

POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
WYDZIAŁ CHEMICZNY  
ZAKŁAD TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ I CERAMIKI

# RECYKLING SUROWCOWY POLIOLEFIN I POLISTYRENU

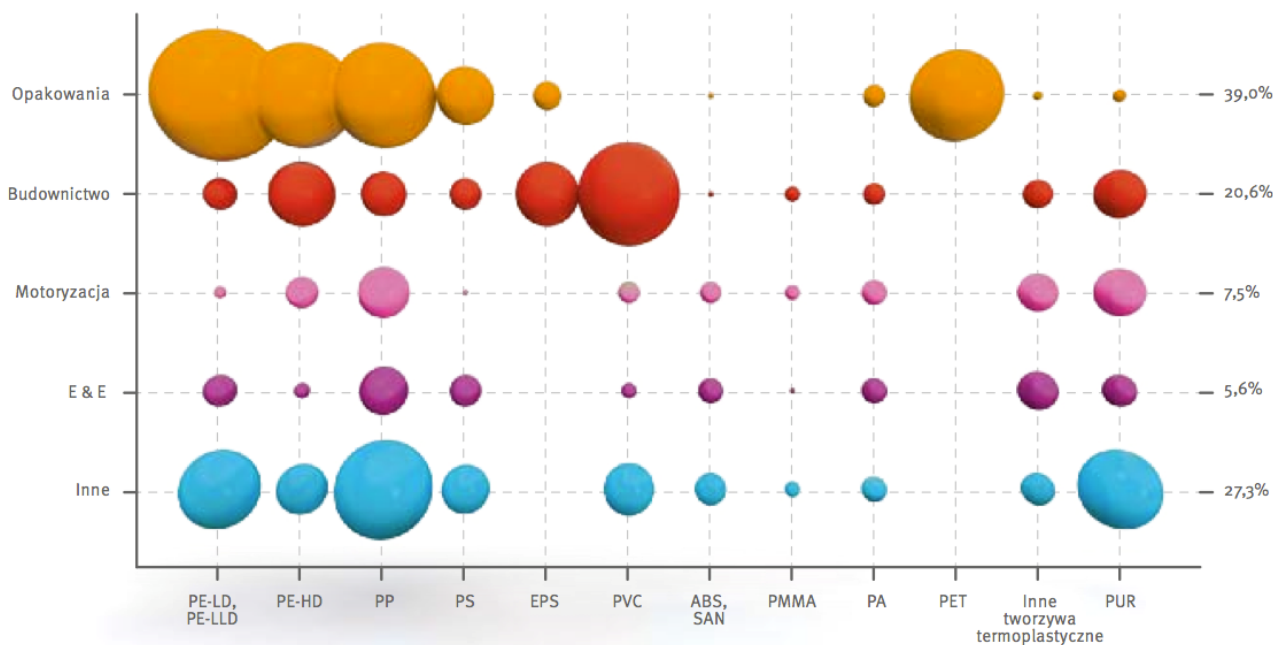
Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Autorzy:  
mgr inż. Michał Kabaciński  
dr inż. Janusz Sokołowski

