

Przetwarzanie odpadów poliolefinowych na produkty paliwowe

Piotr GRZYBOWSKI - Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechnika Warszawska, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 7, 725-734

Wprowadzenie

Poliolefiny (polietylen: PE i polipropylen: PP) są główną grupą syntetycznych tworzyw sztucznych. Nie mają zapachu ani smaku, nie są toksyczne, nie rozpuszczają się w wodzie, są odporne chemicznie, łatwe w obróbce, lekkie i tanie. Cechy te przyczyniły się do ogromnej popularności poliolefin. Pod względem wielkości produkcji, poliolefiny dystansują wszystkie inne tworzywa sztuczne. W 2010 r. łączna produkcja PE w Europie osiągnęła poziom 15,1 mln t. Roczny wzrost produkcji poliolefin wynosi obecnie ok. 4%. W gwałtownie rozwijających się gospodarczo Chinach, do 2010 r. produkcja PE osiągnęła 11 mln t rocznie, a zapotrzebowanie prognozuje się tak duże, że jeszcze dodatkowo 50% tego polimeru będzie należało importować. W szybko rozwijających się gospodarkach bliskowschodnich i azjatyckich spodziewany jest deficyt PE po 2015 r. W 2015 r. przewiduje się światowe zużycie PE na poziomie 77 mln t. Krajowa produkcja poliolefin w Bassele Orlen Polyolefines wyniosła w 2010 roku: LDPE – 96 tys. t, HDPE – 262 tys. t i PP – 327 tys. t. Obserwuje się ciągle wzrost produkcji poliolefin i należy spodziewać się analogicznego wzrostu ilości odpadów poliolefinowych.

Okres życia wyrobów z tworzyw sztucznych jest krótki lub bardzo krótki (np. folie opakowaniowe). Brak spalarni odpadów w kraju determinuje składowanie jako główny kierunek ich zagospodarowania. Poliolefiny ulegają bardzo powolnej biodegradacji i będą zalegały w miejscach ich składowania jeszcze przez dziesiątki lub setki lat. Ogólnie ograniczenie ilości odpadów poddawanych składowaniu poprzez ich recykling, poprzedzony selektywną zbiórką, wydaje się rozsądną metodą ograniczania ich ilości docierających na składowiska. Regranulaty produkowane z odpadów polietylenu, czy polipropylenu, nie mają już generalnie tak dobrych parametrów przetwórczych jak świeże polimery. Nadają się jednak do produkcji wyrobów o niższych wymaganiach jakościowych. Regranulaty można także stosować jako akceptowalną domieszkę przy produkcji wyrobów ze świeżego granulatu. Recykling materiałowy, na dłuższą metę, nie ogranicza jednak ilości powstających odpadów z poliolefin ani strumienia tychże poliolefin kierowanych na składowiska odpadów.

Gdyby faraonowie w swoich czasach znali plastik, to zapewne nie wpłynęłoby na ich decyzję co do wyboru materiału na budowę piramid. Dzięki temu przetrwały one kilka tysięcy lat. Po naszej cywilizacji mogą jedynie pozostać mało chlubne góry odpadów, a wśród nich odpadów polimerowych. Silne naciski na ochronę środowiska naturalnego, a w tym na ochronę atmosfery, zaczynają przynosić pewne rezultaty. Zmienia się prawo tak, aby wzmacniać działania proekologiczne. O ile trudno będzie nakłonić bogate społeczeństwa do ograniczenia poziomu konsumpcji, to realne wydaje się zwiększenie w nich stopnia recyklingu surowców oraz gospodarczego wykorzystania odpadów. Polietylen i polipropylen stanowią ok. 7% odpadów komunalnych. W Polsce aktualnie rocznie trafia na składowiska odpadów ok. 860 tys. t tworzyw poliolefinowych. Unia Europejska zaleca krajom członkowskim ograniczenie składowania odpadów do poziomu 50% w 2013 r. grożąc wysokimi karami. Sama segregacja odpadów

nie rozwiąże problemu ich olbrzymiej i rosnącej ilości. Niezbędne jest opracowanie skutecznych sposobów zagospodarowania odpadów oraz technologii ich przetwarzania.

Sposoby zagospodarowania odpadów poliolefinowych

Istnieją różne metody racjonalnego postępowania z odpadami poliolefinowymi będące alternatywą dla ich składowania. Wymienić można:

- współspalanie w spalarniach odpadów
- recykling energetyczny wydzielonego odpadu poliolefin w przystosowanych paleniskach
- recykling materiałowy, regranulacja i wykorzystanie do produkcji nowych wyrobów
- recykling surowcowy, depolimeryzacja do wyjściowego etylenu i propylenu
- wydzielenie ze strumienia odpadów i eksport
- produkcja produktów paliwowych.

