

An abstract graphic consisting of several thin, black, overlapping lines that form various geometric shapes and polygons, primarily located in the upper left and center of the page.

RECYKLING MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

1. Tworzywa sztuczne dzięki małej gęstości i znakomitym własnościom użytkowym, mogą zastępować metale.
2. Odporność na działanie różnych czynników pozwala na zastosowanie ich jako budulca trwałych dobr konsumpcyjnych.
3. Nadają się do wielokrotnego wykorzystania surowców i energii.
4. Właściwości polimerów:
 - a) mała gęstość
 - b) duża wytrzymałość
 - c) odporność na korozję, pleśnienie (w wyjątkiem tworzyw biodegradowalnych)
 - d) łatwość przetwórstwa
 - e) możliwość ponownego wykorzystania
 - f) tworzywa magazynują energię i powstrzymują emisję dwutlenku węgla przez cały cykl życia.



ODPADY TWORZYW POLIMEROWYCH

1. Czas życia materiałów opakowaniowych nie przekracza 1 miesiąca, a materiały te stanowią ok. 40% produkowanych dóbr.
2. Inne formy użytkowe funkcjonują od 1 roku do 50 lat. Przeciętny cykl życia przedmiotów wykonanych z różnych polimerów wynosi ok. 8 lat.
3. Odpady z tworzyw sztucznych dzieli się na komunalne (postkonsumpcyjne) i przemysłowe (prekonsumpcyjne).
4. Odpady przemysłowe powstają jako nieudane elementy lub produkty uboczne, charakteryzują się wysoką czystością, homogenicznością. Nie zawierają domieszek, oprócz tych wprowadzonych w procesie wytwarzania, lub przetwarzania. Mają nieco zmienioną charakterystykę fizykochemiczną względem oryginalnego tworzywa – były już poddane działaniu wysokiej temperatury i ciśnienia.
5. Odpady komunalne są mieszaniną ok. 78% termoplastów (polietylen, polipropylen, polistyren, polichlorek winylu czy politereftalan etylenu). Reszta to duroplasty (żywice epoksydowe i poliestrowe). Dodatkowo są zanieczyszczone odpadami organicznymi, szkłem, metalami, papierem. Przed powtórным użyciem muszą być posegregowane.
6. Optymalnym podziałem jest podział na trzy frakcje: palna (papier, tekstylia, drewno itd.), niepalna (szkło, metal ceramika) i odpady tworzyw sztucznych. Polimery mogą być dalej sortowane metodami mechanicznymi na frakcje o gęstości większej i mniejszej od wody.



