczne.

Olefiny tworzą się nie tylko w wyniku reakcji (5), powstają zwłaszcza w wyniku degradacji poliolefin, głównego składnika odpadów, jednakże temperatura tej degradacji jest wyższa niż temperatura dehydrochlorowania PVC. W publikacji [21] opisano przeprowadzony proces eliminacji HCl z mieszaniny PVC z poliolefinami i pirolizy karbonizatu PD, już w dwóch przedziałach temperatury wynikających z krzywej TG PVC. Otrzymano w ten sposób olej zawierający śladowe ilości związków chloru. Ten rezultat nie budzi zastrzeżeń, ponieważ w temperaturze eliminacji HCl < 400 °C, stężenie zarówno olefin, jak i rodników chloru jest niewielkie [19].

Rysunek 2 przedstawia skład OTS gromadzonych w Sapporo (Japonia) w 2002 roku. Autorzy publikacji [22] nie podają jednak metody poboru próbki, zatem można przypuszczać, że te dane są orientacyjne. Jak widać udział PVC w odpadach osiąga 5 %, PET zaś 9 %.

Przeciętny skład OTS w Europie podano w [23]. W Europie udział odpadów PVC i PET jest mniejszy niż

w Japonii, ponadto można w nich znaleźć PUR a także inne polimery, w ilości ok. 5 % [22, 24]. Prognozowany do 2015 r. skład OTS w Polsce różni się od wymienionych udziałem poszczególnych składników [25]. W odpadach gromadzonych w kraju przeważa PE (ponad 60 %) a ilość ABS i PUR jest niewielka. Udział pozostałych „innych” polimerów wzrośnie od 1 % w 1996 r. do 5 % w 2015 r.

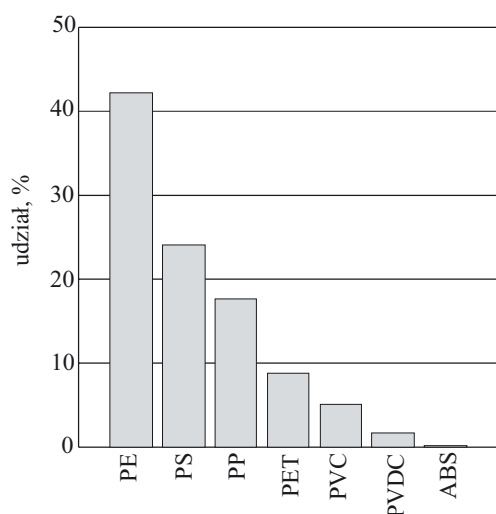
Większość autorów prac dotyczących recyklingu tworzyw zakłada, że odpady PET to przede wszystkim łatwe do segregowania butelki poddawane odrębnemu recyklingowi, dlatego też w badaniach zawiązują oni skład modelowych odpadów do poliolefin (PE, PP, PS) i PVC [26–28], uwzględniając tylko czasami ABS [21]. W olejach uzyskanych w wyniku pirolizy mieszanin z udziałem tylko tych polimerów zidentyfikowano następujące związki chloroorganiczne: 2-chloro-2-metylopropan, 2-chloro-2-fenylopropan i α -chloroetylobenzen. Największą zawartość chloru równą nawet 12 700 ppm stwierdzono w oleju pochodzącym z pirolizy mieszaniny PP/PVC [28]. Autorzy pracy [22] uwzględnili udział PET w odpadach a w oleju otrzymanym z mieszaniny PE/PP/PS/PVC/PET stwierdzili dwukrotnie większe stężenie Cl niż w oleju z mieszaniny niezawierającej PET. Można się było tego spodziewać, gdyż aktywność katalityczna HCl wobec wspomnianej już reakcji Czugajewa [równanie (5)] oraz hydrolizy poliestrów [równanie (7)] jest zdecydowanie większa niż aktywność HCl względem poliolefin.

Stężenie chloru w karbonizacie PD zależy także od domieszek znajdujących się w odpadach tworzyw, np. aluminiowej folii z wielowarstwowych opakowań. W procesie krakingu glin katalizuje tworzenie się związków polichlorowanych. W oleju uzyskanym w temp. 300 °C z PVC zawierającego domieszkę glinu, stwierdzono liczne polichlorowane węglowodory aromatyczne (PCAH), w tym zwłaszcza heksachlorobenzen [26].