Odpady PE mają dużą wartość opałową (Tab. 1) i można je wykorzystywać jako paliwo do produkcji energii elektrycznej i ciepła. Spalanie PE napotyka jednak pewne trudności techniczne. Jego podawanie do paleniska wymaga specjalnego dozownika. W samym palenisku PE najpierw mięknie, następnie topi się a przed upłynięciem tworzy lepłą ciecz, trudną do przetłaczania i rozpylania. W trakcie spalania wytwarza zmienne ilości palnych produktów gazowych. Piec spalający PE powinien być dostosowany do pracy z paliwem, które w trakcie procesu zmienia stan skupienia oraz, względnie wolno, ale stopniowo coraz bardziej, się upłynnia. Podczas procesów wstępnych przed spalaniem może także pojawiać się efekt silnego pienienia stopionego materiału. Nowe zalecenia UE postulują ograniczanie spalania odpadów na rzecz ich recyklingu materiałowego czy chemicznego. Zanieczyszczenia mechaniczne a także innymi rodzajami polimerów, niejednorodność surowca oraz zmiana stanu skupienia są poważnymi utrudnieniami w prowadzeniu spalania i w automatyzacji pracy urządzenia piecowego/palnikowego.

Tablica 1

Porównanie wartości opałowej różnych paliw

| Paliwo | Wartość opałowa, MJ/kg |
|--------------|------------------------|
| Węgiel | 25-28 |
| Drewno | 7-14 |
| Olej opałowy | 40-48 |
| Polietylen | 44 |

Wszystkie wymienione metody zagospodarowania odpadów poliolefinowych są wykorzystywane w różnym stopniu, w zależności od chwilowej czy lokalnej koniunktury oraz w zależności od dostęp-

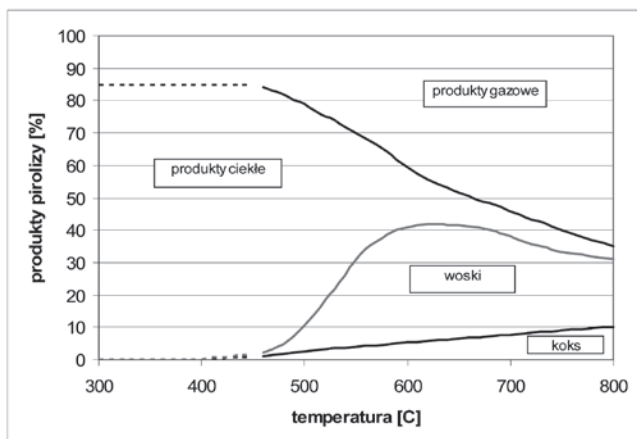
nych rozwiązań technicznych i surowca. Na możliwość zastosowania danej techniki wpływa też jakość odpadu: jednorodność surowcowa, typ domieszek, barwa, stopień degradacji itp. Generalnie, recykling poliolefin nie jest w Polsce realizowany na dużą skalę.

Paliwa z odpadów poliolefinowych

Ciekawą cechą tworzyw poliolefinowych jest ich względnie łatwy rozpad (kraking) w podwyższonej temperaturze. W stopionym tworzywie w przedziale temperatur 400°C (450°C) – 800°C zachodzi pękanie wiązań chemicznych i powstawanie produktów małowczątkowych, które oddestylowują. W efekcie tych przemian uzyskuje się cztery grupy produktów:

- Produkty gazowe które nie ulegają kondensacji; w ich skład wchodzi prosty węglowodory C_1-C_5 , nasycone i nienasycone, takie jak: metan, etan, etylen, propan, propylen itd.
- Węglowodory ciekłe; tworzą je węglowodory kondensujące C_6-C_{20} nasycone i nienasycone, alifatyczne i cykliczne. W warunkach pokojowych mają postać cieczy o specyficznym zapachu produktów naftowych i barwę od jasnożółtej do ciemnobrązowej i ciemniejącej podczas przechowywania na skutek kontaktu z powietrzem.
- Stałe produkty parafinowe $C_{20}-C_{40}$ (C_{60}); Oddestylowują one ze środowiska reakcji wraz ze składnikami niżej wrzającymi a po kondensacji wykryszalizują.
- Koks, który jest stałą i niedestylującą pozostałością reakcji.

Na Rysunku 1 pokazano orientacyjny udział poszczególnych grup produktów, w zależności od zastosowanej temperatury procesu krakingu. Linia przerywana w zakresie niższych temperatur oznacza, że proces krakingu cząsteczek poliolefin nie zachodzi lub zachodzi bardzo wolno.



Rys. 1. Orientacyjne zmiany ilości produktów pirolizy poliolefin w zależności od temperatury procesu

Prowadząc łagodnie pirolizę PE w temperaturze 470°C można otrzymać ok. 85% ciekłych produktów krakingu, 10% niekondensujących produktów gazowych i 5% koksu.