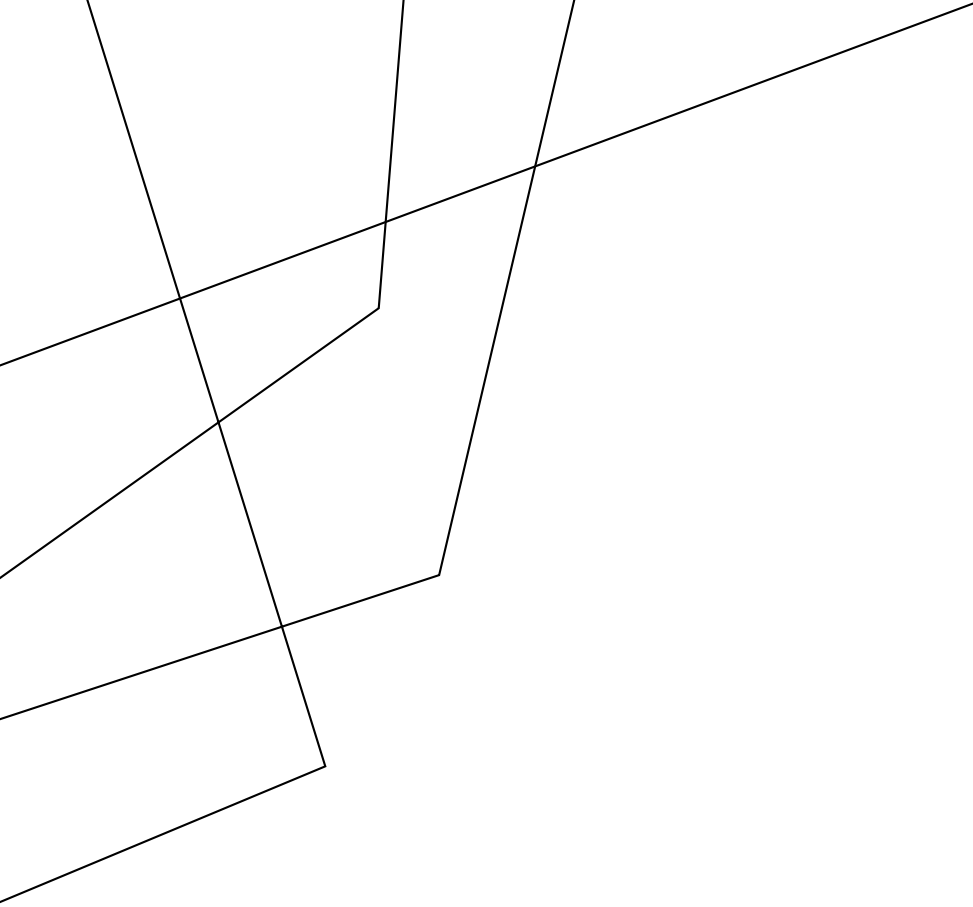
ODZYSK ENERGETYCZNY

1. Wyodrębnienie pojedynczych polimerów ze strumienia odpadów wymaga ich znakowania, ale obecność uciążliwych zanieczyszczeń obniża ich trwałość i przydatność w kolejnych cyklach.
2. Zanieczyszczone materiały polimerowe można wykorzystać jako paliwo do odzysku energetycznego. Odpady polimerowe charakteryzują się wysoką wartością opałową (ok. 30 MJ/kg), co jest porównywalne z wartością opałową węgla.
3. Odzysk energii z odpadów komunalnych, zawierających tworzywa polimerowe, odbywa się w spalarniach odpadów. Materiały polimerowe nie zawierają metali ciężkich, ani pierwiastków promieniotwórczych, przez co są paliwem bardziej ekologicznym, niż niektóre paliwa kopalne, ale wymagają odpowiednich warunków spalania.
4. Argumentem przeciw takiemu odzyskowi, jest generowanie dużych ilości dwutlenku węgla i toksycznych związków zawierających chlor, azot, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Największe zagrożenia emisyjne stwarzają PVC, poliuretany, poliamidy i żywice fenolowo-formaldehydowe. Zastosowanie odpowiednich pieców i filtrów silnie ogranicza te niebezpieczne produkty spalania.
5. Odpady tworzyw sztucznych wymieszane z makulaturą, tekstyliami, drewnem, zużytymi oponami, stanowią element paliw alternatywnych.
6. Na odzysk energetyczny jest kierowane ok.: 20-25% odpadów. Odzysk materiałowy to zaledwie 10%. 65-70% jest składowane na wysypiskach śmieci.



MATERIAŁY BIODEGRADOWALNE

1. Materiały biodegradowalne powinny być trwałe w czasie ich przetwórstwa i użytkowania, ale jednocześnie powinny ulegać w miarę szybkiej degradacji w czasie ich kompostowania.
2. Materiały polimerowe zawierają pewną ilość antyutleniaczy, aby zabezpieczyć je przed starzeniem, ale ta ilość powinna być dostosowana do stref klimatycznych, gdzie te wyroby będą użytkowane.
3. Transformacja do biomasy jest korzystna z punktu widzenia emisji CO₂, gdyż węgiel jest zatrzymywany w stanie stały dłużej, niż przy spalaniu odpadu.
4. Polimery biodegradowalne są stosowane tam, gdzie biodegradowalność jest funkcją produktu (np. nici chirurgiczne, kompostowalne torby na odpady, kapsułki leków „retard”) oraz są stosowane w opakowaniach spożywczych lub cateringowych, gdzie stosuje się folie ulegające fotodegradacji w ciągu 6 tygodni.
5. Przykładowe polimery biodegradowalne: kopolimer etylenu i tlenu węgla, kopolimery ketonu winylowego. polikwas glikolowy, polikwas mlekowy.
6. Rozkład w miejscu kompostowania prowadzi do nieodwracalnej utraty większości energii, włożonej w syntezę i przetwórstwo polimeru, a rozkład prowadzi do emisji dwutlenku węgla i warunkach beztlenowych – metanu.



1. Recykling materiałowy polega na uzdatnianiu i przetwórstwie odpadów tworzyw polimerowych do nowych produktów. W przypadku stosowania czystych, jednorodnych odpadów polimerowych, można rozszerzyć zakres ich przydatności przez użycie modyfikatorów, poprawiających właściwości mechaniczne recyklatów.
2. Poprawę właściwości można również osiągnąć tworząc odpowiednie kompozyty, z napełniaczami nieorganicznymi lub włóknami lignocelulozowymi.
3. Dobór modyfikatorów lub kompozytów powinien uwzględniać koszt powstających recyklatów, aby nie był on wyższy od oryginalnych polimerów. Ale nakłady na oczyszczanie, sortowanie, transport i przetwarzanie i tak powodują małą opłacalność recyklingu materiałowego. Opłacalny jest recykling tworzyw konstrukcyjnych (poliwęglany, poliamidy), przeznaczonych do zastosowań typu high-tech.
4. Recykling materiałowy zanieczyszczonych odpadów z gospodarstwa domowego, jest praktycznie niemożliwy, poza tym przetwórstwo zanieczyszczonych tworzyw odpadowych, prowadzi do mieszanin o gorszych właściwościach mechanicznych i gorszej trwałości.