W publikacjach [13, 22, 24, 29] porównano wyniki otrzymane w przypadku mieszanin modelowych z wynikami odnoszącymi się do próbek OTS (nie podając jednak metody poboru próbki OTS). Ilość chloru w olejach uzyskanych z próbek OTS (4,4 mg Cl/g oleju) okazała się znacznie większa niż w olejach uzyskanych z mieszanin modelowych (2,6 mg Cl/g oleju) zawierających także PET [22].

Można przypuszczać, że ze względu na zmienne ilości i różną reaktywność domieszek w odpadach, udział chloru w oleju pirolitycznym otrzymywanym z OTS także będzie różny.

Liczne (PCAH) i ich tlenopochodne, w tym niektóre polichlorowane dibenzodioxyny (PCDD), dibenzofurany (PCDF) i bifenole (PCBP) wykazują toksyczne działanie także wtedy, gdy ich stężenie w oleju nie przekracza wspomnianego progu 10 ppm Cl [30, 31]. Beztlenowa atmosfera eliminacji HCl nie sprzyja tworzeniu się takich związków [32], wobec tego należy oczekiwać, że trucizny te nie będą występować w oleju pirolitycznym.



Rys. 2. Skład komunalnych odpadów tworzyw sztucznych (OTS) w Sapporo [22]

Fig. 2. Composition of municipal waste polymers (MWP) in Sapporo, Japan [22]

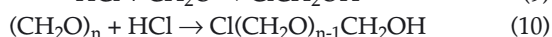
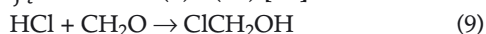
Kreda stosowana jako napelniazacz w tworzywach takze zapobiega tworzeniu sie lub powoduje rozklad wyzej wymienionych chloropochodnych [33].

METODA RECYKLINGU OTS

Realizacja recyklingu odpadow bedzie duzo prostsza wowczas, gdy z OTS oddzieli sie produkty o gestosci wiekszej niz $1,19 \text{ g/cm}^3$ [34–36]. Jak wynika z tabeli 1 beda to, praktycznie biorac, wszystkie wytwarzane przez przemysl polimery zawierajace chlor. Taka prosta technicznie segregacja ulatwi zagospodarowanie frakcji wolnej od chloru [22, 35–38] a jednoczesnie znacznie ograniczy ilosc oleju pirolitycznego zanieczyszczzonego zwiqzkami chloroorganicznymi. Frakcja o gestosci mniejszej niz $1,19 \text{ g/cm}^3$, obejmujaca ponad 70 % odpadow tworzyw zawiera przede wszystkim poliolefiny i dzieki temu charakteryzuje sie korzystnym stosunkiem liczby atomow wodoru do liczby atomow wodoru i wegla $\text{H/C} \sim 2$ i na pewno znajdzie szerokie zastosowanie.

Glovnym skladnikiem (2/3) frakcji odpadow o duzej gestosci jest PVC, dlatego tez w dalszej czesci tej pracy bedziemy ja nazywac „frakcja PVC”. Za pomoca analizy GC-MS zidentyfikowano zwiqzki chloroorganiczne wystepujace w oleju otrzymanym z mieszanin PVC z PET, z PC lub z POM [36, 39, 40] (tabela 2). Spozrod odpadow o duzej gestosci niezawierajacych chloru wybrano polimery roznego typu, mianowicie PET, PC i POM, poniewaz pozostale produkuje sie w mniejszej skali [41]. Ponadto produkty reakcji, np. politereftalanu butylenu (PBT) z HCl mozna przewidziec na podstawie analogicznych reakcji HCl z PET [por. rownania (6) i (8)].