Warszawa 2012

## Wprowadzenie

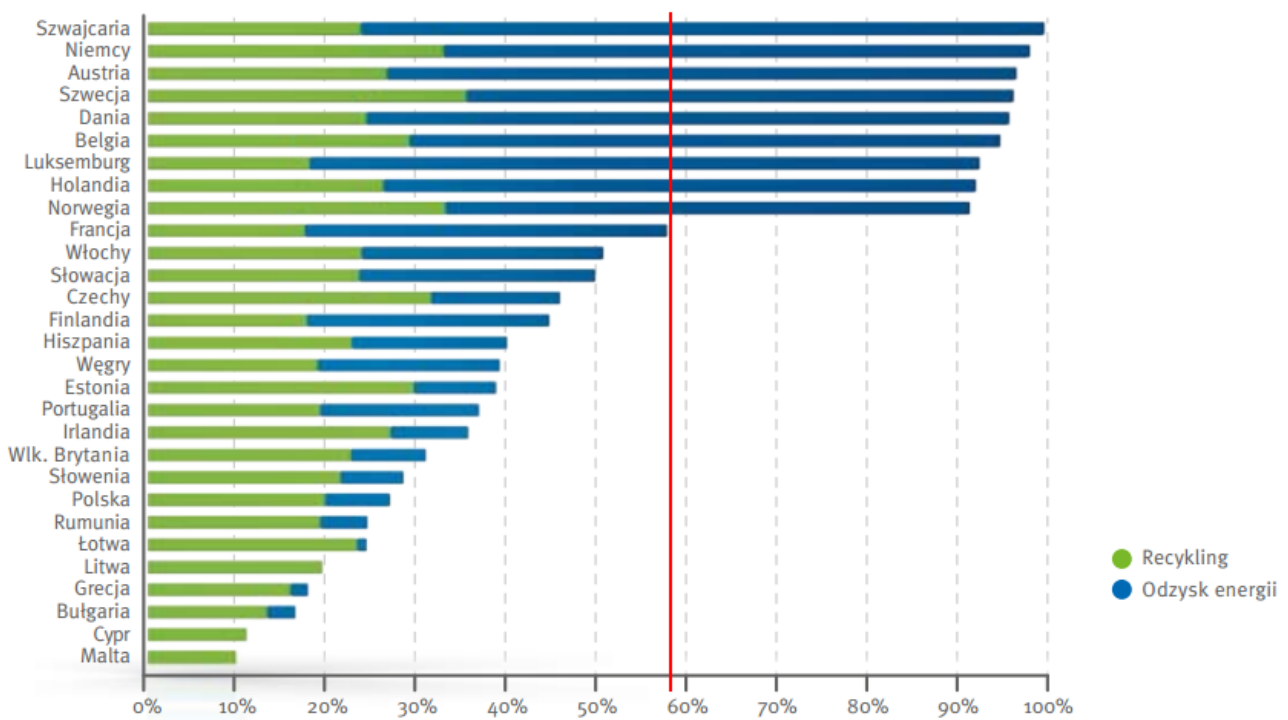
W 2010 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych sięgnęła 265 mln ton, w samej tylko Unii Europejskiej wyprodukowano 57 mln ton [1]. Niestety nawet najbardziej użyteczny produkt staje się po pewnym czasie odpadem. Podstawowym składnikiem odpadów polimerowych są poliolefiny (polietylen i polipropylen) oraz polistyren. Wynika to z ich szerokiego zastosowania do produkcji opakowań, które stanowią ok. 40% wszystkich produktów polimerowych (rys. 1).



Rys. 1. Zużycie tworzyw sztucznych w Europie wg segmentów zastosowań w 2010 roku [1].

Najprostszą i niestety najczęściej stosowaną w większości krajów metodą zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych jest ich składowanie. Jest to metoda najmniej ekonomiczna, wymaga dużych obszarów składowania, a naturalny proces rozkładu polimerów jest długotrwały, dlatego też najkorzystniejsze jest powtórne wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych tzw. recykling. Ten sposób został narzucony nie tylko poprzez uwarunkowania ekonomiczne, ekologiczne, ale i obowiązujące przepisy prawne.

W 2010 roku średni odzysk tworzyw sztucznych w Unii Europejskiej oraz Szwajcarii i Norwegii wyniósł prawie 58% (rys. 2). Wynik ten jest o 4% lepszy od ubiegłorocznego. Niestety zróżnicowanie w tej kwestii jest znaczne. Szwajcarzy osiągnęli imponujący rezultat prawie 100% odzysku, natomiast na drugim biegunie znajduje się Malta z nieco ponad 10% stopniem odzysku. Dla porównania w Polsce recyklingowi poddane zostało zaledwie 27% odpadowych tworzyw sztucznych. Zgodnie z dyrektywami Unii Europejskiej wszystkie kraje członkowskie do 2020 roku muszą osiągnąć co najmniej 80% stopień odzysku, w przeciwnym razie czekają je wysokie kary finansowe.