RECYKLING MATERIAŁOWY



TERMOLIZA ODPADÓW POLIMEROWYCH

1. Alternatywa do bezpośredniego spalania. Termoliza to konwersja odpadów polimerowych do cząsteczek węglowodorów o małej masie molowej, w tym do monomerów, które można wykorzystać nie tylko jako paliwo, ale też jako chemikalia bazowe, czy surowiec do repolimeryzacji.
2. Konwersję można przeprowadzać w sposób termiczny, lub jako rozszczepianie uwodorniające.
3. Wszystkie procesy termolizy są energochłonne, co stanowi istotne ograniczenie dla tej metody.
4. Kraming odpadów polimerowych do lekkich frakcji węglowodorowych, jest realizowany jako kraming termiczny, kraming pirolityczny (katalityczny) lub hydrokraming. Te operacje są odpowiednikami procesów przerobu ciężkich frakcji ropy naftowej. Wykorzystuje się podobne rozwiązania aparaturowe i katalizatory.



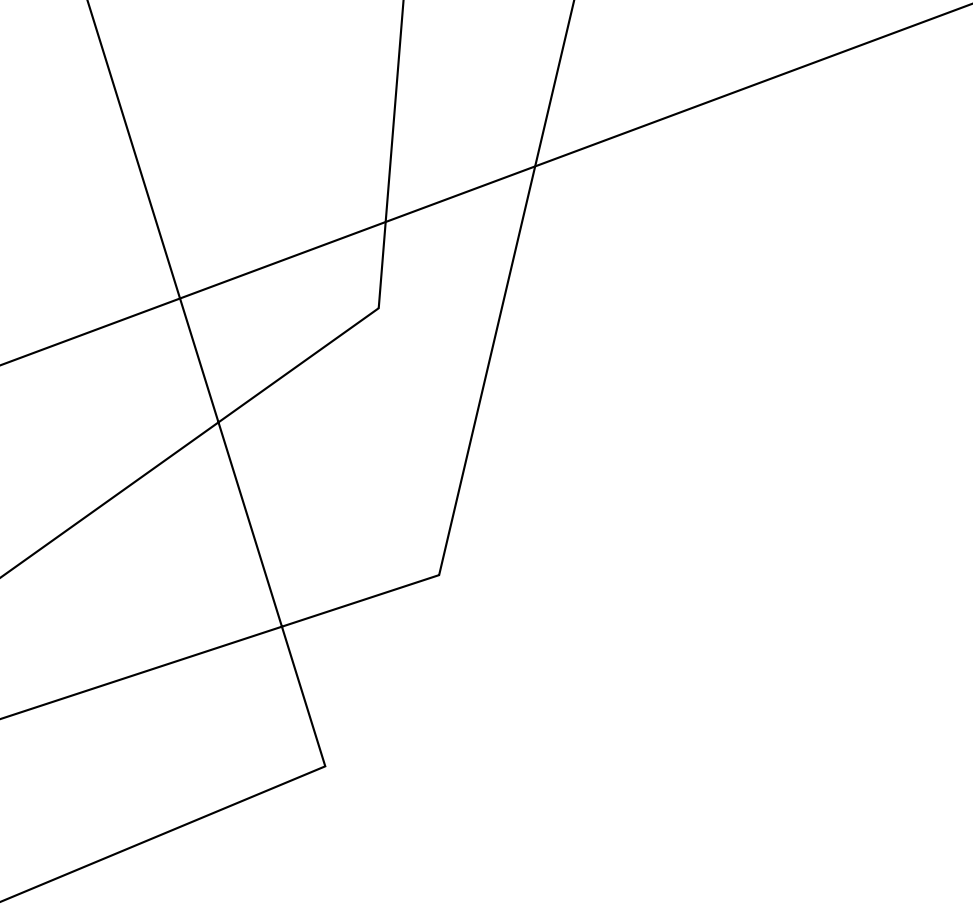
ZGAZOWYWANIE TWORZYW POLIMEROWYCH

1. Zgazowywanie odpadów to rozwiązanie pośrednie między odzyskiem energetycznym i chemicznym. W wyniku tej operacji pozyskuje się gaz syntezowy o dużej zawartości wodoru, który jest zarówno nośnikiem energii, jak i uniwersalnym surowcem do syntez chemicznych.
2. Oprócz gazu syntezowego produkt częściowego utleniania, zawiera węglowodory. Ilość i jakość otrzymywanego gazu zależy od składu przetwarzanego polimeru.