Reakcje HCl z POM oraz z jego monomerem (formaldehydem) opisujq rownania (9) i (10) [42]:



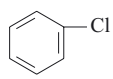
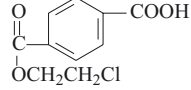
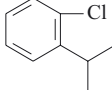
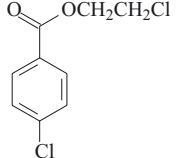
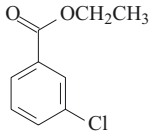
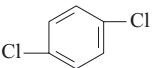
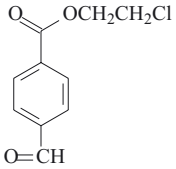
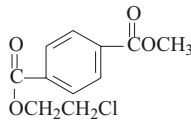
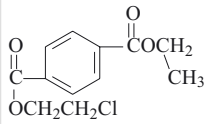
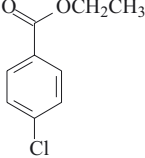
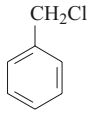
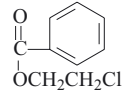
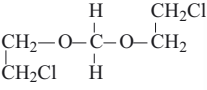
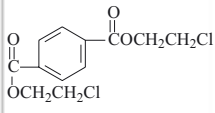
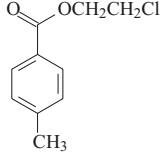
Poniewaz w wyniku rozkladu PC nie powstaja ani olefiny ani tez alkohole, w atmosferze zawierajacej wilgoc i HCl polimer ten nie ulega reakcji (5) i/lub (7). Zwiqzki chloroorganiczne moga sie zatem tworzyc dopiero w nastepstwie innych reakcji rozkladu PC, zwlaszcza w procesie chlorowania na goraco [rownanie (4)].

W zidentyfikowanych zwiqzkach chloroorganicznych atomy chloru wystepuja zarowno w pierścieniu aromatycznym, jak i w lancuchu alifatycznym, co oznacza, ze w omawianych warunkach za powstawanie takich zwiqzkow sa odpowiedzialne reakcje (4), (6) i (8). Nie stwierdzono natomiast produktow reakcji (10). Wykonano tylko analize jakościowa, poniewaz ilosc tych zwiqzkow bedzie zalezala nie tylko od zmiennego skladu odpadow, ale takze od czasu kontaktu HCl z pirolizowaną masą.

ODCHLOROWYWANIE OLEJU PIROLITYCZNEGO

Proces oczyszczania z chloru nie powinien generowac powstawania nowych odpadow. Warunek ten jest

Tabela 2. Zwiqzki chloroorganiczne obecne w oleju pirolitycznym otrzymanym z mieszanin PVC z PET oraz PVC z PC
T a b l e 2. Organochlorine compounds present in oils derived from pyrolysis of PVC mixtures with PET and with PC

		
chlorobenzen	ester mono-2-chloroetylowy kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego	1-chloro-2-izopropylbenzen
		
ester 2-chlorometylowy kwasu 4-chlorobenzoowego	ester etylowy kwasu 3-chlorobenzoowego	1,4-dichlorobenzen
		
ester 2-chloroetylowy kwasu 4-formylbenzoowego	diester 2-chloroetylometylowy kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego	diester 2-chloroetyloetylowy kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
		
ester etylowy kwasu 4-chlorobenzoowego	chlorek benzylu	ester 2-chloroetylowy kwasu benzoowego
		
bis(2-chloroetyloksy)-metan	ester di-2-chloroetylowy kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego	ester 2-chloroetylowy kwasu 4-metylobenzoowego

spełniony podczas wydzielania chloru na drodze elektrolitycznej [43]. Zaletą tej metody jest niska temperatura

procesu, tj. ok. 50 °C oraz powstający, użyteczny produkt — Cl₂. Jednak elektroliza związków chloroorganicznych jest mało prawdopodobna ze względu na obecność w nich kowalencyjnego wiązania chloru oraz brak odpowiedniego, będącego elektrolitem rozpuszczalnika oleju pirolitycznego.

Inny, eliminowany termicznie produkt odchlorowania stanowi HCl. Warunki takiej eliminacji niestety zależą od budowy danego związku chloroorganicznego; świadczy o tym szeroki zakres temperatury (100—800 °C), w jakim prowadzi się procesy dehydrochlorowania (DHC) takich związków [44, 45]. Ogrzewanie oleju pirolitycznego do wysokiej temperatury powoduje jednak jego destrukcję (wtórny kraking), a rodniki chloru powstające w temperaturze przekraczającej 400 °C tworzą nowe połączenia chloroorganiczne, a także powodują korozję aparatury.

