

RECYKLING CHEMICZNY TWORZYW SZTUCZNYCH

CHEMICAL RECYCLING OF PLASTICS

Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska

*Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: patrycja.jutrzenka-trzebiatowska@ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Recykling tworzyw sztucznych
2. Recykling chemiczny i surowcowy
 - 2.1. Depolimeryzacja termiczna polimerów winylowych
 - 2.2. Depolimeryzacja chemiczna wybranych polimerów (PET, PU, PA, PC)
 - 2.3. Recykling chemiczny tworzyw duroplastów, elastomerów i mieszanin polimerowych
 - 2.3.1. Recykling chemiczny duroplastów i elastomerów
 - 2.3.2. Recykling mieszanin polimerowych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska jest pracownikiem badawczym Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa w 2014 na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk technicznych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad recyklingiem chemicznym tworzyw sztucznych, zastosowań struktur metaloorganicznych w reakcjach degradacji polimerów, zastępowania surowców petrochemicznych tymi pochodzenia naturalnego bądź z recyklingu oraz identyfikacji mikroplastików. Jest współautorką 16 publikacji opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, a także 3 patentów oraz skryptu akademickiego. Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytecie Kraju Basków (Hiszpania), Instytucie Chemii Makromolekularnej (Czechy). Była wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem w ramach programu SONATINA, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



<https://orcid.org/0000-0002-9247-2624>

ABSTRACT

Plastics are currently used in almost every branch of industry. Their popularity is due to excellent mechanical properties, durability combined with low weight. Global production of plastics in 2020 reached 387 million tons and a great amount of waste from plastics is generated as they are usually non-biodegradable and often are used only once before disposal. Since the 1970s, the problem of plastics pollution started to be noticed, and then the first regulations on their production, limiting and management options were introduced. There are several methods preventing the plastics waste going to landfill. Among the plastics management methods are mechanical recycling, solvent based purification, chemical recycling, energy recovery and biodegradation (Figure 1). Mechanical recycling is the reprocessing of the plastic waste to its original form (polymer) using simple physical operations like grinding, separating, extruding. This option is the most popular for thermoplastics as they are easily reprocessed and the cost operations are low. During solvent based purification the plastics products are purified from different additional compounds like colorants, antioxidants, fillers to obtain original polymer. Biodegradation is available only for some polymers. Energy recovery process releases the energy contained within plastics through combustion and is suitable only for materials which are difficult to recycle.

Nowadays chemical recycling of plastic waste is the most noteworthy polymers recovery technique as it is complementary to mechanical recycling. Chemical recycling can be divided into two main processes: chemical and thermal depolymerization (Figure 2). Thermal depolymerization processes are conducted using heat and in the absence of oxygen, or with limited access to oxygen or other compounds (H_2 , CO_2). It converts plastics into monomers or basic chemical (hydrocarbons, oil, H_2) and is typically used for polyolefins, PMMA, PS. During chemical depolymerization plastics are broken down into oligomers or monomers as a result of a chemical reaction with a low molecular weight agent (H_2O , alcohols, amines, glycols, acids) and usually refers to condensation and addition polymers (PET, PC, PA, PU). Chemical recycling enables for multiple recycling of plastics to its monomers, which can be polymerized to produce the original polymer.

The manuscript presents a literature review on chemical recycling of commonly used plastics such as vinyl polymers, polycondensation polymers, thermosets and polymer blends.

Keywords: chemical recycling, depolymerization, plastic waste, waste management

Słowa kluczowe: recykling chemiczny, depolimeryzacja, odpady z tworzyw sztucznych, zagospodarowanie odpadów

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

| | |
|----------------|---|
| ABS | – Poli(akrylonitryl- <i>co</i> -butadien- <i>co</i> -styren) |
| ABCO | – Azabicyklo[2.2.2]oktan |
| AEEA | – Aminoetyloetanolamina |
| BHET | – Tereftalan bis(2-hydroksyetylu) |
| BHETA | – Bis(2-hydroksyetyleno)tereftalamid |
| BPA | – Bisfenol A |
| BTX | – Benzen, Ksylen, Toluen |
| DBTDL | – Dilaurynian dibutylocyny |
| DEG | – Glikol dietylenowy |
| DMC | – Węglan dimetylu |
| DMT | – Tereftalan dimetylu |
| EG | – Glikol etylenowy |
| HDPE | – Polietylen wysokiej gęstości |
| HMDA | – Heksametylenodiamina |
| HUSY | – Zeolit (ang. <i>Hierarchical H-style ultra-stable Y</i>) |
| HZSM-5 | – Zeolit (ang. <i>Hydrogen zeolite socony mobile-5</i>) |
| ILs | – Ciecze jonowe (ang. <i>ionic liquids</i>) |
| MCM-41 | – Zeolit (ang. <i>Mobile Crystalline Material-41</i>) |
| MDA | – 4,4'-Diaminodifenylometan |
| M _n | – Liczbowo średnia masa cząsteczkowa |
| MOF | – Sieci metaliczno-organiczne (ang. <i>metal-organic frameworks</i>) |
| M _w | – Wagowo średnia masa cząsteczkowa |
| OTS | – Odpady z tworzyw sztucznych |
| PA | – Poliamid |
| PC | – Poliwęglan |
| PCL | – Polikaprolakton |
| PCW | – Poli(chlorek winylu) |
| PE | – Polietylen |
| PET | – Poli(tereftalan etylenu) |
| PHB | – Polihydroksymaślan |
| PLA | – Polilaktyd |
| PLLA | – Poli-L-laktyd |
| PMMA | – Poli(metakrylan metylu) |
| PP | – Polipropylen |
| PS | – Polistyren |
| PTFE | – Poli(tetrafluoroetylen) |
| PU | – Poliuretan |
| SBR | – Kauczuk butadienowo-styrenowy |
| TETA | – Trietylenotetraamina |
| THF | – Tetrahydrofuran |
| TPA | – Kwas tereftalowy (ang. <i>terephthalic acid</i>) |
| TS | – Tworzywa sztuczne |
| ZSM-5 | – Zeolit (ang. <i>Zeolite socony mobile-5</i>) |

WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne (TS) to materiały, które obecnie znajdują zastosowanie w niemal każdej gałęzi przemysłu. Ich popularność wynika z doskonałych właściwości mechanicznych, trwałości, stosunkowo prostych metod przetwarzania połączonych z niską wagą. W ostatnich latach obserwuje się wzrost ilości odpadów z tworzyw sztucznych (OTS), co wynika z rosnącej produkcji materiałów polimerowych. W 2020 r. światowa produkcja TS wyniosła 387 mln ton, zaś w Europie 55 mln ton [1]. Odpady z tworzyw sztucznych, są niebiodegradowalne i często są używane tylko raz przed utylizacją, wymagają zagospodarowania. Niestety dość powszechną praktyką postępowania z OTS jest składowanie ich na wysypiskach. Ilość tworzyw sztucznych, które można poddać recyklingowi w sposób zrównoważony, wzrosła w ostatnich dziesięcioleciach, dzięki ulepszonym technologii identyfikacji i sortowania. Rozmaitość surowców komplikuje proces recyklingu, co zwiększa jego koszt i wpływa na jakość produktu końcowego. Według raportu Plastics Europe z 2021 r., ponad 75% tworzyw sztucznych w Europie jest odzyskiwanych poprzez recykling (34,6%) lub spalanie (42%), a tendencja ta rośnie z roku na rok. W 2005 r. tylko 47% TS zostało poddanych recyklingowi lub spalaniu. Spalanie jest nadal najczęściej stosowaną techniką zagospodarowania OTS, ze względu na złożoność i koszt innych sposobów wtórnego wykorzystania.

Od lat 70-tych, zaczęto zauważać problem zanieczyszczenia środowiska tworzywami sztucznymi. Wtedy też zaczęło wprowadzać pierwsze regulacje prawne oraz restrykcje dotyczące ich produkcji, ograniczania i zagospodarowywania. Jedną z najważniejszych regulacji jest Dyrektywa 2008/98/EC [2], która określa kolejność postępowania z odpadami (w tym TS), od sposobów najbardziej zrównoważonych do najmniej przyjaznych dla środowiska:

1. Zapobieganie – wszystkie środki zapobiegawcze podjęte zanim materiał/substancja stanie się odpadem, by ograniczyć ilość odpadów i ich negatywny wpływ na środowisko;
2. Przygotowanie do ponownego użycia – wszystkie czynności, w wyniku których produkty lub materiały są ponownie wykorzystywane do tego samego celu, w którym zostały one wyprodukowane;
3. Recykling – każda operacja odzysku, w wyniku której produkty lub materiały są ponownie przetwarzane na nowe produkty, materiały lub substancje;
4. Inne rodzaje odzysku – np. odzysk energii;
5. Pozbywanie się śmieci – wszystkie operacje, które nie są odzyskiem.