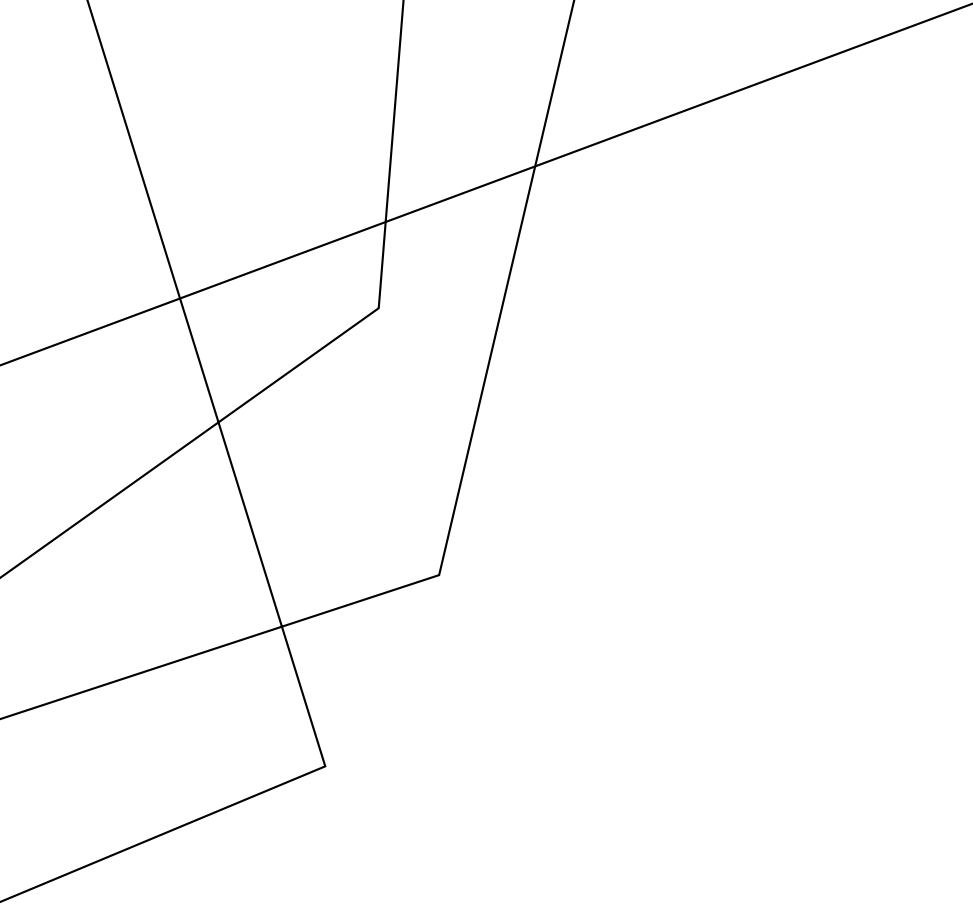
DEPOLIMERYZACJA

1. Depolimeryzacja jest metodą odzysku chemicznego. Polimery kondensacyjne, jak poliamidy, poliestry, czy polietery, mogą być łatwo depolimeryzowane w wyniku procesów odwrotnych do polikondensacji. Otrzymuje się wtedy wyjściowe kwasy karboksylowe i diole lub diaminy.
2. Reakcje depolimeryzacji to hydroliza, alkoholiza, glikoliza i acydoliza.
3. Oprócz surowców wyjściowych otrzymuje się oligomery z grupami funkcyjnymi, z których można wytwarzać żywice alkilowe i poliestrowe, oraz poliuretany i plastyfikatory do tworzyw sztucznych.
4. Monomeryzacja w wyższej temperaturze jest możliwa tylko dla wyjątkowych, jednorodnych tworzyw polimerowych, jak polistyren, czy polimetakrylan metylu.
5. Proces oczyszczania monomerów, powstałych w wyniku depolimeryzacji, na ogół jest złożony.