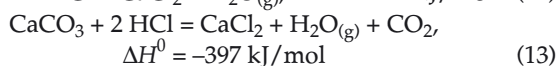
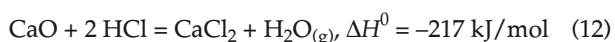
Metoda hydrodechlorowania (HDC) związków chloroorganicznych za pomocą H₂:



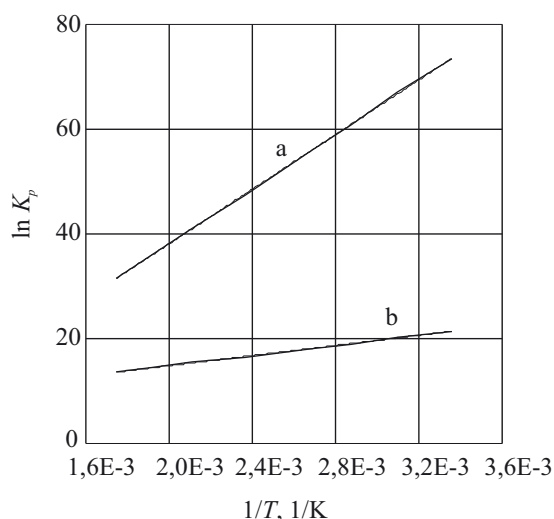
również okazała się niewystarczająco skuteczna [46—49]. Ponadto, co oczywiste, reakcje uwodorniania oleju pirolitycznego zwiększą całkowite zużycie wodoru. Jak wynika z analizowanych publikacji termiczne procesy DHC i HDC omawianego oleju nie gwarantują jego oczyszczenia do zadawalającego poziomu 10 ppm Cl [14, 45, 47].

Wymaganą skuteczność oczyszczania można osiągnąć przy użyciu metalicznego sodu [14, 31], jednak ten sposób nie znalazł zastosowania w przemyśle ze względów technicznych i ekonomicznych. Sód jest metalem niebezpiecznym i drogim a wiązanie chloru za pomocą metali lub ich pochodnych prowadzi do tworzenia się uciążliwych dla środowiska soli. Tańsze i prostsze w użyciu są silnie alkaliczne tlenki (wodorotlenki, węglany) metali ziem alkalicznych: MgO, CaO i BaO [50, 51]. Wartości stałych równowagi termodynamicznej K_p reakcji wymienionych tlenków z HCl, w warunkach standardowych (obliczone na podstawie danych tablicowych [52]) wynoszą od $1,5 \cdot 10^{12}$ w odniesieniu do MgO do $4,5 \cdot 10^{57}$ w przypadku BaO. Przyjmuje się, że reakcja przebiega do końca, jeżeli jej stała równowagi osiąga wartość większą niż 1000, a praktycznie biorąc nie zachodzi, gdy wartość $K_p < 0,001$ [53]. Ze względów ekonomicznych najkorzystniejsze jest użycie tlenku wapnia [równanie (12), $K_p = 5,7 \cdot 10^{33}$].

Badano także skuteczność wiązania wydzielającego się HCl za pomocą kredy [równanie (13)]. Uwalniany CO₂ opuszcza środowisko reakcji, co przesuwają jej równowagę w kierunku produktów



Wpływ temperatury na stałe równowagi reakcji (12) i (13) ilustruje wykres funkcji $\ln K_p = f(1/T)$ (rys. 3). W warunkach wysokiej temperatury kreda ulega dyso-

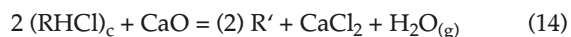


Rys. 3. Zależność termodynamicznych stałych równowagi reakcji (K_p) zapisanych równaniem (12) — a i (13) — b, od temperatury

Fig. 3. Temperature dependence of thermodynamic equilibrium constants (K_p) of the presented reactions (12) — a and (13) — b

racji i proces wiązania HCl przy jej użyciu staje się silnie endotermiczny.

Wysokie wartości stałych równowagi obu reakcji (12) i (13) sugerują, że tlenek i węgiel wapnia mogą być przydatne do wiązania chloru pochodzącego ze związków chloroorganicznych w myśl następującego uproszczonego równania:



Gdzie (2) R' oznacza 2 cząsteczki olefiny lub jedną cząsteczkę utworzoną przez połączenie reszt po eliminacji HCl z dwu cząsteczek RHCl. Zapis RHCl zwraca uwagę, iż związek chloroorganiczny musi zawierać w swej cząsteczce także wodór związany z sąsiednim (względem chloru) atomem węgla.