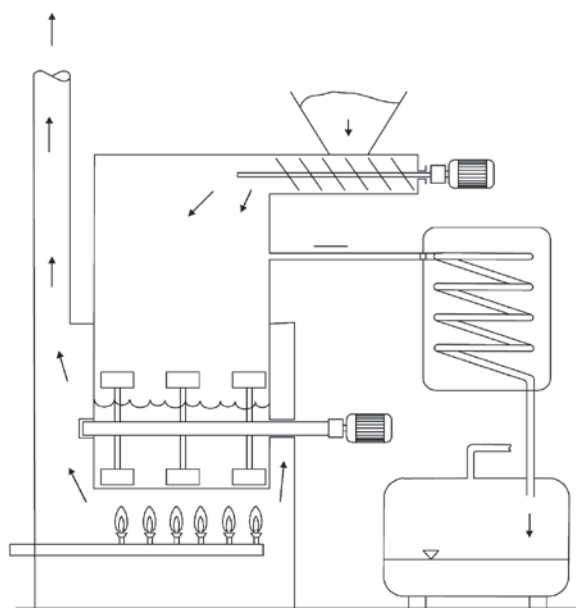
Procesy termiczne

Poliolefiny poddane działaniu wysokiej temperatury ulegają chemicznej degradacji. Długie łańcuchy węglowe pękają i tworzą się produkty o coraz mniejszej masie cząsteczkowej. Procesu tego nie udaje się ściśle kontrolować, mimo stosowania katalizatorów i finalny produkt krakingu jest mieszaniną dużej liczby różnych węglowodorów, nasyconych i nienasyconych, o różnej liczbie atomów węgla w cząsteczce od C_1 do ok. C_{40} . W zależności od wybranej technologii, uzyskuje się różne proporcje produktów gazowych, ciekłych, stałych (parafin) i wreszcie koksu. Wiele technologii zastosowanych do przetwarzania odpadów PE/PP ma swoje korzenie w przemyśle petrochemicznym, co wydaje się zrozumiałe ze względu na podobieństwo chemiczne surowców.

Sposobów prowadzenia procesu krakingu PE jest wiele. Dalej przedstawiono te najbardziej znane wraz z ich charakterystyką.

Kraking termiczny

Ogrzewanie poliolefin w temperaturach 380-480°C prowadzi do stopniowego pękania łańcuchów polimerowych (reakcja krakingu termiczny). Im zastosowana temperatura jest wyższa, tym proces ten zachodzi szybciej, ale zmieniają się także proporcje składników w strumieniu produktów. Degradacja i rozpad łańcuchów polimerowych prowadzi do powstawania cząsteczek węglowodorów o coraz niższej temperaturze wrzenia, które stopniowo odparowują z mieszaniny reakcyjnej. W skład fazy parowo-gazowej wchodzi rozmaite gazowe węglowodory (C_1-C_6), takie jak metan, etan, etylen, propan, izopropylen itp. oraz wyższe produkty kondensujące. Produkty kondensujące są w warunkach pokojowych cieczami, obejmującymi dwie frakcje: benzynową o temperaturze wrzenia do 200°C i frakcję olejową o temperaturze wrzenia 200°C-340°C. Wraz z nimi oddestylowują też frakcje parafinowe, które, o ile nie zostają oddzielone, to mają tendencję do powolnego wykryszalizowania i wytracania się w postaci osadów. Ogólnie proces krakingu termicznego obejmuje wstępnie zagrzanie i stopienie odpadów, a następnie rozpoczyna się sam proces pękania łańcuchów polimerowych w endotermicznej reakcji, której towarzyszy odparowanie tworzących się produktów. Samo stopienie wyjściowego odpadu nie jest proste, gdyż poliolefiny mają niski współczynnik przewodzenia ciepła, a po stopieniu mają początkowo postać bardzo lepkiej cieczy. W niektórych rozwiązaniach konstrukcyjnych odpad jest wstępnie topiony i następnie wprowadzany do reaktora lub za pomocą podajnika wprowadza się surowy odpad bezpośrednio do reaktora, gdzie podlega łącznie stopieniu i krakingowi. Techniki prowadzenia krakingu poliolefin można podzielić pod względem różnic w sposobie dostarczania energii do grzewania odpadu i do podtrzymywania biegu endotermicznej reakcji krakingu.



Rys. 2. Reaktor krakingowy z ogrzewaniem przeponowym – schemat

W literaturze najczęściej opisywane są przeponowe techniki ogrzewania poliolefin (Rys. 2). Różnego kształtu stalowe zbiorniki (reaktory) z topiaczami się i rozkładającymi w wysokiej temperaturze odpadami ogrzewane są elektrycznie lub płomieniowo. Kraking odpadów PE prowadzi się oczywiście w warunkach beztlenowych. Różne mieszadła kotwicowe i ślimakowe zapewniają mieszanie odpadów wewnątrz reaktora oraz usuwają nagar, osady koksu i zanieczyszczenia odkładające się na powierzchniach grzewczych reaktora. Reaktory takie działają w sposób okresowy, ale większość konstruktorów przewiduje dodatkowo automatyczne usuwanie z wnętrza reaktora gromadzących się

tam zanieczyszczeń inertnych wprowadzanych wraz z odpadami oraz tworzącego się w procesie koksu, aby przedłużyć okres pracy urządzenia. Stwarza to pewne trudności techniczne. Po pierwsze należy zapewnić stałą szczelności reaktora, aby uchronić się przed zapaleniem się ewentualnych wycieków produktów. Ponadto osady gromadzące się na dnie zbiornika z gorącym, upłynnionym polimerem zestalają się podczas chłodzenia, co utrudnia konstrukcję bezpiecznej śluzy. Wraz z osadami traci się część przesycającego je stopionego polimeru. Z tego powodu nieco zmniejsza się spodziewane wydajności produktów. Przykłady przeponowych reaktorów krakingowych opisano w [7 ÷ 9, 16 ÷ 19]. W przypadku, gdy głównym oczekiwanym produktem są ciekłe węglowodory, to powstające odpadowe gazy krakingowe są często wykorzystane na miejscu i spalane pod reaktorem lub są używane do wstępnego topienia wprowadzanego polimeru [21].