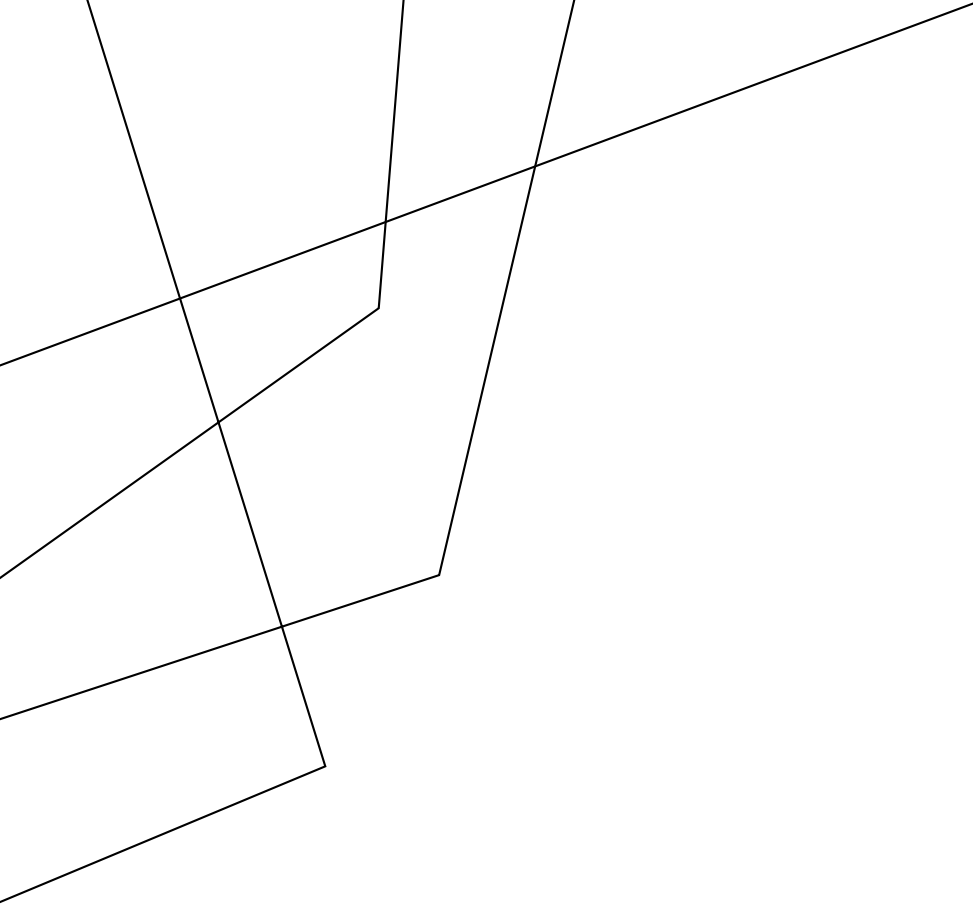
1. W odpadach polimerowych w Europie dominują :
 - udziały polimerów masowego stosowania (PE, PP, PS, PVC, PET) – ok. 71%
 - polimery o krótkim cyklu życia (maks. 2 lata) – poliolefiny i PET – ok. 50%
2. Frakcje mieszane (ok. 11% odpadów), są mało przydatne lub niedostępne do procesów obrotu wtórnego, czy recyklingu mechanicznego, ale są wsadem do recyklingu energetycznego.
3. Frakcje mieszane można też zastosować do procesów recyklingu surowcowego częściowego – w procesie pirolizy, lub całkowitego – w procesie zgazowania.

SKŁAD FRAKCYJNY ODPADÓW POLIMEROWYCH W EUROPIE



MASZyny I URZĄDZENIA STOSOWANE W RECYKLINGU TWORZYW SZTUCZNYCH

- 1. Zbiórka i składowanie odpadów.** Zmniejszanie objętości odpadów – prasy jedno i wielokomorowe, uruchamiane mechanicznie, pneumatycznie, hydraulicznie, w układach poziomym i pionowym.
- 2. Identyfikacja, rozdział i sortowanie odpadów.** Sortowaniu poddaje się odpady ze zbiórki ogólnej (zmieszane), jak i ze zbiórki selektywnej. Sortowanie mechaniczne (przy użyciu sit obrotowych i wstrząsowych), sortowanie ręczne na liniach sortowniczych, sortowanie zautomatyzowane – na zasadzie zespołów urządzeń rozpoznawczych i oddzielających określone materiały ze strumienia odpadów. Sortowanie najczęściej zawiera trzy etapy: wstępne, podstawowe i szczegółowe.
- 3. Rozdrabnianie odpadów.** Celem rozdrabniania jest zmniejszenie objętości (wymiarów) odpadów, umożliwiające ich składowanie, transport, identyfikację i przetwórstwo. Do rozdrabniania stosuje się młyny, oraz urządzenia rozdrabniające i aglomerujące materiał w postaci folii.
- 4. Mycie i suszenie odpadów.** Odpady są poddawane procesowi mycia celem usunięcia zanieczyszczeń, utrudniających dalsze przetwórstwo. Zanieczyszczenia mogą być organiczne i nieorganiczne. Najczęściej myje się odpady rozdrobnione o różnej wielkości. Często ten proces jest połączony z procesem sortowania. Odpady są podawane do wanny, gdzie są myte, a potem podajnikiem ślimakowym są przenoszone do turbowirówki, gdzie są suszone i przesyłane do silosa. Umyte odpady są dalej kierowane do ich przetwórstwa.



1. Odpadowe tworzywa polimerowe (tworzywa sztuczne i guma) zarówno pre-, jak i postkonsumenckie, powinny zostać poddane recyklingowi. Pierwszy i drugi poziom recyklingu, to recykling materiałowy, recykling i konwersja w kierunku paliw płynnych, to trzeci poziom recyklingu, a odzysk energii, to czwarty poziom recyklingu.
2. W Unii Europejskiej poziom recyklingu materiałowego wynosi ok. 21%. Do odzyskiwania energii zużywa się średnio ok. 29% odpadów, choć niektóre kraje zużywają w ten sposób prawie 80% odpadów postkonsumenckich.
3. Korzystną formą odzyskiwania energii, jest produkcja paliw alternatywnych. Odpady są rozdrabniane, suszone i mieszane z innymi odpadami (papier, guma, drewno, biomasa). Są one potem stosowane w cementowniach i elektrociepłowniach. Najważniejsze tworzywa wchodzące w skład odpadów OTS, to poliolefiny (polietylen, polipropylen) oraz poliestry (głównie PET). PVC ze względu na zawartość chloru, powinien być spalany w specjalnych instalacjach, a jego udział w odpadach nie powinien przekraczać 10%.
4. OTS-y mogą być wykorzystywane w procesach koksowania i w energetyce. Guma – jako dodatek do asfaltów.