Takie działania mają na celu sukcesywne wprowadzanie dobrych praktyk do społeczeństwa oraz odpowiednich zakazów, w tym zakaz składowania odpadów na korzyść recyklingu i odzysku energii. Przyczyniają się one do minimalizowania negatywnych skutków składowania lub spalania OTS na środowisko takich jak emisja

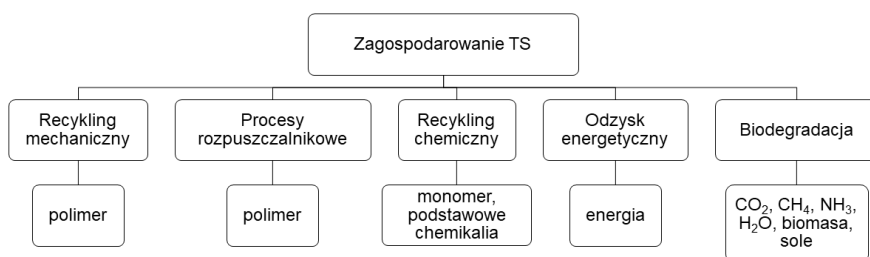
toksycznych gazów lub akumulacja trujących związków chemicznych w ziemi. Co więcej, w celu redukcji OTS rozwijane są następujące rozwiązania:

- uzyskanie monomerów z polimerów i odtworzenie czystych polimerów nadających się do dalszej produkcji (tj. recykling chemiczny);
- ekonomiczne procesy recyklingu, które pozwolą na ponowne użycie tworzyw sztucznych (tj. recykling mechaniczny);
- rozwijanie biodegradowalnych, naturalnie otrzymywanych polimerów w celu zastąpienia syntetycznych polimerów;
- wprowadzenie biochemicznych procesów, które pozwolą na degradację syntetycznych polimerów do krótszych łańcuchów [3, 4].

Wybrane enzymy degradują polimery, również te pochodzenia petrochemicznego, do prostszych jednostek. Następnie mogą być one przejęte przez drobnoustroje, które zakończą proces degradacji. W wyniku procesów biochemicznych powstają monomery, nowa biomasa, ale także dwutlenek węgla [5]. W ramach rozwijania nowych sposobów, należy mieć na uwadze ilości wydzielanych gazów cieplarnianych oraz możliwości zagospodarowania powstających produktów głównych i ubocznych.

1. RECYKLING TWORZYW SZTUCZNYCH

Ze względu na konieczność zagospodarowania odpadów, wielu naukowców prowadzi badania nad różnymi metodami recyklingu. Wśród metod zagospodarowania TS można wyróżnić takie obszary: recykling mechaniczny, procesy rozpuszczalnikowe, recykling chemiczny (oraz surowcowy) i odzysk energii (Rysunek 1). Jako opcję zagospodarowania odpadów można zaliczyć również biodegradację, której może zostać poddana nieliczna grupa OTS.



Rysunek 1. Możliwości zagospodarowania tworzyw sztucznych
Figure 1. Possibilities of managing plastics

Recykling mechaniczny polega na ponownym przetworzeniu tworzywa do jego pierwotnej postaci, za pomocą operacji fizycznych (mielenie, mycie, separowanie, suszenie, regranulacja i mieszanie), niezmiwiających podstawowych cech tworzywa, dzięki czemu otrzymuje się regranulat lub recyklat, nadający się do ponownego wykorzystania przy produkcji nowych pełnowartościowych produktów.

Popularne metody przetwarzania po ponownym upłynięciu to wtrysk, wytłaczanie, prasowanie na gorąco. Recykling mechaniczny będzie zalecany w sytuacji, gdy łączne nakłady energetyczne operacji związanych z odzyskiem tworzywa z odpadu i jego standaryzacją nie przekroczą energochłonności procesu przetwórczego danego tworzywa. Nie będzie zaś odpowiednia w przypadku wystąpienia innych czynników, takich jak zestarzenie chemiczne, zanieczyszczenie niepożądanym materiałem, pigmentem itp. Ta metoda ma zastosowanie głównie do polimerów termoplastycznych jak PP, PE, PET [6, 7]. W przypadku zmieszanych tworzyw sztucznych, recykling mechaniczny prowadzi do otrzymania mieszanin polimerowych (tj. wtedy gdy jest to mieszanina dwóch lub więcej polimerów w ilości >2%). Większość polimerów jest niemieszalnych ze sobą w stanie stopionym, a tak otrzymane mieszaniny często mają odmienną morfologię, co przekłada się na pogorszone parametry mechaniczne w porównaniu z pierwotnymi polimerami. Aby temu przeciwdziałać stosuje się kompatybilizatory, takie jak blokowe lub szczepione kopolimery, polimery zawierające grupy polarne np. PCL lub polimery sfunkcjonalizowane np. szczepiony PP z bezwodnikiem maleinowym [6,8]. Pozostałe odpady materiałowe, które nie są poddawane recyklingowi lub przeszły już wiele procesów recyklingu, są składowane lub spalane.

W trakcie procesów rozpuszczalnikowych tworzywo sztuczne jest rozpuszczane w odpowiednim rozpuszczalniku (lub mieszaninie rozpuszczalników) i dalej poddaje się je kolejnym etapom oczyszczania (filtracja czy ekstrakcja fazowa) w celu oddzielenia polimeru od dodatków, barwników i zanieczyszczeń. Kolejno można je selektywnie krystalizować. Metoda ta jest stosowana tylko w przypadku homogenicznych tworzyw, zwykle PCW, PS i poliolefin. Odzyskiwane polimery, otrzymywane w wyniku tego procesu są niezmiennione i mogą być ponownie użyte do produkcji wyrobów z TS. Jednakże należy mieć na uwadze duży potencjał szkodliwości na środowisko i ekonomiczność tego procesu [1]. Procesy rozpuszczalnikowe wymagają odzysku pozostałego rozpuszczalnika, zawierającego potencjalne dodatki i zanieczyszczenia, co generuje większe nakłady pracy oraz energii.

Recykling surowcowy i chemiczny, w uproszczeniu, to technologie otrzymywania monomerów (czyli frakcji o mniejszej masie cząsteczkowej) lub frakcji petrochemicznych (olej, gaz) z polimerów. Tak otrzymany surowiec może być stosowany do syntezy pełnowartościowych polimerów lub jako dodatek do innych procesów chemicznych.

Odzysk energetyczny odnosi się do spalania odpadów do produkcji energii w formie ciepła lub elektrycznej. Jest to jedna z powszechnie stosowanych i efektywnych metod redukcji objętości materiałów organicznych, ale tylko gdy inne metody przestają być ekonomiczne. Tworzywa sztuczne mają bardzo wysoką kaloryczność. Wartości opałowe dla PE, PP, PCW, PA6, PS, PET i PMMA wynoszą odpowiednio ok. 43-46, 41-46, 14, 37, 40, 22 i 25 MJ/kg [4].

Biodegradacja czyli proces degradacji wywołany działaniem czynników środowiskowych (woda, powietrze, światło) oraz biologicznych, głównie za pomocą enzymów produkowanych przez różnorodne mikroorganizmy (bakterie lub/i grzyby). Biodegradacja ma zastosowanie tylko do wybranych tworzyw sztucznych pochodzenia petrochemicznego oraz otrzymany z naturalnych komponentów (m.in. PLA, PHB, PCL). Podczas degradacji pękają wiązania kowalencyjne polimeru, co powoduje zmiany w ich strukturze i właściwościach m.in. pogorszenie właściwości mechanicznych, kruchość, przezroczystości, odbarwienia. w zależności od warunków rozkład powinien prowadzić do CO₂, H₂O, soli mineralnych, wytworzenia biomasy lub CO₂, CH₄, soli nieorganicznych i biomasy [9].

Recykling mechaniczny daje wiele korzyści, takich jak oszczędzanie zasobów naturalnych i energii potrzebnej do wytworzenia pierwotnego polimeru; zmniejsza ilość odpadów trafiających na wysypiska; redukuje emisje gazów cieplarnianych, w porównaniu z produkcją nowych polimerów oraz pozwala na stosowanie istniejących technologii do przetwarzania tworzyw sztucznych. Jednakże, ze względu na różnorodność TS, nie jest to wystarczające rozwiązanie. Jakość zebranych TS jest niespójna i prowadzi do tzw. *down-cyclingu* tj. wytwarzania produktów o niższej wartości. Każdy cykl procesu recyklingu skraca długość łańcuchów polimerowych, co skutkuje obniżeniem jakości. Dodatkowo należy mieć na uwadze wyzwania związane są z barwnikami, dodatkami i wypełniaczami stosowanymi podczas produkcji TS, zanieczyszczeniem spowodowanym użytkowaniem przez konsumentów oraz stratami wydajności podczas procesu recyklingu [6].