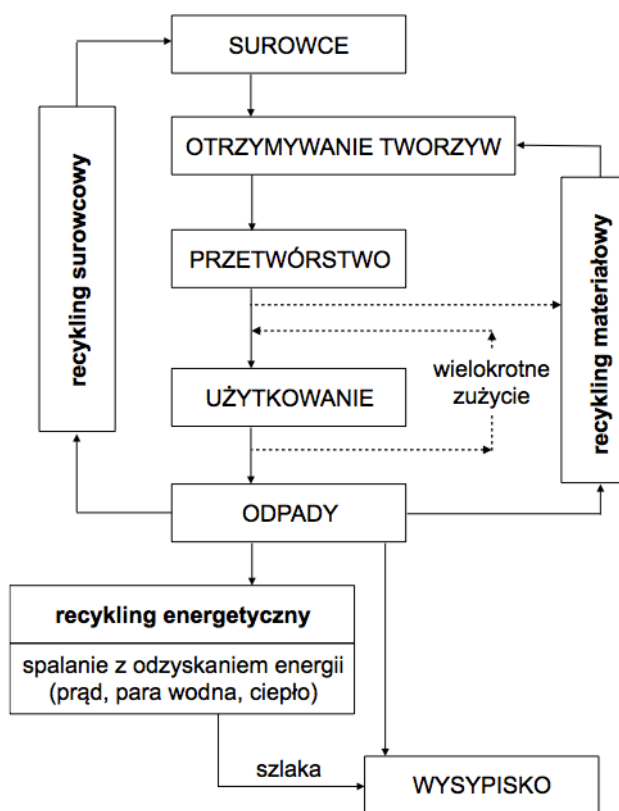


Rys. 2. Całkowity stopień odzysku wg krajów 2010 (odpady pokonsumenckie) [1].

Odzysk odpadów z tworzyw sztucznych może być realizowany poprzez trzy typy recyklingu:

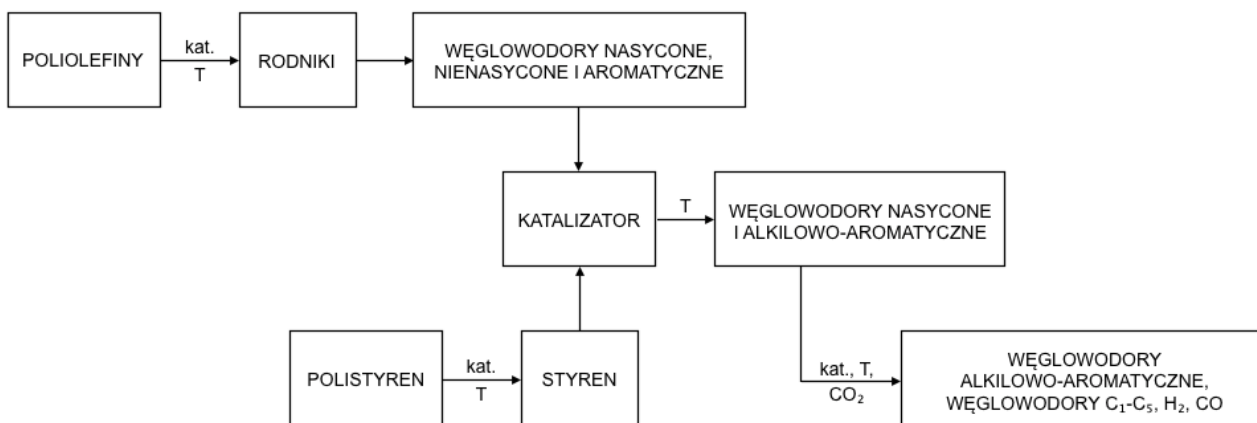
- energetyczny - najprostszy w realizacji, polegający na spaleniu odpadów z odzyskiem energii (najkorzystniej) lub bez, tylko w celu zmniejszenia ich objętości i wagi;
- materiałowy - polega na przetworzeniu odpadu w nowy produkt, bez zmiany jego chemicznej struktury. Niestety wadą tej metody jest to, że przetwarzanie nie może trwać w nieskończoność, ponieważ z każdym cyklem pogarszają się właściwości fizyko-mechaniczne takiego tworzywa i w pewnym momencie nie nadaje się już ono do ponownego przerobu;
- surowcowy - polega na degradacji łańcuchów polimerowych poprzez procesy fizykochemiczne (np. piroliza, zgazowanie, kraming termiczny, kraming katalityczny) do otrzymania produktów niskocząsteczkowych, które stają się surowcami do różnych procesów chemicznych. Większość tworzyw sztucznych produkowana jest z ropy naftowej, dlatego też ten typ recyklingu wydaje się być najkorzystniejszym. Wadą tej metody jest przede wszystkim znaczna złożoność procesu.