ODZYSK ENERGETYCZNY



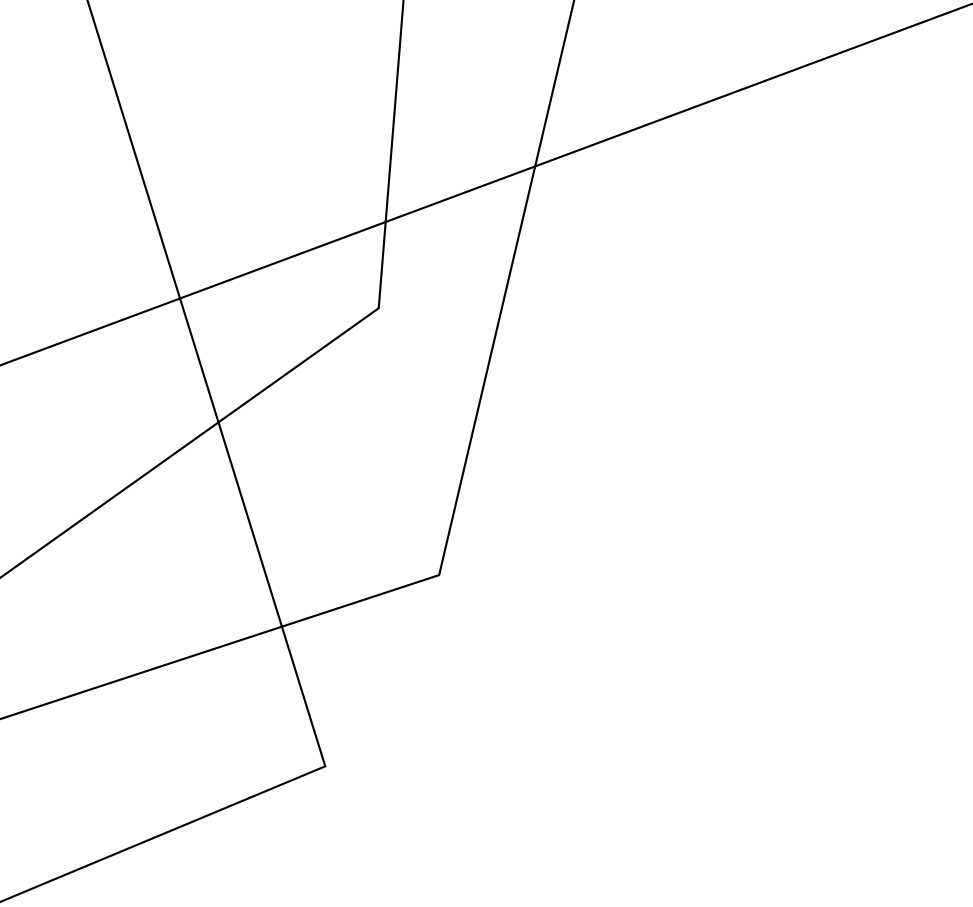
TERMICZNY I TERMOKATALITYCZNY ROZKŁAD POLIOLEFIN

1. Rozkład termiczny polietylenu bez obecności katalizatora przebiega wg mechanizmu rodnikowego. Z katalizatorami kwasowymi, ten rozkład ma charakter jonowy.
2. Rozkład termiczny polega na homolitycznym rozpadzie łańcuch polimerowego, z utworzeniem dwóch rodników pierwszorzędowych. Rodniki te ulegają dalszym β -rozpadom, na monomer i rodnik na końcu łańcucha. W wyniku dalszych rozkładów i przegrupowań uzyskuje się woski poliolefinowe, mogące mieć zastosowanie w przemysłach: chemicznym, papierniczym, spożywczym, drzewnym, gumowym itd. Woski działają ochronnie i modyfikują własności innych materiałów.
3. Woski otrzymywane metodą degradacji termicznej, wymagają uszlachetnienia. Wśród wielu metod modyfikacji, są procesy utleniania i wytworzenia polarnych grup funkcyjnych.
4. W obecności katalizatorów kwasowych, rozkład termiczny poliolefin przebiega wg mechanizmu jonowego. Etapy rozkładu: inicjacja (np. przez addycję protonu do wiązania podwójnego w łańcuchu), powstały karbokation o dużej masie molowej, ulega rozpadowi β . Dalej następuje depropagacja, czyli stopniowa redukcja długości łańcucha. Karbokationy mogą ulegać izomeryzacji, ale również cyklizacji i aromatyzacji. Jako katalizatory stosuje się glinokrzemiany oraz zeolity. Ze względu na brak możliwości odzyskania katalizatora po reakcji, stosuje się katalizatory, których aktywność słabnie z biegiem procesu i homogenizują się we wsadzie.