Aktywność CaO i kredy przetestowano w instalacji pirolizy mieszanin tworzyw polimerowych i stwierdzono, że w ten sposób oczyszczonych olejach pozostaje ok. 100 ppm Cl [14]. Wadą tej metody jest także powstawanie odpadowego chlorku wapnia. Mniej uciążliwym odpadem byłby salmiak NH₄Cl, otrzymywany w reakcji związku chloroorganicznego z amoniakiem



Wykazano jednak, że za pomocą NH₃ można oczyścić olej pirolityczny tylko do poziomu 1000 ppm Cl [14, 54]. Niedogodnością proponowanych rozwiązań jest też wymagana wysoka temperatura reakcji. Wystarczającą szybkość reakcji uzyskuje się bowiem dopiero po ogrzaniu oczyszczanego oleju do temperatury 400—500 °C.

Chlor może być wiązany również przez mieszaninę tlenków Mg i Al (katalizator krakingu), ale efektywność takiej reakcji okazała się bardzo ograniczona; np. zawartość chloru w oleju otrzymanym z mieszaniny PP/PVC uległa zmniejszeniu z 13 500 ppm Cl do poziomu

3100 ppm Cl [54]. Procesem ubocznym oczyszczania jest kraking prowadzący do zmniejszenia średniej masy molarnej składników uzyskiwanego oleju pirolitycznego [26, 54].

Interesujące wyniki opublikowali autorzy prac [22, 27, 29, 55, 56]; do oczyszczania oleju pirolitycznego użyli oni FeOOH i Fe₃O₄ oraz CaCO₃ naniesionych na węgiel, a także FeCl₃ naniesionego na SiO₂. Ponieważ ilość chloru usuwana za pomocą wymienionych substancji jest większa (zwłaszcza w przypadku związków żelaza) niż ilość, którą związki te mogą wiązać chemicznie, układy te określono mianem katalizatorów. W instalacji pilotowej sorbent wapniowy w temp. 350 °C zredukował stężenie chloru w oleju otrzymanym z mieszaniny PVC i poliolefin (PVC/PE/PP/PS) do poziomu 6 ppm Cl [56]. Skuteczność sorbento-katalizatorów wobec oleju wytworzonego z mieszaniny zawierającej także PS o zwiększonej udarności (HI-PS) oraz PET okazała się dużo gorsza, ilość chloru zmniejszyła się z 2850 ppm do 100 ppm Cl [29]. Nie podano niestety temperatury opisywanego procesu oczyszczania.

Podjęto także próby odchlorowania związków organicznych za pomocą wody w warunkach nadkrytycznych, w temp. > 400 °C, pod ciśnieniem przekraczającym 22 MPa. Ponieważ jednak opublikowane wyniki dotyczą pojedynczych związków chloroorganicznych [57] trudno na tej podstawie określić przydatność tej metody do oczyszczania uzyskiwanego oleju.

PODSUMOWANIE

Olej pirolityczny otrzymywany z mieszaniny OTS zawierającej PVC jest zanieczyszczony związkami chloroorganicznymi powstającymi w procesie pirolizy odpadów w wyniku reakcji następczych. W reakcjach następczych uczestniczy HCl, który reaguje z innymi polimerami, zwłaszcza z poliestrami (np. z PET) powodując wtórne chlorowanie pirolizowanej masy. W wysokiej temperaturze związki chloroorganiczne tworzą się także w wyniku „gorącego chlorowania”.

Można ograniczyć zawartość PVC w odpadach poddanych recyklingowi segregując je i oddzielając frakcję PVC o gęstości większej niż 1,19 g/cm³. Tą ciężką frakcję można następnie poddać dwuetapowej pirolizie, w wyniku której otrzymuje się olej pirolityczny o mniejszej zawartości związków chloroorganicznych.

Nie opracowano dotąd prostej, ekonomicznej metody usuwania chloru z oleju pirolitycznego. Nie dobrano adsorbenta, który możnaby regenerować i używać wielokrotnie. Korzystny poziom oczyszczenia (<10 ppm Cl) można uzyskać jedynie za pomocą metalicznego sodu, jednak ta metoda nie nadaje się do stosowania przemysłowego. Oczekiwana skuteczność oczyszczania wykazują sorbenty wapniowe (CaCO₃/C), ale tylko w przypadku oleju pirolitycznego wytwarzanego z mieszanin OTS niezawierających PET.