Kraking katalityczny

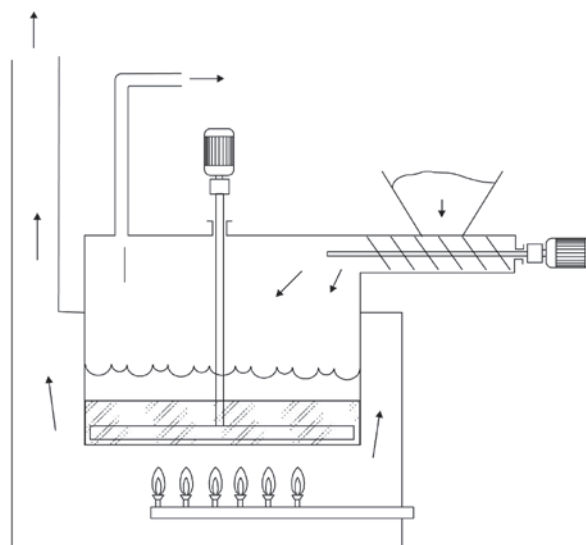
Użycie do krakingu katalizatorów umożliwia osiągnięcie dodatkowych korzyści. Obniża się temperatura krakingu, a produkty reakcji uzyskują większą jednorodność jakościową. Katalizatorami są najczęściej różne zeolity wprowadzane w postaci pylistej do mieszaniny reakcyjnej w reaktorze. Utrzymuje się on w postaci zdyspergowanej dzięki ruchom zastosowanego mieszczała. W [20] proponuje się stosowanie katalizatorów glinokrzemianowych lub z aktywowanego dolomitu. W różnych opisach znajduje się praktycznie wszystkie katalizatory używane w podobnych procesach w przemyśle petrochemicznym. W jednym z patentów zalecano także stosowanie m.in. cementu portlandzkiego. Często proces krakingu zaleca się realizować pod zmniejszonym ciśnieniem: 0,08-0,20 MPa. Poza swobodną zawieszoną cząstką katalizatora w stopionym odpadzie poliolefinowym niekiedy pokrywa się katalizatorem dodatkowo wewnętrzne ścianki reaktora [22]. Aby usprawnić odprowadzanie produktów z reaktora, przedmucha się go czasami strumieniem gazu nośnego w postaci wodoru lub azotu. W [24] sugeruje się stosować do krakingu liczne typy katalizatorów wraz z użyciem pary wodnej jako gazu nośnego do usuwania gazowych produktów krakingu z reaktora. Para wodna jest tam zalecana jako tańsze rozwiązanie dla zastosowań lokalnych. Zastosowanie katalizatora miedziowego wytworzonego przez rozpuszczenie Cu_2O w stopie NaOH i KOH zaleca się w [30]. Użycie katalizatorów daje także możliwość efektywnego alkilowania produktów krakingu PE wraz z produktami krakingu odpadów polistyrenu i innymi węglowodorami [3]. Stosowane katalizatory ulegają powolnej dezaktywacji, pokrywają się warstwą nagaru i wymagają uzupełnienia. Należy zawsze porównać korzyści, jakie niesie używanie katalizatora z trudnościami, jakie wiążą się z ich aplikacją.

Reaktory ciekłometaliczne

Ciekawą metodą dostarczania ciepła do odpadów PE jest wykorzystanie jako nośnika energii stopionego metalu (ołów, cynk) [1]. Zbiornikowy reaktor pirolityczny wypełniony jest częściowo stopionym metalem, na którego powierzchnię wprowadzane są przez śluzę (za pomocą podajnika) odpady polimerowe. Dodatkowe mieszanie mechaniczne silnie wzmacnia wymianę ciepła. Lotne produkty pirolizy opuszczają reaktor i są skraplane w zewnętrznej chłodnicy. Frakcja gazowa wykorzystywana jest do ogrzewania reaktora. Takie rozwiązanie konstrukcyjne zapewnia doskonałą efektywność upłynniania polietyleny, który ze względu na niskie przewodnictwo cieplne, trudno jest sprawnie i wydajnie topić.

W patencie [12] zaleca się ponadto stosowanie innych metali jako nośnika ciepła: cyny, bizmutu, antymonu oraz stopów typu Wooda czy Rose'a, a także soli nieorganicznych, takich jak chlorek sodowy, litowy a także, zapewne z braku świadomości chemicznej twórcy, azotanów sodowego czy litowego, chociaż wiadomo, że są to silne utleniacze i zastosowanie ich w praktyce doprowadziłoby do eksplozji aparatu. Ogólne zaleca się w [12] użycie nieorganicznego nośnika ciepła

o temperaturze topnienia poniżej 500°C . Wynalazcy nie wyjaśniają, czy i w jakim stopniu stosowane metale parują, czy np. zatrzymują produkty oraz jak oddzielać od stopionego metalu inertne zanieczyszczenia trafiające z przerabianym odpadem do reaktora.