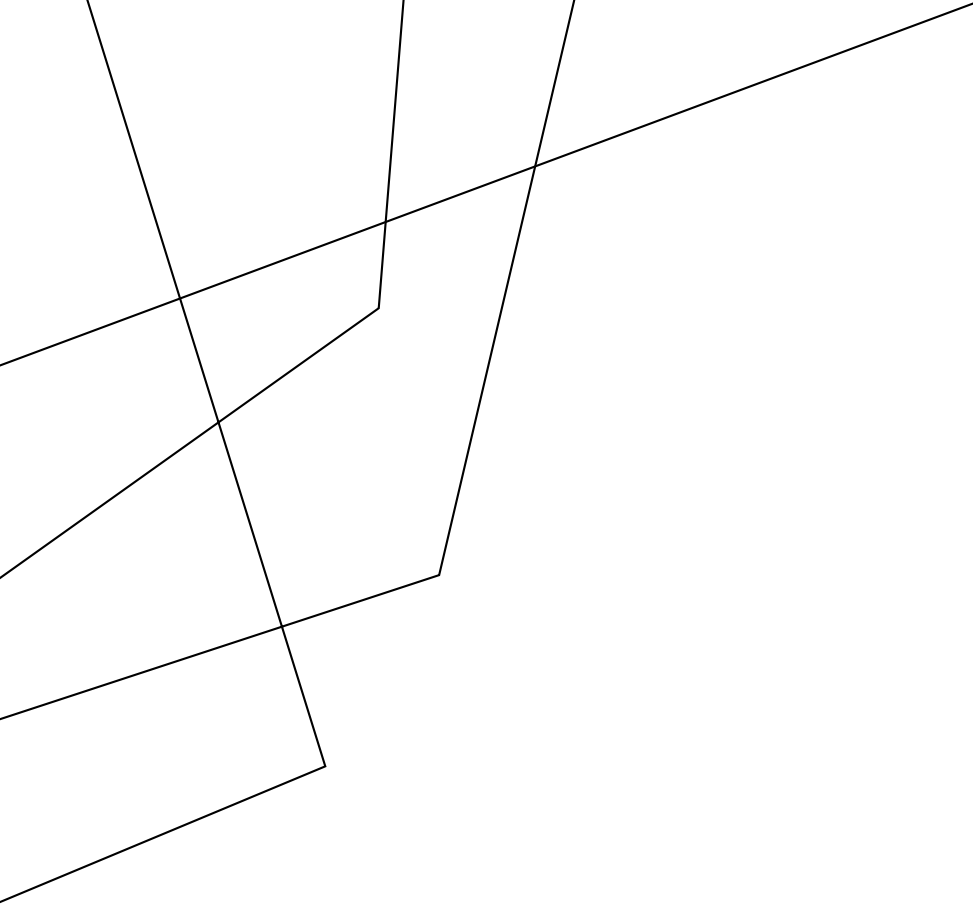
TERMICZNY I TERMOKATALITYCZNY ROZKŁAD POLIOLEFIN C.D.

1. Rozkład termiczny poliolefin z dodatkiem małowcząsteczkowych związków organicznych (olejów technologicznych) zachodzi w niższych temperaturach i przy właściwym wyborze oleju, poprawia wzajemną rozpuszczalność i parametry otrzymanego paliwa alternatywnego. Należy właściwie dobierać olej, aby nie wprowadzać substancji szkodliwych, typu siarka, węglowodory aromatyczne. Najczęściej stosuje się olej parafinowy.
2. Degradacja odpadowych poliolefin w cieczach wodorodonorowych. W wyniku degradacji poliolefin zwykle uzyskuje się mieszaninę węglowodorów nasyconych i nienasyconych, gdzie nienasycone stanowią 40-60%. Stanowią one frakcje benzynową (temp. wrzenia 35-200 °C) i olejową (temp. wrzenia 200-340 °C). Ze względu na dużą zawartość wiązań podwójnych, nie nadają się do bezpośredniego zastosowania jako komponenty paliw motorowych. Przeprowadzanie procesu z substancjami donującymi wodór, np. tetralina lub metanol, uzyskuje się produkt o dużej zawartości węglowodorów nasyconych, który może być stosowany jako dodatek do paliw.
3. Produkty rozpadów termicznych i katalitycznych także mogą być uszlachetniane wodorem w procesach rafineryjnych. Można to robić na trzy sposoby:
 - a) Hydrowodowanie – wysycanie wodorem i usuwanie heteroatomów. Katalizatorami są tlenki lub siarczki kobaltu, molibdenu, niklu i wolframu.
 - b) Hydrokraking – pozwala uzyskiwać produkty o znacznie mniejszej masie molowej i niższej temperaturze wrzenia. W jednym procesie następuje odsiarczanie i poprawa składu frakcyjnego.
 - c) Destylacja surowego produktu, a następnie hydrowodowanie poszczególnych frakcji.



