

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

JACEK KIJEŃSKI, JERZY POLACZEK

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
e-mail: jacek.kijenski@ichp.pl

Recykling tworzyw sztucznych według koncepcji zielonej chemii

PLASTICS RECYCLING ACCORDINGLY TO GREEN CHEMISTRY IDEA

Summary — An assessment of feedstock recycling of plastics wastes from the point of view of green chemistry rules has been done. Feedstock recycling and plastics wastes utilization to fuels have been considered. It has been stated that energy consumption for wastes pretreatment as well as for final products treatment should be minimized. All products obtained should be fully utilized either as chemical sources or as fuels. Existing capacities of cement mills, iron blast furnaces or cokeries should be used. According to green chemistry rules, in case of non-classified or contaminated wastes, the best way of their utilization is incineration with energy recovery.

Key words: plastics, wastes, recycling, green chemistry, incineration.

Tworzywa sztuczne odegrały kluczową rolę w gospodarczym rozwoju krajów uprzemysłowionych w II połowie XX w. Dzięki swoim licznym zaletom, takim jak mały ciężar właściwy, odporność na korozję atmosferyczną, wszechstronność zastosowań (tworzywa konstrukcyjne, materiały powłokowe i włóknotwórcze, izolacje akustyczne oraz ciepłne, kleje) i na ogół duża wytrzymałość mechaniczna, tworzywa sztuczne zrewolucjonizowały klasyczną naukę o materiałach i wyparły tradycyjnie stosowane tworzywa metaliczne z wielu typowych dla nich zastosowań, na przykład z wytwarzania elementów budowy maszyn, rur, obudów urządzeń lub opakowań. Wprowadzie obecnie konkurencję dla two-

rzyw sztucznych stanowią materiały ceramiczne specjalnego przeznaczenia, ale tworzywa sztuczne nadal zachowują swoją ważną pozycję w gospodarce materiałowej krajów uprzemysłowionych [1].

Korzystne dla użytkowników cechy tworzyw sztucznych (zwłaszcza takie jak odporność na foto- i biodegradację i wynikająca z niej „niezniszczalność”) doprowadziły do pojawienia się poważnych zagrożeń ekologicznych, związanych ze składowaniem i dalszym przerobem użytkowych odpadów z tworzyw sztucznych. W krajach znajdujących się na etapie transformacji gospodarczej problem ten wystąpił z całą ostrością, a jego nierozwiązanie zaowocowało hałdami odpadów nie tylko na zagospodarowanych, ale również na „dzikich” wysypiskach na poboczach dróg i skrajach lasów. Również i w Polsce problem odpadów tworzyw sztucznych jest jednym z ważniejszych ekologicznych wyzwań obecnego dziesięciolecia.

ZIELONA CHEMIA W RECYKLINGU ODPADÓW TWORZYW SZTUCZNYCH

Pojęcie „zielona chemia” pojawiło się w literaturze w ostatniej dekadzie XX w., obok takich pojęć jak „zrównoważony rozwój” lub „odpowiedzialność i troska”, i stanowiło przejaw rosnącej świadomości ekologicznej oraz zrozumienia odpowiedzialności społeczeństw za ochronę środowiska naturalnego. Ogłoszone już w 1997 r. założenia zielonej chemii [2] zostały w kilka lat później [3] rozbudowane do „12 reguł” (tabela 1) obowiązujących do dziś. Reguły te, intuicyjnie akceptowane przez środowisko chemików, w tym także inżynierów chemików zatrudnionych w przemyśle, stanowią drogowskaz, wytyczający kierunki modernizacji procesów przemysłowych i badań rozwojowych.

Nakaz recyklingu odpadów tworzyw sztucznych wynika już z drugiej reguły zielonej chemii: surowiec

T a b e l a 1. Dwanaście reguł zielonej chemii [3]
T a b l e 1. Twelve rules of green chemistry [3]

Lp.	Reguła
1	Lepiej zapobiegać tworzeniu się odpadów niż je unieszkodliwiać
2	Stosować „atomową ekonomię” pełnego wykorzystania masy surowców w procesach chemicznych
3	Unikać stosowania substancji trujących
4	Projektować produkty chemiczne tak aby nie tylko spełniały wymagania użytkowe, ale były również bezpieczne
5	Eliminować z procesów rozpuszczalniki i środki pomocnicze
6	Minimalizować zużycie energii, prowadząc procesy bezcisnieniowo i w umiarkowanej temperaturze
7	Wykorzystywać do procesów surowce odnawialne
8	Ograniczać liczbę produktów pośrednich, a zwłaszcza unikać konieczności blokowania grup funkcyjnych
9	Stosować katalizatory o dużej selektywności
10	Wytwarzać produkty biodegradowalne
11	Prowadzić ciągły monitoring procesów, zwłaszcza pod względem powstawania substancji niebezpiecznych
12	Unikać sytuacji stwarzających zagrożenia wypadkowe niekontrolowanymi emisjami, wybuchami i pożarami

użyty zarówno do wytworzenia matrycy polimerowej tworzywa sztucznego, jak i wszelkiego rodzaju substancji pomocniczych (napelniacze, materiały wzmacniające, stabilizatory, barwniki) winien być wykorzystywany tylko tak długo, jak długo można to racjonalnie uzasadnić regułami zielonej chemii.