Na poniższym schemacie (rys. 3) przedstawiono obieg materiałowy tworzyw pozwalający na wykorzystanie wszystkich metod utylizacji odpadów.



Rys. 3. Optymalny cykl obiegu tworzyw sztucznych [2].

W omawianym ćwiczeniu do destrukcji tworzyw sztucznych wybrano skojarzony proces krakingu termicznego i katalitycznego. Polega on na rozrywaniu wiązań chemicznych w łańcuchu polimerowym, w wyniku którego powstają cząsteczki o krótszym łańcuchu węglowym zawierające niesparowane elektrony. Są to tzw. rodniki, które z kolei ulegają przemianom następczym (dysproporcjonowaniu), przekształcając się w węglowodory nasycone i nienasycone o dość przypadkowej długości łańcucha. Takim przemianom ulegają głównie poliolefiny (polietylen i polipropylen). Natomiast polistyren ulega głównie reakcji depolimeryzacji, tworząc monomer - styren, który „wyłapuje” w reakcji alkilowania powstające w wyniku rozkładu poliolefin rodniki i węglowodory nienasycone. Do precyzyjnego sterowania składem produktów degradacji zastosowano obok oddziaływania termicznego, odpowiednie katalizatory na kilku warstwach. Schemat procesu przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Prawdopodobny schemat zachodzących przemian w trakcie procesu.