W związku z różnorodnością TS i trudnościami w recyklingu konwencjonalnym, naukowcy opracowują nowe metody, aby zmniejszyć wpływ OTS na środowisko oraz znaleźć nowe, bardziej wydajne sposoby rozkładu tych materiałów. Recykling chemiczny, pozwalający na odzysk monomerów lub bazowych chemikaliów, wydaje się być rozwiązaniem na te problemy.

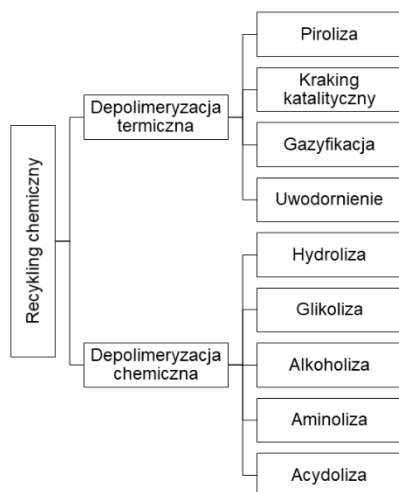
2. RECYKLING CHEMICZNY I SUROWCOWY

Wraz z rosnącą świadomością dotyczącą środowiskowego obciążenia tworzywami sztucznymi i początkami recyklingu, rozwijane były również metody recyklingu chemicznego. Pierwsze patenty dotyczące recyklingu chemicznego poliuretanów czy degradacji termicznej poliolefin mają swój początek w latach 60 i 70-tych XX wieku [10-14]. Więcej badań w tym temacie rozpoczęto w połowie lat 90-tych, a w ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie recyklingiem chemicznym w Europie. Obecnie nad rozwojem tych nowych technologii pracują różne podmioty, w tym start-upy, uniwersytety i firmy (BASF, Ioniqa, Gr3n, H&S Anlagentechnik). Obecnie w Europie, tylko Niemcy oraz Włochy wykorzystują

recykling chemiczny do przetwarzania odpadów opakowaniowych [1]. W związku z przewidywanym wzrostem zapotrzebowania na TS pochodzące z recyklingu w nadchodzących latach, recykling chemiczny może być w przyszłości odpowiednią opcją dla strumieni odpadów pokonsumpcyjnych. Szczególnie, że recykling mechaniczny często ma trudności z osiągnięciem wymaganych właściwości.

Recykling chemiczny prowadzi do przekształcania polimerów w ich wyjściowe monomery lub związki petrochemiczne takie jak składniki olejowo-węglowodorowe lub gazowe. Może też prowadzić do częściowej degradacji polimerów do oligomerów i innych drugorzędnych wartościowych materiałów. Odzyskane monomery można poddać repolimeryzacji w celu regeneracji oryginalnego polimeru lub zastosować w syntezie nowych materiałów [15]. Proces regeneracji może obejmować różne etapy oczyszczania monomeru, takie jak filtracja, destylacja, krystalizacja i inne dodatkowe reakcje chemiczne [16].

Recykling chemiczny można podzielić na dwie główne grupy procesów: depolimeryzację chemiczną i termiczną (rysunek 2). Depolimeryzacja chemiczna to proces, w którym tworzywo sztuczne jest rozkładane na oligomery lub monomery w wyniku reakcji chemicznej z małowcząsteczkowym reagentem (H_2O , alkohole, aminy, glikole, kwasy) i odnosi się zwykle do polimerów kondensacyjnych (PET, PC, PA) oraz addycyjnych (poliuretany, PU) [4]. Do tych metod można zaliczyć: alkoholizę, hydrolizę, aminolizę, glikolizę i inne pokrewne metody. Nazwa metody jest tożsama ze stosowanym reagentem. Technika ta umożliwia wielokrotny recykling TS, ponieważ nowe polimery mogą być produkowane po każdej depolimeryzacji.



Rysunek 2. Podział metod recyklingu chemicznego
Figure 2. Classification of chemical recycling methods

Depolimeryzacja termiczna to proces, w którym OTS są podgrzewane do wysokich temperatur, albo przy braku tlenu, albo przy ograniczonym dostępie tlenu lub innych związków (H_2 , CO_2). Zazwyczaj jest stosowana w przypadku poliolefin, PMMA lub PS. Otrzymany surowiec można wykorzystać zarówno do syntezy chemikaliów, jak i produkcji paliw (przy czym w Unii Europejskiej takie działanie nie jest to uznawane za recykling). Depolimeryzacja termiczna obejmuje procesy, takie jak piroliza, zgazowanie, kraking katalityczny i uwodornienie [17].

W tej pracy zostaną omówione metody recyklingu chemicznego i podejścia w odniesieniu do najbardziej popularnych TS podzielonych na polimery winylowe (takie jak: PE, PP, PS, PMMA, PCW) oraz polimery kondensacyjne i addycyjne (PET, PA, PC i PU), a także tworzyw, których recykling jest znacznie mniej popularny tj. duroplastów, elastomerów oraz mieszanin polimerowych.

2.1. DEPOLIMERYZACJA TERMICZNA POLIMERÓW WINYLOWYCH

Polimery winylowe to grupa polimerów, otrzymana w wyniku polimeryzacji monomerów zawierających podwójne wiązania $C=C$, których łańcuch główny składa się z atomów węgla powiązanych pojedynczymi wiązaniami kowalencyjnymi oraz podstawników łańcucha głównego, gdzie $R = -H, -CH_3, -F, -Cl, -COOCH_3$. Do najpopularniejszych polimerów winylowych należą poliolefiny (PE, PP) oraz PS, PCW i PMMA. Są największą grupą TS, a zapotrzebowanie na te polimery to ponad 70% wszystkich TS [1].

Depolimeryzacja termiczna to proces degradacji termicznej OTS prowadzący do uzyskania surowców wykorzystywanych do produkcji nowych polimerów, czyli bezpośrednio monomerów lub produktów przypominających ropę naftową, które można poddać krakingowi w celu wytworzenia monomerów [4].

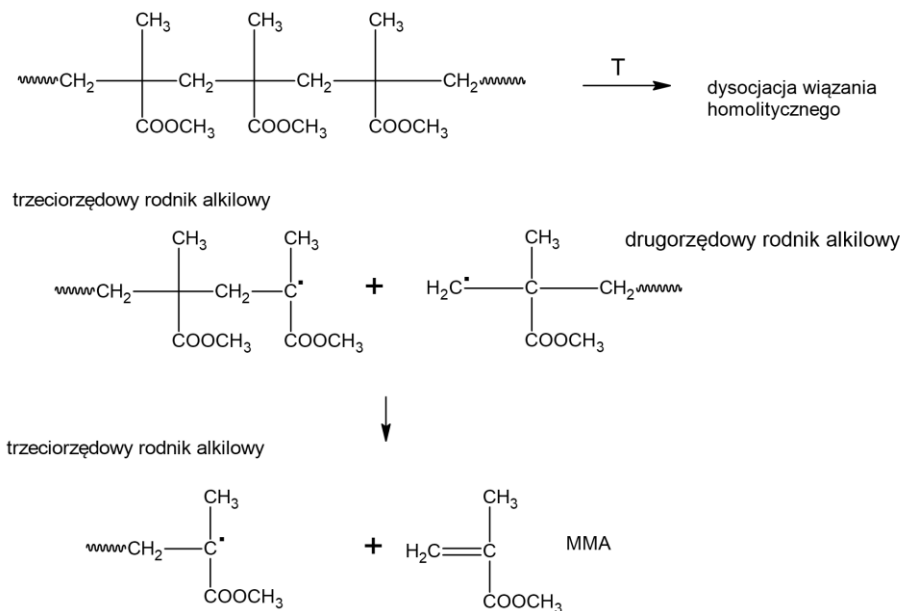
Podczas pirolizy (lub kraking termiczny) wiązania chemiczne polimeru ulegają zerwaniu pod wpływem energii cieplnej. Tworzywo jest zwykle ogrzewane do temperatury 300-700°C w atmosferze obojętnej (tj. azotu) aż do powstania trwałych gazów, cieczy i wosków. Powstałe małowczątkowe produkty pirolizy zwykle są to węglowodory od C_1 do C_{50} , w tym gazy popirolityczne (m.in.: $H_2, CH_4, C_2H_6, CO, CO_2, H_2S, HCl$), produkty ciekłe (olej popirolityczny, smoła, woda) i produkty stałe (koks i składniki nieorganiczne). W przypadku pirolizy poliolefin uzyskuje się zwykle niewielką ilość monomeru (etylenu lub propylenu), a dużą ilość produktów woskowatych, tj. węglodorów alifatycznych, które wymagają dalszej rafinacji. Produkty w zakresie C_{20} do C_{50} są krakowane w fazie gazowej w celu uzyskania węglodorów, takich jak etan lub propen, które są niestabilne w wysokich temperaturach i reagują tworząc związki aromatyczne (np. benzen) [18, 19]. Olej popirolityczny można uszlachetnić do surowca za pomocą krakingu parowego lub zastosować bezpośrednio do produkcji gazu syntezowego poprzez częściowe utlenianie. Otrzymane produkty rozkładu można przeznaczyć do innych zastosowań