Wieloletnie doświadczenie wykazało jednak, że w przypadku recyklingu odpadów tworzyw sztucznych występują liczne ograniczenia. Okazał się on znacznie trudniejszy niż recykling złomu metali, makulatury papierowej, szmat bądź stłuczki szklanej, gdzie jedynym istotnym ograniczeniem była w zasadzie wyłącznie organizacja zbierania tych odpadów. Tworzywa sztuczne charakteryzują się olbrzymią różnorodnością pod względem zarówno swego charakteru chemicznego oraz składu, jak i postaci użytkowych. Od lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy to problem ten pojawił się z całą wyrazistością, w krajach uprzemysłowionych opracowano i sprawdzono w skali pilotowej podstawy techniczne recyklingu wszystkich rodzajów tworzyw sztucznych [4–8] i to nie tylko w ich bezpośrednim materiałowym wykorzystaniu (elementy maszyn wykonane z tworzyw sztucznych nie ulegają szybkiemu zniszczeniu i mogą być po demontażu ponownie używane w konstrukcjach, np. jako części zamienne), lecz także po odzysku i mechanicznym przetworzeniu matrycy polimerowej (w wyniku prasowania, wytłaczania lub nawet wtryskiwania), po ich depolimeryzacji do monomerów lub oligomerów, po ich chemicznym bądź termicznym przetworzeniu do postaci innych surowców chemicznych i paliwowych albo też wreszcie poprzez ich energetyczne wykorzystanie w cementowniach, wielkich piecach lub przemysłowych piecach grzewczych (tabela 2).

Opanowanie technicznych i technologicznych podstaw recyklingu odpadów tworzyw sztucznych nie oznacza jednakże sukcesu rynkowego, gdyż muszą tu być jeszcze spełnione warunki ekonomicznej opłacalności, a także przełamane bariery psychologiczne (wyroby z recyklatów mają zazwyczaj gorszą jakość niż wyroby z

T a b e l a 2. Podstawowe postacie recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych
T a b l e 2. Main classes of plastics' waste recycling

Charakterystyka	Sposób	Odzysk		Konwersja		
	Ponowne wykorzystanie elementów z tworzyw sztucznych					
Przedmiot recyklingu	duże opakowania (beczki, „big-begi”), palety, części samochodowe	matryca polimerowa (przerób mechaniczny)	monomery, oligomery (przerób chemiczny)	paliwa płynne (ciekle i gazowe)	paliwa stałe	paliwa stałe
Operacje	mycie, odświeżanie powierzchni	rozdrabnianie, ekstrakcja	depolimeryzacja termiczna, hydroliza, alkoholiza	piroliza, uwodornienie i zgazowanie	koksowanie, brykietowanie	cementowanie, wielkie piece, piece grzewcze
Polimery	PET, PC, PP	PET, PVC, UP (nienasycone poliestry), PUR	PS, PMMA, PET, PA, PUR	PE, PP	odpady mieszane	odpady mieszane, często wspólnie z odpadami komunalnymi

wyjściowego polimeru) oraz ekologiczne (recykling wiąże się często z dużym zużyciem energii oraz powstawaniem nowych strumieni ścieków, stałych odpadów i emisji gazowych). Dlatego też praktyka zweryfikowała już zakres akceptowalnego ekonomicznie oraz ekologicznie „prostego” (czyli ponownego użytkowania bez żadnych dodatkowych operacji) recyklingu odpadów tworzyw sztucznych, ograniczając go do jednorodnych i umownie czystych odpadów poprodukcyjnych i po-użytkowych (np. butelki po wodzie mineralnej), gdzie nie zachodzi konieczność wstępnej segregacji, mycia i suszenia. Nie może on być jednak bezkrytycznie i bez zastrzeżeń stosowany do przerobu niejednorodnych i „brudnych” odpadów (np. butelki po olejach, opakowania produktów nabiałowych, worki po pestycydach i nawozach, złom sprzętu elektrycznego, elektronicznego oraz motoryzacyjnego, wieloskładnikowe materiały kompozytowe). Niezależnie od tego istnieje fizyczne ograniczenie krotności recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych: po każdym procesie recyklingu ulegają pogorszeniu właściwości mechaniczne polimeru (wskutek termicznej lub mechanicznej degradacji jego łańcuchów), a także barwa (ciemnienie spowodowane utlenianiem w podwyższonej temperaturze) i proces recyklingu materiałowego lub surowcowego stanowi tylko odsunięcie w czasie konieczności zastosowania środków ostatecznych.