Rys. 3. Schemat reaktora ciekłometalicznego

Reaktory ze złożem fluidalnym

W literaturze opisywane są również aparaty do prowadzenia pirolizy w złożu fluidalnym. Stopiony PE jest wprowadzany na złożo składające się z ziaren piasku o średnicy 0,2 mm i utrzymywane w stanie fluidalnym za pomocą gazu inertnego (azot). Temperatura złoża fluidalnego wynosi 500°C i utrzymywana jest za pomocą zewnętrznego źródła ciepła. Sugeruje się także wytwarzanie ciepła niezbędnego na podtrzymanie reakcji poprzez spalanie części wsadu wewnątrz złoża fluidalnego dzięki domieszkowaniu gazu nośnego powietrzem w ilości 3-5% w stosunku do ilości wprowadzanego polimeru. Według twórców metody wydajność produktów ciekłych jest rzędu 89-92%. Ponadto powstają produkty gazowe (7,8-10,5%) oraz węgiel (0,2-0,5%). Węgiel oraz wszelkie mineralne zanieczyszczenia zatrzymują się w złożu i muszą być okresowo usuwane wraz z jego częścią [10]. W [13] zaleca się użycie złoża fluidalnego utworzonego z cząstek kwarcu, krzemionki, ceramiki, węgla czy glinokrzemianów o rozmiarach od 0,1 do 2 mm. Złożo fluidalne utrzymuje się w temperaturze pomiędzy 450 a 600°C za pomocą gorącego gazu nośnego. Odpady polimerowe wprowadzane są na złożo od spodu najlepiej w postaci aerozolu, ale możliwe jest także ich bezpośrednie wrzucanie od góry. Jako gaz nośny sugeruje się stosować także gaz syntezowy lub węglowodory alifatyczne C_1 - C_6 . W celu zapobieżenia koagulacji ziaren złoża zaleca się w [14] stosowanie w złożu dodatku węglanów lub tlenków wapniowego, barowego czy magnezowego. Realizacja krakingu odpadów polimerowych jest naturalnym rozszerzeniem możliwości aplikacyjnych złoża fluidalnego, stąd jest to dość popularny przedmiot badań doświadczalnych [25].

Gorący gaz jako nośnik ciepła

Poza metodami przeponowymi, rozważa się również bezprzeponowe dostarczenie ciepła dla reakcji krakingu odpadów poliolefinowych. W [5] jako nośnik ciepła dla reakcji krakingu wykorzystywany jest inertny gaz, para wodna lub spaliny zagrane wstępnie do temperatury rzędu 850°C - 1100°C . Gorący gaz trafia do rurowego reaktora przepływowego, do którego wtryskiwany jest równocześnie stopiony polimer. W reaktorze następuje atomizacja strumienia polimeru i zagrzenie go do wysokiej temperatury niezbędnej do zajścia reakcji. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w strefie reaktora wynosi od 10 do 100 milisekund. Po wyjściu z reaktora strumień produktów jest chłodzony i wydziela się z niego pożądane składniki.

Kraking w wodzie

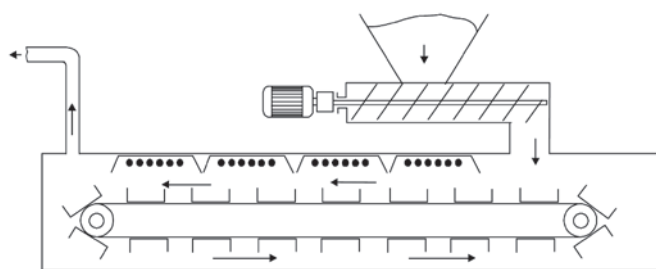
Trudności w przekazywaniu ciepła do nagrzanego i topionego polimeru oraz trudności z przetłaczaniem stopionego polimeru, ze względu na jego dużą lepkość i możliwość zastygania, zainspirowały badaczy do opracowania techniki krakingu w środowisku wodnym. Rozdrobnione odpady PE miesza się wstępnie z wodą, a następnie taką mieszniną ogrzewa do temperatury 300-500°C pod ciśnieniem od 560 do 840 atm w reaktorze ciśnieniowym. W takich warunkach zachodzi kraking termiczny odpadów polietylenowych. Po rozprężeniu i ostudzeniu rozdziela się produkty reakcji [11]. Użycie wody ułatwia oddzielenie jej od węglowodorów. Wynalazca nie wyjaśnia, czy i w jakim stopniu woda bierze udział w reakcjach chemicznych z tworzącymi się produktami.