np. użycie lekkiego oleju popirolitycznego jako rozpuszczalnika do asfaltu [20]. Proces pirolizy TS prowadzi się w reaktorach fluidalnych lub piecach obrotowych. Metoda ta jest odpowiednia zarówno dla poliolefin, polimerów winylowych oraz akrylowych, przy czym przypadku PCW powstaje znaczna ilość HCl, co może prowadzić do korozji reaktora i wobec tego potrzebna jest obróbka wstępna odpadów w celu usunięcia chloru, dlatego ta metoda nie jest dedykowana do PCW [21]. Prowadzone są badania mające na celu uzyskania frakcji bardziej wzbogaconych monomerem np. zastosowanie zimnej plazmy podczas pirolizy pozwoliło na uzyskanie nawet do 22-25% wag. etylenu z odpadów HDPE, do 55 razy więcej niż w przypadku konwencjonalnej pirolizy HDPE [22].

Termiczna piroliza poliolefin zachodzi przez losowy mechanizm rozszczepiania i rekombinacji łańcucha, który przebiega poprzez rodnikowe reakcje łańcuchowe:

- etap inicjacji – TS pękają, tworząc cząsteczki alkenu i rodniki alkanu, kolejno przypadkowe pękanie w dowolnym punkcie, dodanie alkenów do rodników;
- etap propagacji – propagacja rodników i wzrost łańcucha węglowego;
- etap terminacji – dysproporcjonowanie wolnych rodników i rekombinacja dwóch wolnych rodników, które mogą również wytwarzać długołańcuchowe węglowodórów [23].

W przypadku polimerów winylowych depolimeryzacja termiczna następuje w wyniku osłabienia wiązania między atomami węgla w łańcuchu głównym zawierającym podstawniki R_1 i R_2 przy jednym atomie węgla ($-CH_3$, $-COOCH_3$, $-Ph$, $-F$), powstają makrorodniki. Kolejno następuje wydzielenie cząsteczki monomeru i proces się powtarza, aż do całkowitej depolimeryzacji polimeru. Przykładowy schemat pirolizy PMMA przedstawiono na rysunku 3. Wydajność depolimeryzacji dla PMMA i PTFE może wynosić nawet $\sim 100\%$, dla poli(metakrylonitrylu) $\sim 85-90\%$, a dla PS $\sim 40-70\%$ [24, 25].



Rysunek 3. Depolimeryzacji termicznej PMMA
 Figure 3. Thermal depolymerization reaction of PMMA

Dodanie katalizatora do procesu pirolizy pozwala zaoszczędzić energię i obniżyć koszty produkcji. Po dodaniu katalizatora, temperaturę procesu (kraking katalityczny) można obniżyć nawet do 300-350°C, w porównaniu do pirolizy (około >450°C). W wyniku krakingu katalitycznego, przy zastosowaniu katalizatorów kwasowych, takich jak mikroporowate (*Hydrogen zeolite socony mobile-5*, HZSM-5; *Hierarchical H-style ultra-stable Y*, HUSY) i mezoporowate zeolity, katalizatory zasadowe (tlenki i węglany metali np. MgCO₃, BaCO₃), glinokrzemianów (montmorylonity), ZnCl₂-aktywowany węgiel siarczanowy wodorotlenek cyrkonu, otrzymuje się produkty gazowe, ciekłe oraz woski [22]. Katalizatory przyspieszają reakcję i pozostają niezmienione w trakcie procesu. Zalety pirolizy katalitycznej nad pirolizą termiczną obejmują: obniżoną temperaturę reakcji (niższy wkład energetyczny); zwiększoną szybkość reakcji, która poprawia wydajność procesu; zawężony rozkład masy cząsteczkowej M_w ze zwiększonym udziałem lekkich węglowodorów oraz promowanie tworzenia związków aromatycznych i izoparafiny [23]. Zastosowanie katalizatora *Zeolite socony mobile-5* (ZSM-5) pozwoliło zmniejszyć ilość produktów olejowych/woskowych z zakresu 81-97% do 44-51% wag., przy wzroście uzysku frakcji gazowej [26].

W krakingu katalitycznym OTS można osiągnąć nawet 100% konwersję. Dużą trudnością jest to, że składniki chlorkowe i azotowe obecne w strumieniu nieprzetworzonych odpadów mają tendencję do dezaktywacji katalizatora,

a materiały organiczne mają tendencję do blokowania porów katalizatora. Dlatego często wymagane jest wstępne przetwarzanie odpadów. Kolejną wadą tego procesu jest ograniczenie tylko do czystych polimerów, głównie do poliolefin i PS [27]. Gałko i inni zbadali możliwość otrzymania produktów BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen) w wyniku katalizowanej pirolizy następujących polimerów: PE, ABS, PET, SBR. Modyfikowany katalizator ZSM-5 jonami niklu pozwolił na otrzymanie największej frakcji węglowodorów aromatycznych, odpowiednio dla PP i PET otrzymano 5,6 i 19,9% benzenu, 7 i 10,8% toluenu, 5,7 i 10,6% etylobenzenu oraz 1,2 i 1,4% ksylenu [28].

Zgazowanie to proces, w którym materiały na bazie węgla reagują z powietrzem, parą wodną, CO₂ lub tlenem tworząc prostsze cząsteczki. Temperatura tego procesu wynosi 700-1000°C, przy podwyższonym ciśnieniu ok. 20–80 bar. Powoduje to częściowe utlenienie tworzyw zawierających węgiel, generując przede wszystkim CO, H₂ (tj. gaz syntezowy), a także CO₂, metan oraz w niewielkiej ilości węglowodory. Wydajność tej metody sięga nawet do 98-99%. Zachodzą tu między innymi reakcje: spalania, rozkładu pary wodnej, redukcji CO₂. Gaz ze zgazowania może wykorzystywany jako surowiec chemiczny, np. powstający H₂ może zostać użyty do wytwarzania amoniaku, metanolu, formaldehydu, poliestrów i innych chemikaliów, a CO – do produkcji izocyjanianu. Ponadto może być wykorzystany do produkcji olefin na bazie metanolu i BTX (benzen, toluen, ksylen). Podczas zgazowania powstaje duża ilość zwęgliny (węgiel pierwiastkowy i nieorganiczne składniki jak napełniacze, zanieczyszczenia), która powinna zostać spalona. Metoda ta jest często stosowana w przypadku mieszanych OTS [29, 30].

Uwodornienie to proces, podczas którego OTS są poddawane działaniu ciepła, wysokiego ciśnienia, a na drodze reakcji chemicznej dodawany jest wodór (H₂). W wyniku tej reakcji następuje degradacja materiału z powstaniem frakcji ciekłych oraz gazowych. Proces ten często uznaje się za etap pośredni między pirolizą i zgazowaniem [31].

Bardzo skutecznym sposobem recyklingu czystych polimerów w celu uzyskania wartościowych produktów jest kraking katalityczny, jednak proces ten nie jest odpowiedni dla mieszanych OTS. Piroliza wydaje się być najlepszym sposobem na uzyskanie wysokiej wydajności monomeru w przypadku PMMA, PTFE lub PS, zaś zgazowanie jest skuteczne w przypadku czystych lub mieszanych OTS.

W tabeli 1 przedstawiono porównanie procesów depolimeryzacji termicznej.