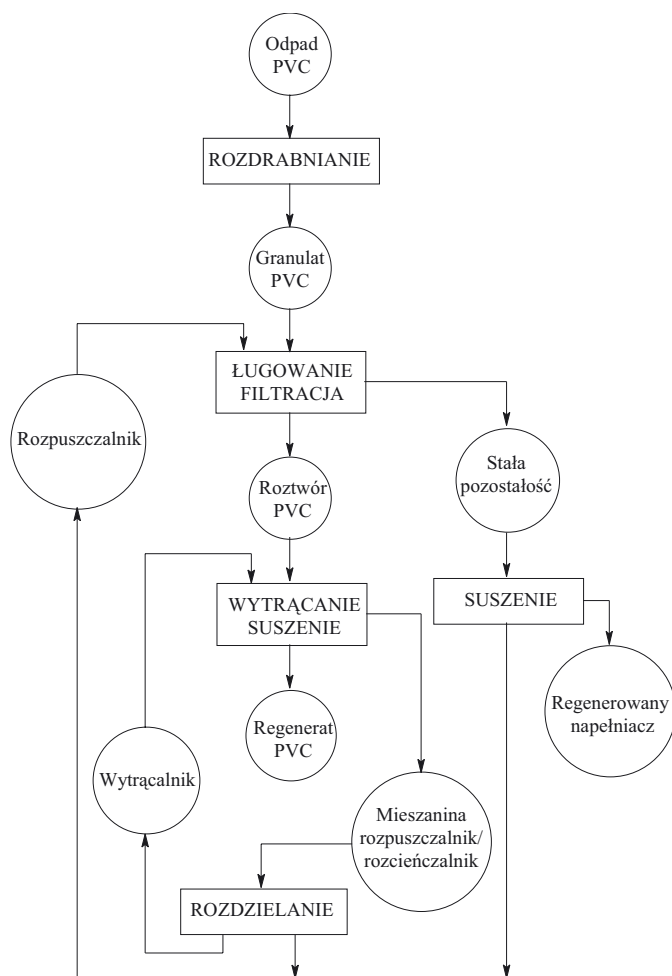
Z tych też względów każdy z opracowanych pod względem technicznym i stojących do dyspozycji procesów recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych powinien być poddany ocenie z wykorzystaniem reguł zielonej chemii i zweryfikowany z tego punktu widzenia. Tak więc elementy maszyn mogą być często ponownie wykorzystane (po demontażu) bez potrzeby dokonywania jakichkolwiek dodatkowych operacji (poza odnowieniem ich powierzchni dla poprawy estetyki), podczas gdy opakowań środków spożywczych nie można ponownie użytkować ze względów sanitarnych, a opakowania chemikaliów (np. odczynników) wymagają dodatkowego oczyszczenia, co wiąże się z powstawaniem nowych odpadów (np. ścieków z mycia opakowań) i może już stanowić naruszenie pierwszej reguły zielonej chemii. Odpady produkcyjne, zwłaszcza z przetworstwa tworzyw termoplastycznych, można zazwyczaj zwracać do produkcji (po ewentualnym rozdrobnieniu) w ilości wynoszącej nawet kilka procent masy surowca, bez wyraźnego uszczerbku dla jakości wyrobów końcowych. Nakłady energetyczne na gromadzenie i uzdatnianie takich odpadów są niewielkie (w porównaniu z nakładami energetycznymi na sam proces przetworstwa) i tym samym zazwyczaj nie dochodzi tu do naruszenia szóstej reguły zielonej chemii.

SUROWCOWY RECYKLING ODPADÓW Z TWORZYW SZTUCZNYCH

Sytuacja staje się bardziej skomplikowana, gdy recyklingowi poddaje się zużyte wyroby z tworzyw

sztucznych. W większości przypadków celem recyklingu jest odzyskanie matrycy polimerowej lub odzyskanie monomerów (oligomerów) do ich ponownego wykorzystania. Pod względem technicznym jest to zazwyczaj możliwe do osiągnięcia, ale często wymaga rezygnacji z konieczności przestrzegania reguł zielonej chemii.

Przykładem procesu, który stanowi wprawdzie sukces myśli technicznej, ale nie spełnia wymogów zielonej chemii, jest proces „Vinyloop” [9], zastosowany do recyklingu odpadów PVC — tworzywa, które budzi dziś największe kontrowersje co do ekologicznej akceptowalności. Proces ten (rys. 1), opracowany przez firmę Solvay, polega na rozpuszczeniu rozdrobnionych odpadów



Rys. 1. Schemat ideowy procesu „Vinyloop” [9]

Fig. 1. Scheme of Vinyloop® process [9]

(głównie materiałów budowlanych) w odpowiednim selektywnym rozpuszczalniku, oddzieleniu części nierozpuszczalnych, wytrąceniu PVC odpowiednim nierozpuszczalnikiem (wytrącalnikiem), wysuszeniu otrzymanego recyklatu w strumieniu powietrza oraz regeneracji rozpuszczalnika i wytrącalnika. W opublikowanych materiałach brak jest wprawdzie dokładnych informacji na temat stosowanych rozpuszczalników PVC oraz wytrą-

PALIWOWE WYKORZYSTANIE ODPADÓW TWORZYW SZTUCZNYCH

Wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych do celów energetycznych może być w pełni uzasadnione ich dużą wartością opałową, w większości przypadków przekraczającą wartość opałową kopalnych paliw stałych lub biomasy (tabela 3). Spalając odpady z tworzyw sztucznych z wykorzystaniem ciepła ich spalania można zatem zaoszczędzić znaczne ilości innych surowców energetycznych, zwłaszcza takich jak oleje opałowe i gaz ziemny. Otwartym problemem pozostaje tylko postać, w jakiej te odpady mają być poddawane spalaniu.