LITERATURA

- [1] Kaminsky W., Menzel J., Sinn H.: *Conserv. Recycl.* 1976, **1**, 91. [2] Kastner H., Kaminsky W.: *Hydrocarbon Process. Int. Ed.* 1995, **5**, 109. [3] Bockhorn H., Hornung A., Hornung U.: „Gestufte Pyrolyse als Verfahrensprinzip zur chemischen Auftrennung von Kunststoffgemischen”, DEHEMA Ann. Conf., Wiesbaden 1995, mat. konf. vol. 2, str. 270. [4] Tille A., Dardulla H.-J., Knebel H., Richter M.: *Chem. Tech.* 1995, **47**, nr 4, 190. [5] Gebauer M., Schermaul D., Timm D.: *Chem. Tech.* 1995, **47**, nr 4, 195. [6] Nakamura I., Fujimoto K.: *Catal. Today* 1996, **29**, 175. [7] Zhibo Z., Nishio S., Morioka Y., Ueno A., Ohkita H., Tochihara Y., Mizushima T., Kakuta N.: *Catal. Today* 1996, **29**, 303. [8] Sasse F., Emig G.: *Chem. Eng. Technol.* 1998, **21**, nr 10, 779. [9] Ondruschka B., Struppe H. G., Hofmann J., Luther U., Ahlheim J., Gebauer M., Timm D.: *Chem. Tech.* 1995, **47**, nr 4, 171. [10] Williams E. A., Williams P. T.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1997, **70**, 9. [11] Kaminsky W., Sinn H., Janning J.: *Chem. Ing. Tech.* 1979, **51**, nr 5, 419. [12] Tukker A., de Groot H., Simons L., Wiegiersma S.: „Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other Resins)”, TNO Report STB-99-55, Final, TNO Institute of Strategy, Technology and Policy, December 1999. [13] Akimoto M., Ishikawa M., Sato M., Washio K.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 2003, **8**, 991. [14] Hinz B., Hoffmockel M., Pohlmann K., Schädel S., Schimmel I., Sinn H.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1994, **30**, 35. [15] Anonim: *Europ. Chem. News* 2004, **80**, nr 2093, 16. [16] <http://chemie.fb2.fh-frankfurt.de/KUT/Eigenschaften/KU-Eigenschaften.htm> [17] German K., Pielichowski J., Pielichowski K.: „Nowa technologia odpadów tworzyw sztucznych zawierających chlor”, Sprawozdanie PB/71/S2/94/06, 1997. [18] Miranda R., Pakdel H., Roy C., Darmstadt H., Vasile C.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **66**, 107. [19] Sorell G.: *Mater. High Temp.* 1997, **14**, nr 3, 207. [20] German K.: *Czasopismo Techniczne PK, Seria Środowisko* 2004, **8**, 99. [21] Miranda R., Pakdel H., Roy C., Vasile C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **73**, 47. [22] Bhaskar T., Uddin Md. A., Murai K., Kaneko J., Hamano K., Kusaba T., Muto A., Sakata Y.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, **70**, 579. [23] Miskolczy N., Bartha L., Deak G., Jover B.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **86**, 357. [24] Lingaiah N., Uddin Md. A., Muto A., Imai T., Sakata Y.: *Fuel* 2001, **80**, nr 13, 1901. [25] Fitko H., Sobolewski A., Burchan M., Gnys J., Makowski A.: *Problemy Ekologii* 1998, **4**, 130. [26] Müller J., Dongmann G., Frischkorn C. G. B.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1997, **43**, 157. [27] Lingaiah N., Uddin Md. A., Muto A., Sakata Y., Imai T., Murata K.: *Appl. Catal. A*: 2001, **207**, nr 1/2, 79. [28] Brebu M., Bhaskar T., Murai K., Muto A., Sakata Y., Uddin Md. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **87**, 225. [29] Bhaskar T., Kaneko J., Muto A., Sakata Y., Jakab E., Matsui T., Uddin Md. A.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, **72**, 27. [30] Wikström E.: „The role of Chlorine during Waste Combustion”, Praca doktorska, Department of Chemistry, Environmental Chemistry Umeå University, SE-901 Umeå, Sweden 1999.