## Cel ćwiczenia

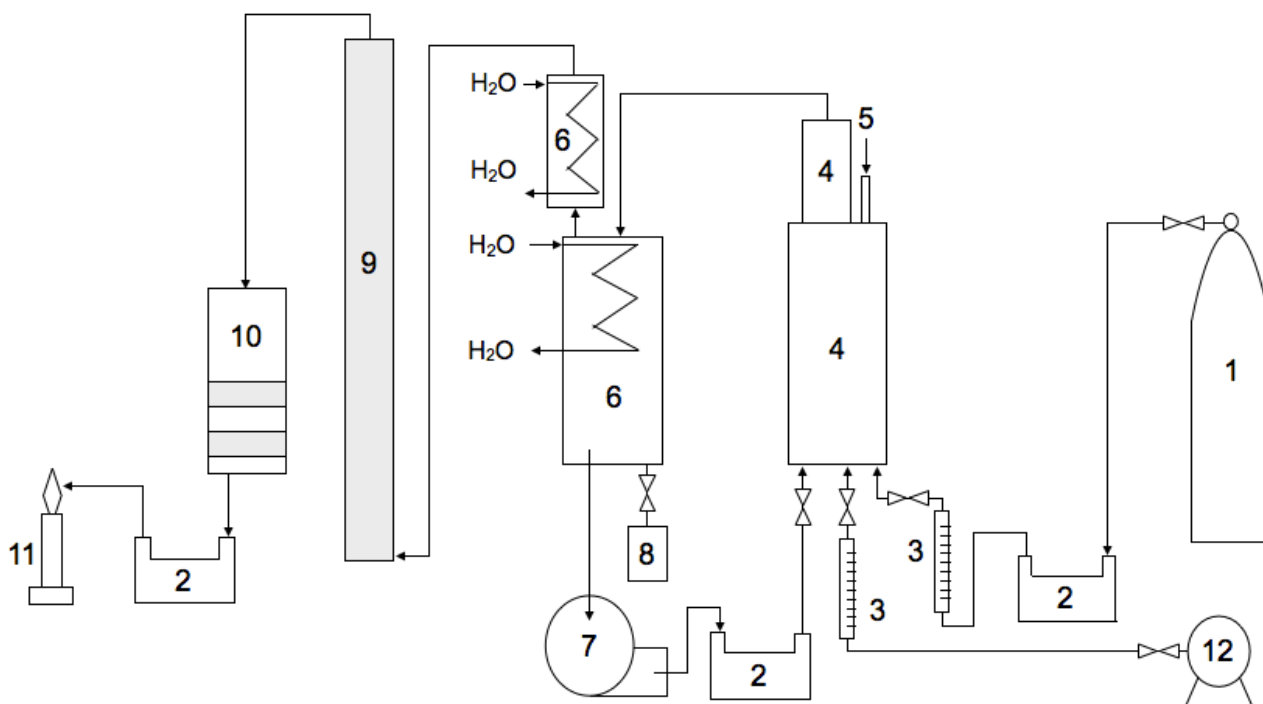
Ćwiczenie ma charakter demonstracyjny. Jego celem jest zapoznanie się studentów z działaniem układu badawczego oraz obserwacja biegu procesu wytwarzania gazu syntezowego oraz frakcji ciekłych węglowodorów alkiowo-aromatycznych w procesie termiczno-katalitycznej destrukcji poliolefin, polistyrenu i oleju silnikowego. Ponadto po zakończeniu procesu należy wykonać jego bilans materiałowy.

## Surowiec

Jako wsad surowcowy w procesie zastosowano mieszaninę poliolefin i polistyrenu w stosunku wagowym 4:1, zbliżonym do tego w jakim występują one na składowiskach odpadów.

## Stanowisko badawcze

Poniżej przedstawiono schemat aparatury badawczej (rys. 5).



Rys. 5. Schemat aparatury: 1 - gaz nośny, 2 - gazomierz, 3 - rotametr, 4 - reaktor, 5- podawanie surowca, 6 - chłodnica, 7 - pompa recyrkulacyjna, 8 - odbieralnik produktów ciekłych, 9 - kolumna absorpcyjna, 10 - kolumna adsorbcyjna, 11 - spalanie gazu, 12 - kompresor powietrza.

Proces prowadzony jest w temperaturze ok. 500°C. Gazem nośnym jest ditlenek węgla, który w warunkach procesu ulega częściowo reakcji Boudouarda, dostarczając dodatkowych ilości tlenku węgla. Jego przepływ utrzymywany jest na możliwie najniższym poziomie, jednak wystarczającym do fluidyzacji złoża katalizatora na pierwszym stopniu. Przepływ ten w praktyce wynosi od 80 do 140 l/h. Surowiec, podawany jest do reaktora na pierwszą (fluidalną) warstwę. Następnie produkty rozkładu w postaci gęstej białej mgły przedostają się przez drugą i trzecią warstwę katalizatora, ulegając kolejnym przemianom, po czym trafiają do chłodnicy, w której wykrapla się większość węglowodorów nasyconych o łańcuchu węglowym powyżej C7 oraz węglowodory aromatyczne. Na tym etapie następuje częściowy zawrót produktów gazowych do reaktora. Pozostałe produkty gazowe przechodzą przez dwie kolumny - absorpcyjną i adsorbcyjną, gdzie wydzielają się niewykroplone wcześniej węglowodory, natomiast produkty gazowe zostają spalane w pochodni.

## Literatura

- [1]. PlasticsEurope, „Fakty o tworzywach sztucznych 2010”
- [2]. A. Błędzki, „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997