1. W procesie krakingu odpadowych olefin i gumy uzyskuje się produkty gazowe, ciekłe i stałe. Fazy ciekłe i stałe to węglowodory o temp. topnienia od pokojowej do 400 °C. W fazie gazowej to głównie metan oraz etylen i propylen. W zależności od przetwarzanych polimerów, mogą powstawać: siarkowodór, amoniak i chlorowodór, które należy oddzielić przed dalszym stosowaniem gazu.
2. W łagodnych warunkach termicznego krakingu polietylenu uzyskuje się produkty o mniejszej zawartości benzyn. Podwyższenie temperatury z 450 do 470 °C, zwiększa wydajność benzyn i frakcji olejowej. Benzyny powinny być poddawane hydrrafinacji, aby być użyte do produkcji paliw. Frakcja olejowa może być stosowana jako komponent do paliw silnikowych i opałowych. Bez uszlachetniania ta frakcja może służyć do komponowania paliw kotłowych z komponentami rafineryjnymi.
3. Stała masa po krakingu to głównie substancja węglowa. Może być stosowana bezpośrednio, jako paliwo o dużej wartości opałowej. Z kolei produkt po krakingu opon gumowych jest silnie porowaty i może być stosowany jako sorbent, wymiennie za węgiel aktywny.

USZLACHETNIANIE PRODUKTÓW KRAKINGU ODPADOWYCH POLIOLEFIN I GUMY



1. Recykling surowcowy jest metodą zagospodarowania odpadowych tworzyw polimerowych głównie pochodzących z procesów polikondensacji (PET) i poliaddycji (poliuretany). Rzadziej stosuje się to dla poliolefin, czy polimetakrylanu metylu.
2. PMMA wykazuje łatwą depolimeryzację termiczną, co pozwala z dużą wydajnością uzyskać czysty monomer. Proces depolimeryzacji inicjowany termicznie, lub wspomagany inicjatorem rodnikowym, przebiega łatwo w temp. do 400 °C. Odzyskany monomer można wykorzystać do syntezy polimeru w masie (odlewanie tafli szkła) i suspensji (granulaty do formowania wtryskowego i wytłaczanego). Ze względu na stosunkowo wysoką cenę polimerów MMA, ten proces jest opłacalny.
3. Proces depolimeryzacji PMMA może być realizowany metodami:
 - a) przy dostarczeniu ciepła za pomocą strumienia pary przegrzanej. Pary monomeru z parą wodną przechodzą do skraplacza, gdzie ulegają kondensacji, a następnie rozdzielaniu fazowemu w odstojnikach w kąpeli stopionego metalu (cyna lub ołów).
 - b) przez pirolizę w złożu fluidalnym. Fluidyzowanym gazem może być azot. Fluidyzacja może też poprzez wibracje mechaniczne.
 - c) przez destylację. PMMA jest ogrzewany i depolimeryzowany ciepłem przez ściankę reaktora.
 - d) przez reaktywne wytłaczanie , któremu towarzyszy depolimeryzacja.

RECYKLING SUROWCOWY



RECYKLING SUROWCOWY C.D.

1. Najczęściej recyklingowi poddaje się polimery termoplastyczne, głównie PET i poliuretany, głównie ze względu na obecność grup estrowych i uretanowych, podatnych na solwolizę. Największe znaczenie mają w tym procesie glikole, dlatego do recyklingu surowcowego stosuje się najczęściej glikolizę.
2. W wyniku glikolizy PET uzyskuje się glikol etylenowy i kwas tereftalowy, oligomeryczne surowce do syntezy innych rodzajów polimerów i żywic i innych.
3. Glikoliza poliuretanów jest najczęściej realizowanym w praktyce procesem recyklingu surowcowego w tej grupie polimerów.
4. Poużytkowe odpady z butelek PET mogą służyć do otrzymywania tworzyw o modyfikowanych, nowych cechach. Zmieszanie PET z innym polimerem może prowadzić do otrzymania kopolimeru, który może mieć inne wybrane własności mechaniczne względem wyjściowego materiału.
5. Własności PET można poprawiać dodając napełniacze wzmacniające, np. włókno szklane.
6. PET można mieszać z elastomerami uzyskując elastomery termoplastyczne. Mogą to być materiały, gdzie elastomer nie przekracza 15%, ale też takie, gdzie elastomer jest w przewadze.
7. Poużytkowe odpady PET z butelek, można wykorzystać do produkcji elastomerów stosując metodę reaktywnego mieszania, lub metodę dynamicznej wulkanizacji.