T a b e l a 3. Wartości opałowe wybranych paliw stałych i polimerów [5, 15, 16]
T a b l e 3. Calorific values of selected solid fuels and polymers [5, 15, 16]

Material	Wartość opałowa, MJ/kg
Węgiel kamienny ^{*)}	29—30
Węgiel brunatny ^{*)}	19
Drewno ^{*)}	19—21
Torf ^{*)}	21
Papier ^{*)}	11—13
Polimery	35 (średnio)
w tym: poliolefiny	42
polistyren	40
PVC	18
kompozyty	20 (średnio)

^{*)} W przeliczeniu na suchą masę.

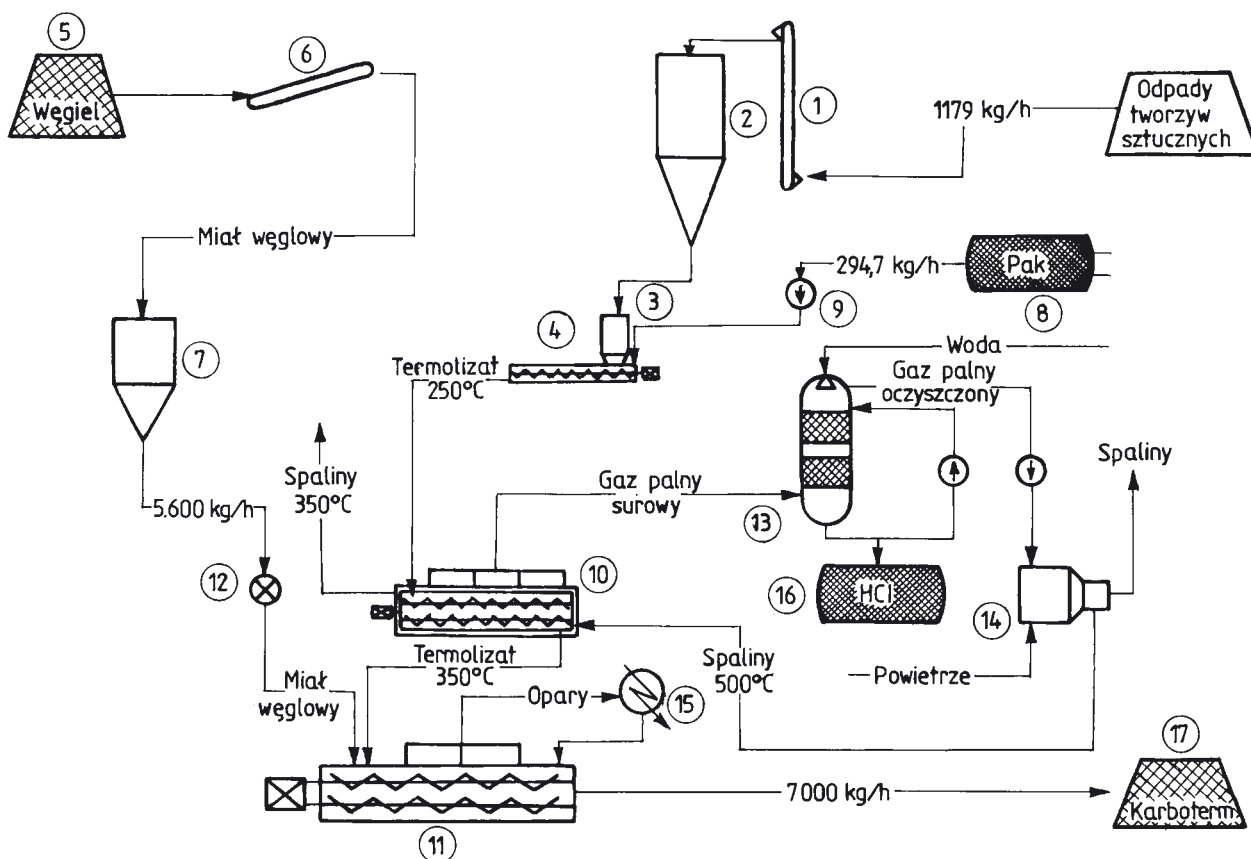
Spalanie bezpośrednie

Jeśli przyjąć analogię między odpadami tworzyw sztucznych i węglami kopalnymi (które też są substancjami wielkocząsteczkowymi), to można by sądzić, że spalanie bezpośrednie odpadów z tworzyw sztucznych będzie stanowiło korzystny wariant energetycznego ich wykorzystania. Spalanie takie następcza jednakże pewnych trudności, wynikających z faktu, że węgiel zarówno kamienny, jak i brunatny ma strukturę usieciowaną i nie przechodzi w stan płynny (za wyjątkiem węgla koksujących), natomiast odpady tworzyw sztucznych to głównie polimery termoplastyczne, które ulegają upłynnieniu w warunkach podwyższonej temperatury i zbrylają się lub oklejają ruszt oraz wymurówkę pieców, co utrudnia proces spalania. W związku z tym, z technicznego punktu widzenia korzystne jest spalanie odpadów tworzyw sztucznych w postaci „rozcieńczonej” innymi paliwami stałymi (trociny, słoma, miął węglowy) lub też jako składnik odpadów (śmieci) komunalnych, w których stanowią one zazwyczaj 5—7 % i podnoszą w sposób istotny przeciętną wartość opałową tych odpadów do poziomu 9—10 MJ/kg. Umożliwia to spalanie odpadów komunalnych już bez dodatkowego paliwa (oleju opałowego).

Nowoczesne piece do spalania odpadów, podobnie zresztą jak nowoczesne piece opalane węglem, zapewniają pełne spalanie substancji organicznej zawartej w paliwie [17]. Dzięki prowadzeniu procesu spalania w temp. >1000 °C, zwracaniu do paleniska części gorących gazów spalinowych oraz gwałtownemu ich schładzaniu po wyjściu z pieca, rodniki powstałe w trakcie spalania stabilizują się w wyniku rekombinacji z utworzeniem prostych cząsteczek (woda, ditlenek węgla, chlorowódz, tlenki siarki i azotu), możliwych do usunięcia z gazów spalinowych. Wyklucza to tworzenie się substancji bardziej złożonych, takich jak np. dioksyny [18, 19]. Stosowane w praktyce wielostopniowe systemy oczyszczania gazów odlotowych gwarantują ich wymaganą czystość, a problemem są jedynie konieczne do poniesienia koszty operacyjne. W 2000 r. w Niemczech pracowały już 52 spalarnie odpadów komunalnych spełniające ostre wymogi ochrony środowiska i planowana była budowa dalszych [20]. Można dziś bez wątpliwości przyjąć, że proces spalania odpadów, w tym także odpadów z tworzyw sztucznych, został w pełni opanowany pod względem zarówno technologicznym, jak i ekologicznym. Pozwala on na bezpieczne wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych jako paliwa w energetyce cieplnej.

Problematyką spalania odpadów zajmują się w Polsce liczne ośrodki badawcze i jest dostępna bogata literatura, dotycząca tej tematyki [17, 18]. Ale dopiero w 2000 r. została wybudowana i uruchomiona na warszawskim Targówku pierwsza w Polsce spalarnia odpadów komunalnych, spełniająca wymagania ochrony środowiska [21, 22]. Doświadczenia pracy tej spalarni wskazują na pełny sukces techniczny wdrożenia procesu spalania, jednakże koszty eksploatacji instalacji są wyższe od obowiązujących w Polsce cen składowania odpadów na wysypiskach. Alternatywę dla spalarni odpadów komunalnych stanowi wykorzystanie odpadów tworzyw sztucznych i gumy w piecach w cementowniach oraz w wielkich piecach do wytopu stali.

Oryginalnym rozwiązaniem wykorzystania odpadów tworzyw sztucznych do wytwarzania paliw stałych jest proces „Karbiterm” przerobu odpadów tworzyw sztucznych w mieszankach węglowych. Proces ten został opracowany przez IChP w Warszawie wspólnie z Instytutem Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, w latach 1996—1997 [23]. Oparty jest on na założeniu, że koksowanie węgla kopalnych jest pod względem swego charakteru zbliżone do pirolizy tworzyw sztucznych. Dodatek odpowiednio rozrobionych i spreparowanych odpadów tworzyw sztucznych w ilości 5—10 % masowych ani nie powoduje zasadniczych zmian w jakości otrzymanego koksu, ani też w istotny sposób nie zakłóca odbioru gazu koksowniczego i wydzielania ciekłych produktów koksowania. Do realizacji przemysłowej takiego procesu można wykorzystać bezinwestycyjnie istniejące baterie koksownicze, służące do wytwarzania koksu z mieszanek węglowych.