Hydrokraking

Proces krakingu termicznego można także realizować w obecności wodoru. Obecność wodoru umożliwia wysycenie wiązań wielokrotnych i uzyskiwanie produktów będących węglowodorami nasyconymi cechującymi się większą stabilnością chemiczną. Hydrokraking prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem i z racji stosowania wodoru, łatwo tworzącego mieszaniny wybuchowe jest niebezpieczny. Procesowi uwodornienia można jednak poddawać także same produkty krakingu otrzymane wcześniej inną metodą. Uwodornienie prowadzi się katalitycznie w temperaturze 450°C pod ciśnieniem 14 atm [23]. Aby obniżyć lepkość, można wykonywać także wstępny hydrokraking gorących roztworów PE w oleju wobec H_2 w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

Ogrzewanie promiennikowe

Dostarczanie ciepła podtrzymującego reakcję pirolizy za pomocą promienników podczerwieni zaproponowano w [13]. Odpady przemieszczają się na pasie transmisyjnym w komorze reaktora pod układem promienników dostarczających energię do stopienia i przeprowadzenia krakingu (Rys. 4).



Rys. 4. Schemat reaktora do prowadzenia pirolizy poliolefin za pomocą promienników podczerwieni [13]

W tym czasie nasświetlane są promieniowaniem podczerwonym z umieszczonych nad nimi promienników. Materiał ulega stopieniu i pirolizie. W komorze utrzymuje się warunki beztlenowe oraz niewielkie podciśnienie. Produkty gazowe są następnie odsysane i kondensują w zewnętrznej chłodnicy. Należy spodziewać się dużych ilości produktów gazowych oraz produktów wysokocząsteczkowych (woski) wraz z unoszonymi cząstkami pyłów nągaru i koksu. Zanieczyszczenia obecne w odpadzie gromadzące się w reaktorze wyprowadzane są na zewnątrz przez służę w dnie komory reaktora, niepokazaną na schemacie (Rys. 4).

Piroliza w płazmie

Radykalna destrukcja łańcuchów węglowych może następować w bardzo wysokiej temperaturze reaktora plazmowego. W [29] proponuje się wprowadzanie stopionego polietylenu do wodorowego reaktora (palnika) plazmowego. Panuje tam temperatura 2500°C

i pod ciśnieniem od 0,05-0,5 MPa zachodzi rozkład cząsteczek polimerowych na produkty gazowe, takie jak: H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 itp. Następnie ze strumienia gazowego po jego schłodzeniu oddziela się produkty stałe (koks), a gazy poddaje oczyszczeniu i rozfrakcjonowaniu.

Produkcja gazu syntezowego

Odpady poliolefinowe składające się z węgla i wodoru nadają się do przetwarzania na gaz syntezowy (mieszanina H_2 i CO). Według propozycji przedstawionej w [4] odpady poddaje się najpierw hydrokrakingowi w atmosferze wodoru w reaktorze okresowym przez 30 min pod ciśnieniem 70 atm w temperaturze 430°C, a potem ciekłe produkty hydrokrakingu kontaktowane z gazem zawierającym tlen w temperaturze 1315°C pod ciśnieniem 3,5 MPa i w obecności pary wodnej jako moderatora. W takich warunkach zdegradowane odpady ulegają częściowemu utlenieniu dostarczając energię niezbędną dla podtrzymywania endotermicznej reakcji tworzenia się gazu syntezowego z pozostałej części przetwarzanego odpadu poliolefinowego.

Wykorzystanie mikrofal

Inną bezprzeponową techniką ogrzewania krakowanego polimeru jest zastosowanie fal elektromagnetycznych. W [6] proponuje się łączne wykorzystanie mikrofal o częstotliwości 2450 MHz i ultradźwięków do prowadzenia reakcji krakingu rozmaitych odpadów w tym polimerowych. Odpady poddawane obróbce są domieszkowane węglem, aby zwiększyć stopień absorpcji mikrofal. Proces prowadzony jest pod próżnią, a mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę tylko 93°C. Według autora [6] proces umożliwia otrzymywanie większych ilości produktów gazowych (50%) olejowych (25%) i węgla (25%). Równoległe użycie ultradźwięków ma, według twórcy, usprawnić desorpcję produktów gazowych. Chemizm procesu nie jest wyjaśniony.

Wstępne napromieniowanie odpadów

Rozważana jest także możliwość wstępnego napromieniowania odpadów polietylenowych promieniowaniem gamma w celu wywołania wstępnej degradacji chemicznej polilauronów chemicznych. Tak spreparowany polietylen dużo łatwiej poddaje się następnie degradacji termicznej. Opisy badań doświadczalnych w tym zakresie zaprezentowano w [26÷28]. Wstępnie napromieniowany polietylen ulega dwukrotnie szybciej krakingowi termicznemu.