Tabela 1. Porównanie metod depolimeryzacji termicznej. Opracowano na podstawie [4, 23, 27]
 Table 1. Comparison of thermal depolymerization methods. Prepared on the basis of [4, 23, 27]

| Recykling surowcowy | Piroliza | Kraking katalityczny | Zgazowanie | Uwodornienie |
|--|---|---|--|---|
| Zalety | Prosty i elastyczny proces; redukcja toksycznych gazów; | Niższa temperatura i krótszy czas reakcji w porównaniu do pirolizy; wąski rozkład M_w produktu; możliwa 100% konwersja TS | Duża skala; usuwanie smoły przez reforming katalityczny w celu uzyskania syngazu bez smoły | Niska temperatura; wysokiej jakości produkt; podwyższona zawartość izoparafin i aromatów |
| Wady | Wysoki pobór energii; wysoka temperatura; niska tolerancja dla PCW; słaba selektywność przy szerokim rozkładzie M_w | Wrażliwy na zanieczyszczenie surowca; składniki chlorkowe i azotowe w odpadach mogą dezaktywować katalizator; często wymaga wstępnej obróbki TS | Wysoki wkład energetyczny; tworzenie smoły, stabilność katalizatora, zgazowanie czystym tlenem wymaga separacji tlenu od powietrza | Wysoki koszt H_2 i katalizatorów z metali szlachetnych; wysokie ciśnienie; możliwa nadhydroliza |
| Typ odpadu | Mieszanina TS lub jeden typ odpadu | PE, PP, PS | Mieszanina OTS | Poliolefiny, PS, PCW, mieszanina OTS |
| Produkty | Olej, gaz i wosk popirolityczny; węglowodory C_1 - C_{50} ; monomery w przypadku PS, PMMA, PTFE | Olej i gaz popirolityczny; węglowodory C_3 - C_4 , C_4 - C_5 ; izoparafiny, aromaty | Syngaz (CO , H_2), CO_2 , metan | Nasycone węglowodory, aromaty |
| Warunki: Temperatura (T), ciśnienie (p), katalizator (kat.) | T: 300-700°C; atmosfera obojętna; kat: brak | T: 300-500°C; kat.: biowęgiel, zeolity (MCM-41, HUSY, HZSM-5), aktywowany $ZnCl_2$ | T: 400-800°C; p: 3-7 MPa; dodatek pary wodnej, O_2 , CO_2 ; kat.: węgiel aktywny, dolomit, katalizatory Ni | T: <350°C; p: 3-10 MPa; dodatek H_2 ; kat.: Ni/ZSM-5, Ni/MCM-41, Pd/ZSM-5, Pt/SrTiO ₃ |
| Instalacje | Regenyx (USA) prowadzi recykling PS do sytrenu; produkcja 10 ton/dzień [32] | Encina (USA) produkuje BTX i propylen. Produkcja nawet 90 000 ton/rok chemikaliów [33] | Enerkem (Kanada) produkcja 100 000 ton/rok syngazu, metanolu, etanolu, z odpadów [34] | Pilotowa skala |

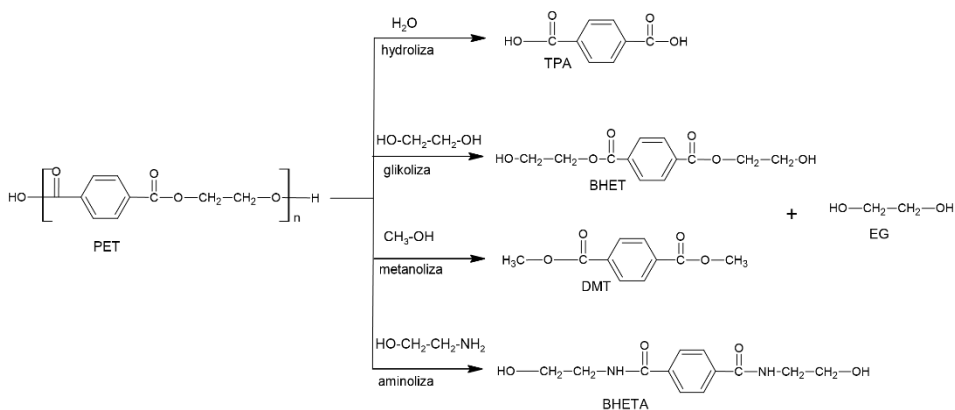
2.2. DEPOLIMERYZACJA CHEMICZNA WYBRANYCH POLIMERÓW (PET, PU, PA, PC)

Procesy depolimeryzacji chemicznej zwanej również solwolizą (lub chemolizą), w przeciwieństwie do depolimeryzacji termicznej tj. wysokotemperaturowych procesów, przebiegają w łagodniejszych warunkach

temperaturowych (<200°C). Depolimeryzacja z wykorzystaniem czynnika (reagenta) rozkładającego polimer, zwykle w połączeniu z katalizatorem, może być zastosowana tylko do polimerów polikondensacyjnych i PU, a rozszczepienie łańcucha daje ich wyjściowe monomery lub oligomery, które zaś można ponownie przetworzyć na nowe polimery.

Polimery kondensacyjne to polimery otrzymane wskutek stopniowej polimeryzacji monomerów zawierających grupy funkcyjne oraz w wyniku, której powstaje małowcząsteczkowy produkt uboczny. Tą metodą zwykle otrzymywane są poliestry, poliamidy, poliwęglany i żywice. PU zaś to polimery otrzymywane poprzez poliaddycję polioli i izocyjanianów. Europejskie zapotrzebowanie na te tworzywa wynosi ok. 20%, z czego zapotrzebowanie na PET i PU wyniosło po 7,9% w 2021 r. [1]. Obie grupy polimerów zawierają w łańcuchu głównym heteroatomy i grupy funkcyjne, co sprawia, że są dość podatne na reakcje recyklingu chemicznego. W tym rozdziale zostaną omówione poliestry termoplastyczne takie jak PET, PA i PC oraz poliuretany.

Jako reagenty solwolityczne można stosować różne, zwykle małowcząsteczkowe związki, takie jak woda (wtedy proces nazywany jest hydrolizą), glikol (glioliza), aminy (aminoliza), alkohole (alkoholiza, a w przypadku metanolu – metanoliza), kwasy (acydoliza) i inne [4, 35]. Na ogół rozkład polimerów za pomocą związków chemicznych jest reakcją transestryfikacji między grupą estrową bądź uretanową, a grupą funkcyjną reagenta (np. -OH, -NH₂, -COOH). w reakcji tej następuje rozpad wiązań chemicznych pomiędzy atomem węgla w łańcuchu głównym z heteroatomem, w wyniku czego powstają półprodukty, a docelowo monomery. Rysunek 4 przedstawia depolimeryzację chemiczną PETu za pomocą różnych małowcząsteczkowych substancji oraz powstałe produkty.



Rysunek 4. Przykładowe reakcje depolimeryzacji PETu przy użyciu różnych reagentów solwolitycznych
Figure 4. Examples of PET depolymerization reactions using various solvolytic agents

Naukowcy opracowują nowe metody w celu zmniejszenia wpływu OTS na środowisko i znalezienia nowych, wydajniejszych sposobów rozkładu tych materiałów [36]. Prowadzone badania skupiają się na wykorzystaniu odpadowych substratów [15] lub surowców naturalnych [37] jako reagenta w procesie rozkładu polimerów. Innym pojawiającym się trendem jest stosowanie cieczy jonowych (ILs), tzw. zielonych katalizatorów, które łatwo oddzielają się od produktu [38, 39]. Nowymi badanymi katalizatorami są nanokatalizatory, takie jak nanoglinki [40], zeolity [41] bądź MOFy [42]. Katalizatory są używane do aktywacji karbonylowych grup funkcyjnych polimeru, ułatwiając atak nukleofilowy małowcząsteczkowemu reagentowi (EG, metanol).

W normalnych warunkach przetwarzania i użytkowania, większość polimerów jest odporna na hydrolizę. W związku z tym do hydrolitycznej depolimeryzacji wymagana jest wysoka temperatura 250-340°C i wysokie ciśnienie (1-5 MPa), często w połączeniu z agresywnymi warunkami pH (mocno zasadowe przy zastosowaniu wodorotlenków Na i K lub kwaśne przy użyciu HCl, H₂SO₄, HNO₃). Hydroliza PC przebiega często z użyciem ko-rozpuszczalnika np. THF czy toluenu oraz przy zastosowaniu np. mikrofal lub warunków nadkrytycznych. Pozwala to na wysoką konwersję w krótkim czasie. Również hydroliza poliamidów przebiega w warunkach nadkrytycznych [43]. Stosowanie właśnie takich agresywnych warunków wynika z niskiej nukleofilowości wody, co sprawia, że proces ten jest dość powolny w porównaniu z innymi reakcjami (np. glikolizą). W przypadku hydrolizy otrzymywane są monomery lub sole monomerów wyjściowych, takie jak kwas tereftalowy (TPA) lub sól kwasu terftalowego (Na₂TPA), glikol etylenowy (EG), polioliol, aminy i inne hydroksyzwiązki, BPA i fenol, kaprolaktam i kwas aminokapronowy odpowiednio dla PET, PU, PC i PA.