Rys. 2. Schemat technologiczny procesu „Karboterm” [22]: 1 — przenośnik kbelkowy, 2 — silos magazynowy, 3 — zbiornik zasypowy, 4 — wycłaczarka, 5 — składowisko węgla, 6 — przenośnik taśmowy, 7 — magazyn pośredni, 8 — ogrzewany zbiornik magazynowy paku, 9 — układ pomp, 10 — reaktor do termolizy, 11 — mieszalnik dwuwałowy, 12 — dozownik mialu węglowego, 13 — absorber chlorowodoru, 14 — palnik zasilany gazem odlotowym, 15 — chłodnica zwrotna, 16 — zbiornik kwasu solnego, 17 — magazyn karbotermu

Fig. 2. Flowsheet of Karboterm® process [22]: 1 — bucket conveyor, 2 — storage tank, 3 — charge tank, 4 — extruder, 5 — coal yard, 6 — band conveyor, 7 — transit store, 8 — heated pitch store tank, 9 — pumps system, 10 — thermolysis reactor, 11 — double-shaft mixer, 12 — coal dust feeder, 13 — absorber of hydrogen chloride, 14 — waste gas burner, 15 — reflux condenser, 16 — hydrochloric acid tank, 17 — karboterm store

Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych zostały potwierdzone w próbach przemysłowych wykonanych w Zakładach Koksowniczych w Wałbrzychu. Opracowany proces (rys. 2) polega na wstępnej termolizie odpadów w bitumach pochodzenia karbochemicznego (pak węglowy) w temp. $>330^{\circ}\text{C}$. W trakcie tej termolizy rośnie uzysk produktu stałego (w stosunku do termolizy samych tworzyw) dzięki wbudowywaniu się części produktów procesu destrukcji polimerów w struktury związków organicznych obecnych w bitumach oraz następuje destrukcja PVC — w warunkach braku dostępu powietrza z wydzieleniem gazowego chlorowodoru (już w temp. $<200^{\circ}\text{C}$). Obecność wodoru lub substancji wydzielających wodór (takich jak np. pak węglowy) w trakcie ogrzewania PVC uprzywilejowuje proces odchlorowodorowania, co umożliwi głębokie usunięcie chloru z poziomu 2—3 % do ok. 0,2 % mas., która to zawartość mieści się już w przedziale charakterystycznym dla węgla kamiennych. Gorący termolizat miesza się z mia-

łem węglowym, co powoduje wychłodzenie i zestalenie się termolizatu na powierzchni ziaren węgla. W wyniku tej operacji uzyskuje się ochłodzony, sypki, stały produkt, podobny w swym charakterze do węgla kamiennego. Może on stanowić zarówno wsad węglowy do koksowania, jak i zamiennik stałego paliwa o zwiększonej wartości opałowej. Dodać tu należy, że badania przemysłowe dotyczące analogicznego procesu zostały podjęte w Japonii [24].

Paliwa płynne

Uplynnianie odpadów tworzyw sztucznych stanowi jedno z ważnych wyzwań w dziedzinie recyklingu tworzyw sztucznych. Wiele takich tworzyw, mających budowę węglowodorową (polietylen, polipropylen, polistyren), pod względem składu chemicznego przypomina ciężkie pozostałości po destylacji ropy naftowej i jest rzeczą oczywistą, że można przetwarzać je do paliw cie-

kłych (i gazowych) typowymi metodami rafinerijnymi, których przedstawicielem jest proces krakowania wstępnego (*visbreaking*), polegający na termicznej degradacji łańcuchów polimerowych w łagodnych warunkach do wosków i olejów.

Przykładem przemysłowego procesu upłynnienia odpadów tworzyw sztucznych jest niemiecki proces „Vega-Combi-Crack” (VCC), w którym wykorzystano wieloletnie doświadczenia w zakresie uwodorniającego upłynnienia węgla [3]. W procesie tym rozdrobione odpady tworzyw sztucznych poddaje się bez wstępnego sortowania uwodorniającej depolimeryzacji w temp. 260–420 °C. Z doświadczeń instalacji pilotowej wynika, że na podstawie mieszanych odpadów tworzyw sztucznych można uzyskiwać gazy opałowe w wydajności 10 %, prekursor benzyn z wydajnością 19 %, prekursor oleju napędowego z wydajnością 47 % i prekursor oleju smarowych (destylaty próżniowe) z wydajnością 14 %. Stopień konwersji surowca wynosi ok. 90 %. Powiązanie instalacji realizującej proces VCC z rafinerią ropy umożliwia wytwarzanie paliw płynnych o jakości odpowiadającej wymaganiom technicznym stawianym tym produktom. Równocześnie problem skali przerobu surowców odpadowych przestaje odgrywać tu jakąkolwiek rolę, jeśli tylko rozwiązane zostaną organizacyjne problemy związane z ich dostawą.

Bardzo dobry przegląd osiągnięć naukowych i naukowo-technicznych w zakresie pirolizy (krakingu) odpadów tworzyw sztucznych do produktów gazowych i ciekłych daje praca [25], której autorami są naukowcy z Uniwersytetu w Brukseli. Autorzy ci ocenili koszty inwestycyjne instalacji pirolizy odpadów tworzyw sztucznych i dokonali analizy ekonomicznej pracy tej instalacji. Okazało się, że wobec obecnych proporcji cen ropy naftowej i paliw motorowych proces pirolizy odpadów tworzyw sztucznych do tychże paliw w warunkach zachodnioeuropejskich nie może być konkurencyjny.