Podsumowanie

Odpady poliolefinowe ze względu na masowość wytwarzania oraz ze względu na swój względnie jednorodny skład chemiczny są bardzo atrakcyjnym surowcem do rozmaitych transformacji chemicznych, podejmowanych w celu redukcji ilości tych odpadów. Badania nad recyklingiem odpadów poliolefinowych prowadzone są już od ponad czterdziestu lat. Praktyczne wdrożenia w tej dziedzinie realizowane są dopiero od kilkunastu lat. Wokół problematyki zagospodarowania odpadów tworzy się dobra atmosfera i sprzyjają temu zmiany w prawodawstwie krajowym i unijnym. Na praktyczne zastosowanie i wdrożenie mogą liczyć te technologie, które będą opłacalne. Na opłacalność technologii, poza kosztami inwestycyjnymi i ruchowymi a w tym kosztami energii, wpływa także dostępność możliwie taniego surowca. W dobie trudności energetycznych i rosnących ceny ropy naftowej powstają okoliczności sprzyjające podejmowaniu prób przekształcania odpadów poliolefinowych na paliwa. Rozwijająca się segregacja odpadów i pojawienie się strumienia wydzielonych odpadów poliolefinowych spowoduje poszukiwanie dobrych, pewnych, atrakcyjnych i najlepiej sprawdzonych metod ich przetwarzania i zagospodarowania. Nadal jednak istnieją w branży producentów paliw uwarunkowania prawne mogące zniechęcać potencjalnych inwestorów. Jednak dla naukowców i konstruktorów zawsze jest właściwy czas, aby przygotować nowe procesy przerobu odpadów i odpowiednie rozwiązania technologiczne.

Literatura

- Pilawski M., Pabjan Z., Ziętek M., Bartczak M.: *BiLokalne zespoły paliwowo-energetyczne wytwarzanie wodoru z odpadów organicznych*. Paliwa z Odpadów 2003 t.IV Helion Gliwice, 181-186.
- Collins et al. *Aromatics alkylation with cracked recycled plastics*, patent US 5,705,724.
- Khan et al.: *Partial oxidation of products of liquification of plastic materials*. Patent US 5,445,659.
- Pilawski M., Pabjan Z., Ziętek M., Bartczak M.: *BiLokalne zespoły paliwowo-energetyczne wytwarzanie wodoru z odpadów organicznych*. Paliwa z Odpadów 2003 t.IV Helion Gliwice, 181-186.
- Charles W. et al.: *Cracking Process*. Patent US 3,985,820, (1976).
- Wallace F.D., et al.: *Process and apparatus for the destructive distillation of high molecular weight organic materials*. (1978) Patent US 4,118,282.
- Oshima K.: *Method for melting and cracking amorphous polyethylene*. Patent US 3,956,414 (1976).
- Herbold O.: *Apparatus for the pyrolysis of waste products*. Patent US 4,062,304 (1977).
- Kurisu S.: *Thermal decomposition apparatus*. Patent US 4,074,979 (1978).
- Nishizaki H.: *Method for treating waste plastics*. Patent US 3,901,951 (1975).
- Hughes W.L. et al.: *Method of converting organic material into useful products and disposable waste*. Patent US 4,657,681.
- Tatsumi T., et al.: *Process for the thermal decomposition of thermoplastic resins with a heat transfer medium*. Patent US 3,974,206 (1976).
- Kirkwood K.C., et al.: *Polymer cracking*. Patent US 5,364,995 (1994).
- Fan L. et al.: *Pyrolytic conversion of carbonaceous solids to fuel gas in quartz sand fluidized beds*. Patent US 4,448,589 (1984).
- Kemp K.M.: *Process for the pyrolytic treatment of organic, pseudo-organic and inorganic material*. Patent US 4,052,265 (1977).
- Coucher R.G.: *Reaction furnace*. Patent US 4,988,289 (1991).
- Bolz A. et al.: *Apparatus for treating waste materials*. Patent US 4,980,029 (1990).
- Hansen A.H., et al.: *Method and apparatus for the pyrolysis of waste products*. Patent US 4,759,300 (1988).
- Wilwerding C.M.: et al.: *Thermal decomposition apparatus*, patent US 4,439,209 (1984).
- Nolte M. J., Zięba A.: *Sposób i układ do prowadzenia krakingu odpadów poliolenowych*. Patent PL 351703 (2002).
- Tokarz Z.: *Układ doprowadzania i rozdzielania ciepła, zwłaszcza do linii produkcyjnej ciągłego przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych*. Patent PL 352342 (2002).
- Tokarz Z.: *Zespół reaktora, zwłaszcza do ciągłej transformacji termokatalizacyjnej odpadów z tworzyw sztucznych*. Patent PL 352344 (2002).
- Shah N., et al.: *Conversion of Waste Plastic to Oil: Direct Liquefaction versus Pyrolysis and Hydroprocessing*. Energy and Fuel 1999, **13**, 832-838.
- Masuda T., et al.: *Production of high quality gasoline from waste polyethylene derived heavy oil Ni-REY catalyst in steam atmosphere*. Chemical Engineering Science 1999, **54**, 2773-2779.
- Williams P.T.: *Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1999, **51**, 107-126.
- Zhao W. et al.: *Effect of irradiation on pyrolysis of polypropylene in the presence of zeolites*. Polymer Degradation and Stability 1996, **53**, 199-206.
- Dawood A., Kouichi M.: *Pyrolysis kinetics of γ -irradiated polypropylene*, Polymer Degradation and Stability 2001, **73**, 347-354.
- Dawood A., Kouichi M.: *Catalytic pyrolysis of γ -irradiated polypropylene over HY-zeolite for enhancing the reactivity and the product selectivity*. Polymer Degradation and Stability 2002, **76**, 45-52.
- Dummersdorf H-U. et al.: *Method for the complete utilisation of high polymer waste products*. Patent US 5,055,167 (1991).
- Butcher Jr.: *Method of cracking polymeric materials catalyzed by copper*. Patent US 5,315,055 (1994).