- [31] Buser H. R.: *Chemosphere* 1979, **6**, 415. [32] Kamin-sky W., Sinn H.: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1990, **38**, nr 3, 333. [33] Sun R.-D., Irie H., Nishikawa T., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **79**, 253. [34] Tanaka M.: *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 1999, **1**, 10. [35] Demirbas A.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004, **72**, 97. [36] German K., Kulesza K., Florack M.: *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2006, **8**, 116. [37] Sobolewski A., Wasielewski R.: *Chemik* 2006, **4**, 221. [38] Fink J.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1999, **51**, 239. [39] Kulesza K., German K.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003, **67**, 123. [40] German K.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008, **82**, 260.
- [41] Zaby G.: *Kunststoffe* 2001, **91**, nr 10, 238. [42] Furukawa J., Saegusa T.: „Polymerization of aldehydes and oxides”, transl. into russ. Izd. „Mir”, Moskwa 1965, str. 65, 77. [43] Miyoshi K., Alfafara C. G., Matsumura M.: *J. Elektroanal. Chem.* 2004, **568**, 293. [44] Weissermel K., Arpe H. J.: „Industrielle Organische Chemie”, 5th edition, Wiley-VCH, Weinheim 1998. [45] Barański A., Rutkowski K., Cholewka E.: *Chemik* 1990, **1**, 3. [46] Lunin V., Lokteva E. S.: *Iz. Akad. Nauk. Serija Chim.* 1996, **7**, 1609. [47] Tavoularis G., Keane M. A.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 1999, **142**, 187. [48] Frimmel J., Zdražil M.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1995, **63**, 17. [49] Wu W., Xu J., Ohnishi R.: *Appl. Catal. B* 2005, **60**, 129. [50] Courtemanche B., Levendis Y. A.: *Environ. Eng. Sci.* 1998, **15**, nr 2, 123.
- [51] Shemwell B., Levendis Y. A., Simons G. A.: *Chemosphere* 2001, **42**, 785. [52] Stull D. R., Prophet H.: JANAF thermochemical tables, 1971, Chase M. W. Jr., NIST-JANAF, Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* 1998, 9. [53] Papuga P.: Praca magisterska, Politechnika Krakowska, 2004. [54] Zhou Q., Tang Ch., Wang Y.-Z., Zheng L.: *Fuel* 2004, **83**, 1727. [55] Matsui T., Okita T., Fujii Y., Hakata T., Imai T., Bhaskar Th., Sakata Y.: *Appl. Catal. A* 2004, **261**, 135. [56] Sakata Y., Bhaskar Th., Uddin Md. A., Muto A., Matsui T.: *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2003, **5**, 113. [57] Akimoto M., Ninomiya K., Takami S., Ishikawa M., Sato M., Washio K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, **41**, 5393.

Otrzymano 7 V 2009 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- H. Janik — Postępy w badaniach struktur nadcząsteczkowych segmentowych poliuretanów
- A. E. Stępień — Biologiczna degradacja polieterouretanów
- B. Król, P. Król — Materiały powłokowe otrzymywane z kationomerów poliuretanowych modyfikowanych funkcjonalizowanym silseskwioxanem. Cz. I. Budowa chemiczna kationomerów
- M. A. Nour, M. Elgazery — Badanie spalania nanokompozytów polietylen/modyfikowana glinika montmorylonitowa otrzymywanych za pomocą działania ultradźwiękami (*j. ang.*)
- P. Kuśtrowski, M. Molenda, R. Janus, A. Kochanowski, Z. Piwowarska — Otrzymywanie kompozytowych adsorbentów węgiel/ α -Al₂O₃ do eliminowania par ketonu metyloowo etylowego (*j. ang.*)
- K. Bociong, A. Cisowska, K. Gietka, W. M. Rzymyski, B. Syrek — Siciowanie i reakcje interelastomerowe w mieszaninach kauczuków butadienowo-styrenowego i chlorobutyloвого
- J. Datta, J. T. Haponiuk — Badanie stabilności prepolimerów estrouretanowych
- O.-M. Păduraru, C. Vasile, S. Pațăchia, C. Grigoraș, A.-M. Oprea — Membrany wykonane z mieszanek poli(alkoholu winylowego) z β -cyklodekstryną (*j. ang.*)