Podjęte ostatnio w Polsce procesy wytwarzania „benzyny z plastiku” w małych prywatnych zakładach nie mają żadnych naukowo-technicznych podstaw. Próba opracowania i wdrożenia procesu termicznego krakingu poliolefin do benzyn motorowych podjęta w rafinerii w Jaśle (projekt celowy KBN, prowadzony w Centralnym Laboratorium Naftowym w Warszawie) skończyła się w zasadzie niepowodzeniem [26], gdyż otrzymane produkty miały bardzo wysoki stopień nienasylenia i ulegały oligomeryzacji do produktów o dużej lepkości. Praca ta jednak mogłaby zakończyć się pomyślnie gdyby w rafinerii istniała możliwość hydrowyrafinacji produktów krakingu bezpośrednio po ich uzyskaniu. Koncepcję taką rozpatruje obecnie firma AgrobEko z Zabrze, która współpracując od kilku lat z Politechniką Śląską prowadzi pirolityczny rozkład poliolefin do węglowodorów i uzyskuje komponenty paliw motorowych [27]. Podobne zamierzenia ma Centrum Paliwowo-Energetyczne, organizowane pod auspicjami Uniwersytetu Wrocławskiego [21].

BILANSE EKOLOGICZNE

Problematyka obciążenia środowiska naturalnego materiałami polimerowymi znalazła już w latach osiemdziesiątych XX wieku swoje odbicie w dyrektywach Unii Europejskiej, nakazujących sporządzanie bilansów ekologicznych dotyczących tworzyw sztucznych. Bilanse te, zwane potocznie ekobilansami, zastąpiły wykonywane wcześniej analizy „drogi życia od kołyski do grobu” i obejmują analizę całości nakładów surowcowych oraz energetycznych, ponoszonych na wytwarzanie, dystrybucję, zużycie i unieszkodliwianie wyrobów z tworzyw sztucznych, w tym także na oczyszczanie gazów odlotowych i ścieków z wytwórni takich tworzyw oraz na składowanie odpadów tworzyw sztucznych i zapobieganie szkodliwym emisjom z wysypisk. Ekobilanse pozwalają na dokonywanie ilościowych porównań, jednakże w toku ich sporządzania możliwa jest daleko idąca dowolność przyjmowanych założeń, która ogranicza w wielu przypadkach wiarygodność omawianych bilansów [6]. Ekobilanse sporządzone w warunkach niemieckich [19] dla oceny termicznego wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych do wytwarzania pary technicznej oraz energii elektrycznej wskazują na znacząco skuteczną metodę utylizacji. Do podobnego wniosku prowadzi przedstawione w niniejszym artykule zastosowanie reguł zielonej chemii do oceny tej metody.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W końcowym punkcie tych rozważań trzeba powrócić do pierwszej reguły zielonej chemii, by zdać sobie sprawę, że najkorzystniej będzie, gdy w sposób racjonalny ograniczy się zużycie tworzyw sztucznych do niezbędnego minimum. Można to osiągnąć poprzez odpowiednie projektowanie wyrobów z tworzyw sztucznych, umożliwiające zmniejszenie masy użytego polimeru. W przypadku opakowań znaczny efekt można osiągnąć w prosty sposób, unikając powiększania ich objętości ponad rzeczywistą potrzebę (np. rezygnując z psychologicznego oddziaływania na konsumenta poprzez niecałkowite napełnianie opakowań), zmniejszanie grubości folii opakowaniowych lub liczby wypełnień polimerowych, zapobiegających przemieszczaniu się towarów w opakowaniach sztywnych. W przypadku tworzyw konstrukcyjnych zaleca się stosowanie materiałów kompozytowych o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej, a także nadawanie wyrobom takich kształtów, które zapewnią im większą wytrzymałość mechaniczną.

Wbrew niektórym sugestiom [28], mało realne wydaje się jednak powszechne ujednoczenie chemicznego charakteru wielkotonażowych polimerów, wykorzystywanych do wytwarzania tworzyw sztucznych i zastąpienie wszystkich tworzyw konstrukcyjnych tworzywami opartymi np. na poliolefinach (które składają się wyłącznie z atomów węgla i wodoru, co miałyby jakoby

zapewnić łatwiejszą standaryzację ich recyklingu) bądź też tworzywami biodegradowalnymi (typu poliaspargianów lub polilaktydów), których odpady można by przerabiać w wyniku kompostowania. Celowe jest natomiast stosowanie w materiałach kompozytowych opartych na matrycy polimerowej takich wypełniaczy, które są ekologicznie akceptowane (np. mączka drzewna) i w przyszłości ułatwią prowadzenie procesu energetycznego wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych. Potrzebna jest też analiza procesów wytwarzania poszczególnych polimerów, dokonana z punktu widzenia reguł zielonej chemii [29].

Oceniając przedstawiony materiał z tego właśnie punktu widzenia można stwierdzić, że proces recyklingu odpadów tworzyw sztucznych powinien być programowany z przyjęciem następujących założeń:

— ograniczenie do minimum nakładów energetycznych na wstępne przygotowanie surowca do recyklingu i obróbkę końcową uzyskiwanych produktów;

— pełne wykorzystanie uzyskanych produktów jako surowców chemicznych lub energetycznych;

— wykorzystanie istniejących mocy produkcyjnych i przerobowych, takich jak koksownie, cementownie oraz wielkie piece, do przetwarzania odpadów tworzyw sztucznych;

— eliminacja substancji pomocniczych (rozpuszczalniki, katalizatory, środki piorące), które musiałyby być odzyskiwane po procesie lub które stanowiłyby nowe strumienie substancji odpadowych.