Dr Piotr GRZYBOWSKI jest absolwentem Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej w Warszawie (1987). Stopień naukowy doktora nauk technicznych uzyskał na tym też Wydziale (1995). Od czasu ukończenia studiów do chwili obecnej jest pracownikiem Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej. Od wielu lat pełni funkcję Prezesa Warszawskiego Oddziału SITPChem. Zainteresowania: bioaerozole, filtracja gazów i cieczy, przetwórstwo polimerów, utylizacja odpadów, nowe materiały. Mail: grzybowski@ichip.pw.edu.pl

Sekcja 5 7KTh OCHRONA ŚRODOWISKA

- Koncepcje systemów zarządzania bezpieczeństwem procesowym**
A. Cieślak
- Ocena ryzyka wybuchu w środowisku pracy dla zakładów przemysłowych zagrożonych występowaniem atmosfer wybuchowych**
T. Piotrowski, W. Domański
- Dobór aktywnych składników zwilżacza do gaszenia pożarów lasów i torfowisk**
K. Prochaska, J. Rakowska, B. Twardochleb, B. Porycka
- Wzrost ryzyka procesowego przy obniżaniu zawartości siarki w produktach rafineryjnych**
A. Cieślak
- Symulacja odsiarczania spalin energetycznych metodą mokrą**
R. Łuźny, M. Kulażyński, J. Trawczyński, J. Walendziwski
- Wpływ materiału złoża na konwersję tlenków azotu podczas dwustrefowego spalania paliwa alternatywnego**
B. Kowarska, W. Żukowski, J. Baron, S. Kandefer
- Wysokotemperaturowa redukcja emisji N₂O z instalacji kwasu azotowego**
M. Wilk, M. Inger, J. Nieścioruk, P. Kowalik, J. Kruk
- Fluor w środowisku naturalnym**
M. Żebrowska, E. Kociołek-Balawejder
- Opracowanie metody utylizacji odpadów polioksymetylenu kwaśnym katalizatorem z zawrotem produktów rozkładu do procesu syntezy trioksanu**
P. Tyński, A. Łodyga, Z. Majerczyk, M. Kozioł, D. Minda-Data, M. Gruszczynski, R. Mazur, W. Mikulec, A. Rusin
- Porównanie aktywności katalizatorów Pd i Fe-Cr w procesie utleniania wodzianu chloralu**
K. Maj, A. Żarczyński, M. Kaźmierczak, M. Zaborowski, T. Paryczak, Z. Gorzka
- Usuwanie jonów chromu (III) z roztworów wodnych metodą ultrafiltracji micelarnej (MEUF)**
B. Konopczyńska, M. Dybko, K. Prochaska
- Siarczki w środowiskach wodnych – przegląd metod usuwania**
Ł.J. Wilk, E. Kociołek-Balawejder
- Kopolimer hybrydowy zawierający tlenki manganu jako heterogeniczny utleniacz As(III) – synteza i charakterystyka**
I. Jacukowicz-Sobala, D. Ociński, E. Kociołek-Balawejder
- Synteza i charakterystyka kopolimerów hybrydowych zawierających tlenki żelaza i manganu jako sorbentów As(III) i As(V)**
D. Ociński, I. Jacukowicz-Sobala, E. Kociołek-Balawejder
- Zastosowania adsorpcyjne sita molekularnego MCM-41 modyfikowanego częściowo karbonizowanym poliakrylonitrylem lub poli(alkoholem furfurylowym)**
R. Janus, A. Wach, P. Kuśtrowski, B. Dudek, M. Drozdek, A.M. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, P. Cool
- Wpływ temperatury na proces elektroplazmowej syntezy ozonu. Fakty i mity**
S. Jodzis
- Nowa, proekologiczna metoda barwienia papieru**
K. Blus
- Zaawansowane utlenianie w zastosowaniu do oczyszczania ścieków z produkcji barwnika Acid Black I**
A. Józwiak, R. Tosik
- Komplementarne oczyszczanie ścieków z produkcji barwników metodami utleniania chemicznego i osadu czynnego**
R. Tosik, K.W. Pyc
- Elektrochemiczna oraz fotoelektrochemiczna degradacja soli sodowej kwasu p-ksylenosulfonowego**
L. Osiewała, A. Socha, A. Perek, J. Rynkowski
- Unieszkodliwianie 2-etyloheksylosiarczanu sodu (EHS) metodą fotoelektrochemiczną**
A. Perek, A. Socha, L. Osiewała, J. Rynkowski
- Badanie utleniania 4-chlorofenolu w roztworach wodnych z zastosowaniem różnych metod**
A. Świątkowski, K. Kuśmierk
- Zastosowanie katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego do katalizacyjnego utleniania zanieczyszczeń fenolowych**
A. Węgrzyn, L. Chmielarz, W. Makowski, F. Kovanda