Glikoliza jest popularną reakcją depolimeryzacji polimerów, a konwersja odpadów do surowych monomerów jest stosunkowo wysoka. Metoda ta prowadzi do uzyskania produktów, takich jak diole, diaminy, dikwasy czy oligomerole. Reagentami glikolizy mogą być związkami alifatycznymi lub oligomerolami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe. Najczęściej stosowane są glikole: etylenowy (C=2), propylenowy (C=3), butylenowy (C=4), dietylenowy (C=4). Rodzaj użytego glikolu wpływa na czas i temperaturę glikolizy, zaś w celu zwiększenia szybkości przebiegu stosuje się katalizatory w postaci soli i wodorotlenków metali, związków metaloorganicznych lub amin. Reakcje glikolizy zazwyczaj prowadzi się w nadmiarze ilości glikolu w stosunku do polimeru. W literaturze bardzo dobrze opisano glikolizę odpadów PET i PU. Glikoliza PET to transestryfikacja między grupami estrowymi PET i diolem (głównie EG) w celu uzyskania monomeru, tereftalanu bis(2-hydroksyetylu)(BHET) [44] (rysunek 4). W przypadku glikolizy PU rozkład prowadzi się przez rozrywanie wiązań uretanowych i mocznikowych, a także grup allofanianowych i biuretowych.

kompozycji PET, ale także PU, PC (w warunkach nadkrytycznych) [4]. w przypadku PU produktami aminolizy są aromatyczne związki, polioliol, różnej rzędowości aminy [47]. Bis(2-hydroksyloetylo)tereftalamid (BHETA) jest głównym produktem przy stosowaniu etanoloaminy w aminolizie PETu (rysunek 4). BHETA ma potencjał aplikacyjny w produkcji nowoczesnych PU, nienasyconych żywic poliestrowych, syntezy bisoksazoliny oraz niejonowych surfaktantów polimerowych.

W tabeli 2 zestawiono wybrane procesy solwolizy PET, PU, PC i PA. Najbardziej odpowiednim procesem rozkładu PU i PET jest glikoliza, ponieważ reakcja pozwala na wysokie wydajności i nie wymaga trudnych warunków reakcji takich jak hydroliza. Skutecznym sposobem rozkładu PC jest metanoliza.

Tabela 2. Krótki przegląd metod recyklingu chemicznego PET, PU, PC, PA
Table 2. Short overview of chemical recycling methods of: PET, PU, PC, PA

| Polimer | Reagent/ Katalizator | Warunki | Produkt | Wydajność | Lit. |
|---------|--|---|--|-----------|------|
| PET | Woda/ NaOH (5-15% wag.) | T: 50-80°C | Na ₂ TPA, EG | Do 95% | [53] |
| PET | EG/ Octan cynku, ABCO | T: 180°C | BHET, EG | 96% | [54] |
| PET | AEEA/ Octan cynku | PET/AEEA= 1/2 ; 1/3; 1/4 T: 180°C Azot | Oligomer PET | 53% | [49] |
| PU | DEG/ Oktanian cyny (1,3% wag.) | DEG/PU= 1,5/1; T: 190°C | Poliol polieterowy | 70% | [55] |
| PU/PIR | EG/ DBDTL | PU/gliceryna=3/1 T: 220°C | Oligomer, polioliol, karbaminiany | 70% | [15] |
| PU | Dietylenotriamina/ NaOH | T: 180°C Azot | MDA, oligomery uretanowe | - | [56] |
| PC | Metanol, THF/ NaOH | T: 30°C; Ultradźwięki | DMC, BPA | Do 100% | [57] |
| PC | N-heksyloamina, Anizol /- | T: 75-85°C, Azot | karbaminiany, BPA | 50% | [43] |
| PA 6.6 | TETA, EG/ Wodorofosforan diamonu (2% wag.) | PA/EG/TETA= 1/1/1; 1/2/2 T: 190°C, p:atm. | związki z grupami OH i NH o masie cząsteczkowej (90–250 g/mol) | - | [47] |
| PA 6 | Woda/ HCl | HCl/amid=1,25/1 ; 2,5/1 T: 200°C Mikrofała | HMDA, kwas adypinowy | 88-90% | [58] |

Część z omówionych procesów jest adaptowana przez firmy i dalej rozwijana w celu uzyskiwania wysokich wydajności przy jednoczesnym niskim zużyciu reagentów i energii oraz by uzyskać jak najczystszy wyjściowy monomer, nadający się do sprzedaży. Najbardziej popularnym tworzywem poddawany depolimeryzacji chemicznej jest PET oraz PU.

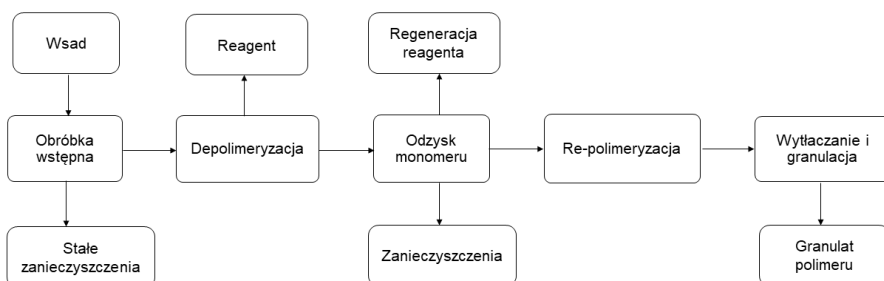
W tabeli 3 zestawiono przegląd instalacji pilotowych i przemysłowych recyklingu chemicznego. Głównymi przyczynami ograniczonej ilości zakładów operacyjnych są: obecność zanieczyszczeń w zbieranych odpadach (papier, klej); wysokie koszty procesu; brak stałej jakości i ilości surowca (np. różnorodność substratów do produkcji PU). Jednakże, sytuacja ta powinna ulec zmianie ze względu na coraz częstsze wymogi stosowania produktów z recyklingu w celu wpassowania się do założeń gospodarki o obiegu zamkniętym.

Tabela 3. Przegląd instalacji pilotowych i przemysłowych recyklingu chemicznego PET, PU, PA
Table 3. Overview of pilot and industrial installations for chemical recycling of PET, PU, PA

| Firma, kraj | Typ odpadu | Technologia | Monomer | Zdolność przetwarzania | Lit. |
|-------------------------------|---|--|-----------------------------|---------------------------|------|
| Gr3n, Szwajcaria | Butelki, tkaniny, włókna PET | Zasadowa hydroliza przy użyciu mikrofal | TPA | 60 kg/ h | [59] |
| Ioniqa Technologies, Holandia | Butelki, opakowania, włókna PET | Glikoliza przy użyciu ILs i magnetycznych katalizatorów | BHET | 10 000 ton/ rok | [60] |
| PerPETual, Wielka Brytania | Butelki PET | Glikoliza | Oligomery o niskiej M_n | 2 mln butelek/ dzień | [61] |
| Carbios, Francja | Butelki, opakowania, włókna, tkaniny PET | Hydroliza enzymatyczna za pomocą <i>PET-depolymerase</i> | TPA | - | [62] |
| Garbo, Włochy | Butelki, opakowania, włókna, tkaniny PET | Glikoliza | BHET | 1000 ton/ rok | [63] |
| Rampf, Niemcy | PU, PET, PA, PHB | Glikoliza, aminoliza, acydoliza | poliol RECYPOL® | - | [64] |
| Repsol, Hiszpania | Elastyczne pianki PU materacowe | Na bazie RAMF Eco Solutions | Poliol | 2000 ton metrycznych/ rok | [65] |
| H&S Anlagentechnik, Niemcy | Elastyczne i sztywne pianki PU | Acydoliza (mieszanina polioliu i kwasów karboksylowych) | poliol | - | [66] |
| Covestro, Niemcy | Elastyczna pianka PU ze zużytych materacy | Depolimeryzacja | Poliol, izocyjanian | - | [67] |
| Aquafil, Włochy | Włókna PA 6 z dywanów | Depolimeryzacja | Kaprolaktam, włókna Econyl® | 15 000 ton/ rok | [68] |

Typowy proces depolimeryzacji chemicznej powinien składać się z następujących etapów (Rysunek 7):

1. Obróbka wstępna w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń i materiału organicznego;
2. Depolimeryzacja w celu zerwania wiązań polimerowych i wytworzenia monomerów, zazwyczaj przy użyciu środka (np. katalizatora, reagenta) promującego reakcję;
3. Odzyskiwanie monomerów, w celu oddzielenia monomerów od wszelkich nieprzereagowanych i obojętnych materiałów. Ewentualna regeneracja reagenta;
4. Repolimeryzacja w celu otrzymania polimeru z odzyskanych monomerów;
5. Ekstruzja i granulacja w celu stworzenia nowych produktów polimerowych.