W przypadku przerobu niesortowanych i „brudnych” odpadów tworzyw sztucznych największe możliwości dostosowania się do zasad zielonej chemii daje energetyczne ich wykorzystanie z założeniem bezwzględnego stosowania nowoczesnej techniki, eliminującej jakiegokolwiek negatywne oddziaływanie procesu na środowisko naturalne.

LITERATURA

- Sartorius I.: Materiały Kongresu AICHEM 2003, Frankfurt am Main, 19—24 maja 2003 r., Sekcja XIX, str. 162.
- Wilkinson S. L.: *Chem. Eng. News* 1997, August 4, 35.
- Anastas P. T., Warner J. C.: „Green Chemistry: Theory and Practice”, Oxford Univ. Press, Nowy Jork 1998; wg Ritter S. R.: *Chem. Eng. News* 2001, July 16, 27.
- Praca zbiorowa: „How to manage plastics waste” (red. Bisio A. L., Xanthos M.), Hanser Publ., Monachium 1994.
- Praca zbiorowa: „Die Wiederverwertung von Kunststoffen” (red. Brandrup J. i in.), Hanser Verlag, Monachium 1995.
- Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997.
- Papaspyrides C. D., Poulakis J. G.: w „*Polymeric Materials Encycl.*” 1996, t. 10, 7403.
- Mayne N.: *Prace Nauk. Inst. Materiałoznawstwa i Mech. Techn. Politech. Wrocławskiej* 2002, nr 63, 11; materiały 2nd Internat. Symp. of Feedstock Recycling of Plastics, Ostenda (Belgia), 8—11 września 2002 r.
- Anonim: *Starke Seiten. Mensch, Welt und PVC* 2000, Januar, str. 3.
- Bogdaszewski H., Bartczak T.: Materiały Seminarium „Maszyny i urządzenia do recyrkulacji odpadów z tworzyw sztucznych” (red. Polaczek J., Machowska Z.), Przysiek k. Torunia, 16—17 listopada 1995 r., 176.
- Penczek P.: Materiały Seminarium „Recykling odpadów z tworzyw sztucznych” (red. Polaczek J., Machowska Z.), Poraj k. Częstochowy, 8—9 grudnia 1994 r., 41.
- Polaczek J., Penczek P., Wielgosz Z., Ostrysz R., Kowalska E., Lendzion A., Machowska Z.: *Przem. Chem.* 1997, 76, 215.
- Jeziórska R., Wielgosz Z.: *Przem. Chem.* 2002, 81, 785.
- Kijeński J., Kaczorek T.: *Polimery*, przesłane do druku.
- Klass D. L.: „Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.” 1994, t. 12, 16.
- Anonim: „McGraw-Hill Encycl. of Sci. and Technol.” 1992, t. 7, 346.
- Praca zbiorowa: „Spalanie i paliwa”, (red. Kordylewski W.), Oficyna Wydawnicza Politech. Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- Materiały Seminarium „Spalanie odpadów”, (red. Polaczek J., Machowska Z.), Poraj k. Częstochowy, 27—28 listopada 2000 r.
- Materiały Warsztatów „Energetische Verwertung von Kunststoffen”, Oberhausen (Niemcy), 3 czerwca 1998 r.
- Kleppman F.: *Umwelt* 2000, 30, nr 4/5, 6.
- Vogt A., Kołodziej H., Sokoła W., Sowa A., Fałat J., Strzelecki S.: *Sozologia* 2003, nr 1, 57.
- Pająk T.: *Eko-Problemy* 2002, 11, nr 2, 12.
- Polaczek J., Rejewski P., Henczka A., Machowska Z., Sobolewski A.: „Analiza techniczno-ekonomiczna wytwarzania termolizatów i mieszanek węglowych dla koksownictwa i energetyki”, Sprawozdanie IChP Nr 153/97, niepublikowane.
- Kato K., Nomura S., Uematsu H.: Materiały 2nd Internat. Symp. of Feedstock Recycling of Plastics, Ostenda (Belgia), 8—11 września 2002 r., Cz. II, ref. A46.
- Buekens A. G., Huang H.: *Resources, Conservation, Recycling* 1998, 23, 163.
- Woś T., Baran M.: Materiały Konferencji: „Ekologia w przemyśle rafineryjnym” 2001, Kielce 10—12 października 2001 r., 131.
- Pol. Zgłosz. Pat.* P-337 413 (1999) i P-341 494 (1999).
- Burczyk B.: *Wiad. Chem.* 2003, 56, 9.
- Pińkowska H.: Materiały Konferencji „EkoChem-Tech '03 Zielona Chemia”, Wrocław 27—28 czerwca 2003 r., 28.