Rysunek 7. Schemat etapów depolimeryzacji chemicznej
Figure 7. Scheme of chemical depolymerization steps

2.3. RECYKLING CHEMICZNY DUROPLASTÓW, ELASTOMERÓW i MIESZANIN POLIMEROWYCH

Większość prac badawczych dotyczy rozwijania metod recyklingu chemicznego polimerów (winyłowych, kondensacyjnych) omówionych w poprzednich punktach. Jest to związane przede wszystkim z ich popularnością, czyli również ilością wytwarzanych odpadów z nich, ale też relatywnie łatwymi metodami ich depolimeryzacji. Jednakże tworzywa sztuczne to nie tylko czyste polimery termoplastyczne, ale także gumy, tworzywa termoutwardzalne i mieszaniny polimerowe. Bardzo często nie zostają one uwzględniane ze względu na trudność ich utylizacji. Popularnym sposobem ich zagospodarowania jest ich rozdrobnienie i użycie jako napełniacza, bądź kompozytów mieszanych z drewnem.

2.3.1. Recykling chemiczny duroplastów i elastomerów

Materiały polimerowe, takie jak żywice i pianki poliuretanowe, są klasyfikowane jako materiały termoutwardzalne i wraz z syntetyczną gumą

stanowią około 20% wytwarzanych materiałów polimerowych. Ich trójwymiarowa usieciowana struktura jest preferowana w zastosowaniach wymagających wysokiej odporności na obciążenia, ciepło lub degradację. Jednak ta cecha utrudnia ich recykling w prostych cyklach ogrzewania [69]. Możliwości recyklingu chemicznego PU zostały omówione we wcześniejszym punkcie.

Najbardziej popularne żywice to nienasycone żywice poliestrowe, epoksydowe, winyloestrowe oraz metakrylowe. Zazwyczaj są stosowane jako powłoki, materiały kompozytowe wzmocnione włóknem, obudowy, profile lub laminaty, często do zastosowań w przemyśle konstrukcyjnym. Recykling chemiczny żywicy zwykle opiera się na reakcjach solwolizy, przy zastosowaniu np. cieczy jonowych, podwyższonych temperatur, a także może odbywać się za pomocą reakcji gazyfikacji lub uwodornienia. Zastosowanie metanolu w warunkach nadkrytycznych, w temperaturze powyżej 350-420°C, umożliwiło konwersję żywicy fenolowej do 94%, a produkty rozkładu to fenol oraz jego metylowane pochodne [70]. Omawiana wcześniej, hydroliza z użyciem katalizatorów zasadowych (NaOH lub KOH) pozwala na dekompozycję poliestrowej żywicy wzmocnionej włóknami i odzyskanie kopolimeru styren-kwas fumarowy, z wydajnością nawet do 99% [71]. W innej pracy zastosowano wodę w stanie nadkrytycznym do gazyfikacji żywicy mocznikowo-formaldehydowych. W temperaturze 700°C możliwe było uzyskanie nawet 70% frakcji wodorowej w produkcie [72].

Prawie 70% kauczuków naturalnych i syntetycznych wykorzystuje się do produkcji opon. Według raportu Światowej Rady Biznesu na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju (World Business Council for Sustainable Development) z 2018 r., 31% z ponad 25 milionów ton zużytych opon jest składowana, zaś reszta jest odzyskiwana [73]. Aby poprawić właściwości gumy, dodawana jest siarka w wysokich temperaturach, co pozwala na utworzenie się wiązań między siarką, a nienasyconymi łańcuchami polimerowymi gumy. Jest to wulkanizacja. Główne metody zagospodarowania gumy to procesy: termo-mechaniczne (zastosowanie wysokiej temperatury ok. 200°C oraz sił ścinających); mechano-chemiczne (siły ścinające, podwyższona temperatura oraz substancje chemiczne jak olej, chlorek cynku, mielenie); mikrofalowe (rozbijanie wiązań przy określonej częstotliwości i poziomie energii) i ultrasoniczne (wytworzenie naprężeń rozciągających i ścisających). Wymienione metody opierają się na wstępnym przetworzeniu gumy, tak by dostarczyć wystarczającą ilość energii do rozerwania wiązań węgiel-siarka i siarka-siarka [74, 75].

Przemysłowo najczęściej stosowane są procesy termo-mechaniczne i mechano-chemiczne do odzyskiwania gum. Do regeneracji gumy stosuje się różne związki organiczne i nieorganiczne (związki siarczkowe, merkaptany). Stosowanie disiarczków i merkaptanów w warunkach podwyższonej temperatury pozwala na powstanie rodnikowych form, które będą dalej prowadzić do dewulkanizacji gum

[74]. Piroliza gum może być uznawana za proces recyklingu chemicznego ze względu na rozkład chemiczny do podstawowych związków. Głównymi produktami pirolizy opon w 700°C są: gaz (20%, głównie metan, etan, propen), olej (36%) bogaty w związki aromatyczne (BTX) i sadza (30%). Odzyskano też ok. 2-4% wag. izobutenu, a zawartość izoprenu osiągnęła 22% wag. w wyniku pirolizy kauczuku naturalnego [76]. W celu odzysku kauczuku, stosowane są również rozpuszczalniki (alkohole, ketony), ciecze nadkrytyczne (woda, etanol, toluen) bądź ciecze jonowe (sole fosfoniowe, imidazolowe). Etanol w stanie nadkrytycznym wraz z disiarczkiem difenylu pozwoliły na dewulkanizację gumy z kauczuku naturalnego i butadienowego w temperaturze 270°C oraz odzysk znacznej ilości frakcji żolowej i jednoczesny spadek gęstości usieciowania [77].

2.3.1. Recykling mieszanin polimerowych

Mieszaniny polimerowe to materiały otrzymane ze zmieszania co najmniej dwóch typów polimerów, gdy ilość drugiego składnika wynosi >2%. Otrzymywane są w celu opracowania nowych materiałów o właściwościach dostosowanych do indywidualnych potrzeb producentów, odmiennych od właściwości wyjściowych polimerów, wykonywane w celu poprawy parametrów przetwórczych, własności fizycznych i/lub chemicznych, albo redukcji kosztów surowcowych. Zwykle recykling mieszanin polimerowych opiera się na recyklingu mechanicznym, celem poprawy ich morfologii, za pomocą mieszania oraz ponownej kompatybilizacji [8].

Jedną z metod recyklingu mieszanin polimerowych może być selektywne rozpuszczenie w rozpuszczalniku, tak by jedna faza została nieruszona i mogła zostać dalej poddana recyklingowi mechanicznemu. Tsuneizumi zaproponował recykling mieszaniny PLLA/PE, która najpierw była rozpuszczona w toluenie w 100°C przez 1h a następnie PLLA było dalej poddane depolimeryzacji za pomocą montmorylonitu i enzymu lipazy. Po zakończeniu reakcji otrzymano oligomer kwasu mlekowego o masie molowej $M_n=200-300$ g/mol [78]. Aby proponowana metoda była ekonomiczna oraz odpowiedzialna środowiskowo, powinno stosować się obieg zamknięty i regenerację rozpuszczalnika. Solwoliza może być ciekawym kierunkiem recyklingu mieszanin polimerowych, jeśli te mieszaniny są z otrzymane z polimerów polarnych. Mieszanina PET i PLA została poddana alkoholizacji przy użyciu metanolu i octanu cynku jako czynnika oraz katalizatora. w wyniku reakcji otrzymano 65% mleczan metylu, zaś nieprzereagowany PET został odfiltrowany. Wykorzystując reaktywność różnych polimerów na alkoholizację przy zastosowaniu różnych alkoholi, możliwa jest selektywna separacja, która pozwala by jeden polimer został zdepolimeryzowany w celu otrzymania monomerów [79].

UWAGI KOŃCOWE

Technologie recyklingu tworzyw sztucznych wpisują się w model gospodarki o obiegu zamkniętym. Ten model umożliwia ponowne wykorzystanie każdego materiału wraz z wprowadzeniem strategii przemysłowych, takich jak zapobieganie powstawaniu odpadów, efektywne gospodarowanie zasobami oraz wykorzystanie zrównoważonych materiałów i technologii. Recykling chemiczny jest komplementarny dla recyklingu mechanicznego, ponieważ umożliwia przetwarzanie odpadów, które nie mogą być przetwarzane prostymi technologiami lub zostałyby składowane lub spalane. Z surowców otrzymanych w procesach recyklingu chemicznego można otrzymać w tradycyjnych instalacjach polimery o identycznej jakości jak te wytwarzane z monomerów otrzymywanych z ropy lub gazu, także do kontaktu z żywnością, co stanowi ważny krok w kierunku zamknięcia obiegu opakowań. Jednocześnie pozwala to na poszanowanie zasobów naturalnych.

PODZIĘKOWANIA

Autorka dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu SONATINA finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO 2021/40/C/ST4/00096).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Plastics Europe, "Plastics-the Facts 2021 An analysis of European plastics production, demand and waste data." 2021.
- [2] European Parliament and Council of the European Union, Directive 2008/98/EC, 2008, **L 312**, 1.
- [3] M. Okan, H.M. Aydin, M. Barsbay, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2021, **94**, 8.
- [4] J. Datta, P. Kopczyńska, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2016, **46**, 905.
- [5] N. Mohanan, Z. Montazer, P.K. Sharma, D.B. Levin, *Front. Microbiol.*, 2020, **11**, 580709.
- [6] Z.O.G. Schyns, M. P. Shaver, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **42**, 2000415.
- [7] K. Ragaert, L. Delva, K. van Geem, *Waste Manage.*, 2017, **69**, 24.
- [8] A. Dorigato, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 2021, **4**, 53.
- [9] I. Stachurek, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 2012, **1**, 71.
- [10] Pat. USA 3941066, 1976.
- [11] Pat. USA 3117940, 1964.
- [12] Pat. USA 3345352, 1967.
- [13] Pat. USA 3901951, 1975.
- [14] Pat. USA 2 998 395, 1961.
- [15] P. Jutrzenka Trzebiatowska, H. Beneš, J. Datta, *React. Funct. Polym.*, 2019, **139**, 25.
- [16] E.V. Antonakou, D.S. Achilias, *Waste and Biomass Valorization*, 2013, **4**, 9.

- [17] I. Vollmer, M. Jenks, M. Roelands, R. White, T. van Hatmelen, P. de Wild, G. van der Laan, F. Meirer, J. Keurentjes, B. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15402.
- [18] D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokononimos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **149**, 536.
- [19] G. Grause, A. Buekens, Y. Sakata, A. Okuwaki, T. Yoshioka, *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 2011, **13**, 265.
- [20] D. Hariadi, S. M. Saleh, R. Anwar Yamin, S. Aprilia, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, 2021, **23**, 100872.
- [21] Y. Peng, Y. Wang, L. Ke, L. Dai, Q. Wu, K. Cobb, Y. Zeng, R. Zou, Y. Liu, R. Ruan, *Energy Convers. Manage.*, 2022, **254**, 115243.
- [22] L.S. Diaz-Silvarrey, K. Zhang, A.N. Phan, *Green Chem.*, 2018, **20**, 1813.
- [23] J. Huang, A. Veksha, W. P. Chan, A. Giannis, G. Lisak, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 2022, **54**, 111866.
- [24] A.K. Błędzki, *Recykling materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa, 1997.
- [25] D.S. Achilias, L. Andriotis, I.A. Koutsidis, D.A. Louka, N.P. Nianias, P. Sifaka, I. Tsagkalias, G. Tsintzou, *Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA)*, InTech Open, Londyn, 2012.
- [26] C. Muhammad, J. A. Onwudili, P. T. Williams, *Energy Fuels*, 2015, **29**, 2601.
- [27] M. Solis, S. Silveira, *Waste Manage.*, 2020, **105**, 128.
- [28] G. Gałko, M. Rejda, D. Tercki, M. Bogacka, M. Sajdak, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2021, **154**, 105017.
- [29] D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis, T. Mekonnen, *Sustainable Mater. Technol.*, 2020, **25**, e00188.
- [30] F. Keller, R.L. Voss, R.P. Lee, B. Meyer, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2020, **179**, 106106.
- [31] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manage.*, 2009, **29**, 2625.
- [32] <https://www.regenyxl.com/>, dostęp 07.02.2022
- [33] <https://www.encia.com/>, dostęp 07.02.2022
- [34] <https://enerkem.com/>, dostęp 07.02.2022
- [35] S. Thiyagarajan, E. Maaskant-Reilink, T.A. Ewing, M.K. Julsing, J. van Haveren, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 947.
- [36] J.C. Worch, A.P. Dove, *ACS Macro Lett.*, 2020, **9**, 1494.
- [37] H. Beneš, R. Černá, A. Ďuračková, aP. Látalová, *J. Polym. Environ.*, 2012, **20**, 175.
- [38] X. Song, H. Wang, X. Zheng, F. Liu, S. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 40817.
- [39] S. Liu, L. Zhou, L. Li, S. Yu, F. Liu, C. Xie, Z. Song, *J. Polym. Res.*, 2013, **20**, 310.
- [40] Z. Guo, K. Lindqvist, H. de la Motte, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 6.
- [41] S.R. Shukla, V. Palekar, N. Pingale, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**, 501.
- [42] Q. Suo, J. Zi, Z. Bai, S. Qi, *Catal. Lett.*, 2017, **147**, 240.
- [43] C.H. Wu, L.Y. Chen, R.J. Jeng, S.A. Dai, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 8964.
- [44] E. Barnard, J.J. Rubio Arias, W. Thielemans, *Green Chem.*, 2021, **23**, 3765.
- [45] D. Simón, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, *Waste Manage.*, 2018, **76**, 147.
- [46] J. Datta, M. Rohn, *Polimery*, 2007, **52**, 579.
- [47] J. Datta, K. Błażek, M. Włoch, R. Bukowski, *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 4415.
- [48] P.J. Trzebiatowska, I. Deuter, J. Datta, *React. Funct. Polym.*, 2017, **119**, 20.
- [49] V. Jamdar, M. Kathalewar, A. Sabnis, *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 2601.
- [50] J. Sadowska-Paciorek, B. Czupryński, J. Liszkowska, 2016, **48**, 340.
- [51] R. Piñero, J. García, M.J. Cocero, *Green Chem.*, 2005, **7**, 380.
- [52] E.V. Antonakou, D.S. Achilias, *Waste and Biomass Valori.*, 2013, **4**, 9.
- [53] S. Ügdüler, K. Van Geem, R. Denolf, M. Roosen, N. Mys, K. Ragaert, S. De Meester, *Green Chem.*, 2020, **22**, 5376.

- [54] K.R. Delle Chiaie, F.R. McMahon, E.J. Williams, M.J. Price, A.P. Dove, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 1450.
- [55] D. Simón, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, A.M. Borreguero, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, **133**, 119.
- [56] S. Chuayjuljit, C. Norakankorn, V. Pimpan, *J. Met. Mater. Miner.*, 2002, **12**, 19.
- [57] C.S. Bhogle, A.B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, 2019, **58**, 104667.
- [58] U. Češarek, D. Pahovnik, E. Žagar, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 16274.
- [59] <https://gr3n-recycling.com/>, dostęp 07.02.2022
- [60] <https://ioniqa.com/>, dostęp 07.02.2022
- [61] <https://www.perpetual-global.com/>, dostęp 07.02.2022
- [62] <https://www.carbios.com/en/>, dostęp 07.02.2022
- [63] <https://garbo.it/en/chempet/>, dostęp 07.02.2022
- [64] <https://www.rampf-group.com>, dostęp 07.02.2022
- [65] <https://www.repsol.com/en/products-and-services/chemicals/news/repsol-construira-puertollano-primera-planta-reciclado-poliuretano-espana0/index.cshhtml>, dostęp 07.02.2022
- [66] <https://www.hs-anlagentechnik.de/de/recyclingreaktoren-fuer-pu-reststoffe.html>, dostęp 07.02.2022
- [67] <https://www.covestro.com/press/closing-the-loop-for-polyurethane-mattresses-public>, dostęp 07.02.2022
- [68] <https://www.aquafil.com/sustainability/econyl/>, dostęp 07.02.2022
- [69] M. Kazemi, S. Faisal Kabir, E.H. Fini, *Res. Conserv. Recycl.*, 2021, **174**, 105776.
- [70] J.I. Ozaki, S.K.I. Djaja, A. Oya, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 245.
- [71] T. Nakagawa, M. Goto, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, **115**, 16.
- [72] W. Wang, B. Bai, W. Wei, C. Cao, H. Jin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 35121.
- [73] World Business Council for Sustainable Development, *Global ELT Management – a global state of knowledge on collection rates, recovery routes, and management methods*, 2018.
- [74] L. Bockstal, T. Berchem, Q. Schmetz, A. Richel, *J. Cleaner Prod.*, 2019, **236**, 117574.
- [75] X. Colom, A. Faliq, K. Formela, J. Canavate, *Polym. Test.*, 2016, **52**, 200.
- [76] W. Kaminsky, C. Mennerich, Z. Zhang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, **85**, 334.
- [77] X. Li, X. Q. Deng, C. Dong, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, **29**, 2169.
- [78] Y. Tsuneizumi, M. Kuwahara, K. Okamoto, S. Matsumura, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1387.
- [79] A. Carné Sánchez, S.R. Collinson, *Eur. Polym. J.*, 2011, **47**, 1970.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 lutego 2022 r.

