ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2008
Seria: GÓRNICTWO z. 284 Nr kol. 1795

Wiesław A. ŻMUDA, Barbara TORA, Stanisław BUDZYN
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

UTYLIZACJA ODPADOWYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH W INSTALACJACH DO KATALITYCZNEGO PRZEROBU TWORZYW SZTUCZNYCH

Streszczenie. W referacie przedstawiono koncepcję utylizacji odpadów powstających w instalacjach do krakingowego przetwarzania odpadów poliolefinowych. W instalacjach takich powstaje około 4% odpadów, które mogą wejść w skład paliwa alternatywnego jako czynnik energetyzujący mieszankę. Przedstawiono charakterystykę paliw alternatywnych uzyskanych z odpadów pokrakingowych z węglem kamiennym, mułami węglowymi lub trocinami.

SOLID RECOVERED FUEL MADE FROM WASTE PRESSURE LESS POLYOLEFIN CRACKING PROCESS

Summary. The aim of the investigation was to check the possibility of plastic waste utilization to made the energetic blends or solid recovered fuels. On used the wastes from plastic cracking. The use of Solid Recovered Fuels (SRF) derived from waste streams is expected to result in a significant contribution to the generation of sustainable energy. It could be used also in cement industry. On check the additivity of the energetic properties of the mixtures.

Wprowadzenie

Każda działalność człowieka, poza intelektualną, wiąże się ze stosowaniem materiałów, po przetworzeniu ich na wyroby finalne wchodzą do obiegu materiałowego, a po eksploatacji stają się odpadami. W krach Unii Europejskiej każdego roku powstaje ok. 500 kg odpadów na mieszkańca, z czego znaczna część trafia wprost na wysypiska. Specjaliści szacują, że każdego roku w naszym kraju produkuje się ok. 170 mln ton odpadów. Największe ilości odpadów wytwarza przemysł wydobywczy, następnie energetyczny i rolno-spożywczy.

Największy stopień (powyżej 80%) odzysku i unieszkodliwiania (z wyłączeniem składowania) odpadów odnotowuje się w przemyśle drzewnym (87%), hutniczym (83,8%) oraz wydobywczym (81,7%), natomiast najmniejszy - w przemyśle chemicznym (29,2%).

Zmiany w ilości i jakości odpadów wytwarzanych w Polsce w sektorze gospodarczym w perspektywie do 2014 r. zależeć będą przede wszystkim od rozwoju poszczególnych gałęzi przemysłu, rzemiosła i usług. Doświadczenia światowe wskazują, że na każdy 1% wzrostu PBK przypada 2% wzrost ilości wytwarzanych odpadów.

W najbliższej przyszłości przewiduje się utrzymanie stałego poziomu wytwarzania odpadów w sektorze gospodarczym. Wynika to z jednej strony z prowadzonej konsekwentnie polityki ekologicznej promującej metody minimalizacji i zapobiegania powstawaniu odpadów, z drugiej zaś zwiększenia kontroli nad wytwórcami odpadów z tzw. szarej strefy odpadowej. W dalszej perspektywie należy się spodziewać relatywnego zmniejszenia (w stosunku do wzrostu produkcji) ilości wytwarzanych odpadów.

W tabeli 1 zostały przedstawione ilości wyprodukowanych odpadów opakowaniowych w Polsce w przeliczeniu na tysiące Mg/rok oraz w kg/mieszkańca/rok. Ilość odpadów opakowaniowych stale wzrasta, co jest związane ze wzrostem PKB oraz ze stale rosnącą konsumpcją. W trzecim wierszu tabeli przedstawiono odpady z tworzyw sztucznych, których przewidywana produkcja w 2008 roku, w porównaniu z rokiem 2000, ma wzrosnąć o ok. 230 tys. Mg.

Tabela 1

Ilość odpadów opakowaniowych wyprodukowanych w Polsce w latach 2000-2007 [2]

Rodzaj materiału opakowaniowego	Masa odpadów opakowaniowych w latach 2000-2007				
	Jednostka	2000	2002	2005	2007
1	2	3	4	5	6
Papier i tekstura	tys. Mg	1219,9	1383,6	1695,0	1813,7
	kg/M/rok*	31,6	35,8	43,9	47,0
Szkło	tys. Mg	950,8	1037,9	1201,5	1295,2
	kg/M/rok*	24,6	26,9	31,1	33,6
Tworzywa sztuczne	tys. Mg	470,9	5341,1	654,3	699,4
	kg/M/rok*	12,2	13,8	17,0	18,1
Wielomateriałowe	tys. Mg	137,0	155,4	190,5	203,8
	kg/M/rok*	3,5	4,0	4,9	5,3
Blacha stalowa	tys. Mg	133,3	142,8	160,6	167,0
	kg/M/rok*	3,5	3,7	4,2	4,3
Aluminium	tys. Mg	38,9	41,7	46,4	48,3
	kg/M/rok*	1,0	1,1	1,2	1,3
Drewno i naturalne	tys. Mg	487,7	497,5	520,3	546,3
	kg/M/rok*	12,6	12,9	13,5	14,2
Razem	tys. Mg	3438,5	3793,8	4468,6	4773,7
	kg/M/rok*	89,0	98,2	115,8	123,7

* masa odpadów wytworzona w ciągu roku przez jednego mieszkańca

Według szacunków GUS w roku 2008 ilość wyprodukowanych odpadów opakowaniowych wynosić ma ok. 4,8 mln Mg. W perspektywie roku 2014, z uwagi na wprowadzone regulacje prawne, masa odpadów opakowaniowych powinna ulec ograniczeniu. Największy udział w ogólnej masie odpadów opakowaniowych stanowią odpady z papieru i tektury oraz szkła, następnie z tworzyw sztucznych; taki stan rzeczy w najbliższym czasie nie ulegnie zmianie [2]. Tworzywa sztuczne bardzo trudno ulegają biodegradacji, a stosunkowo tanie koszty ich wyprodukowania powodują, że ich zużycie stale wzrasta. Zwłaszcza w Polsce można obserwować znaczny wzrost wykorzystania tworzyw sztucznych, co niestety nie idzie w parze z ich recyklingiem. Obecnie największy wzrost produkcji i zużycia obserwuje się dla opakowań z tworzyw sztucznych lub z udziałem tworzyw sztucznych. Wzrost ten w ostatnim okresie kształtował się na poziomie 10% rocznie i był pięciokrotnie wyższy niż w krajach Europy Zachodniej.

Działania zmierzające do poprawy sytuacji w zakresie gospodarowania odpadami z tworzyw sztucznych w 2008 roku

W warunkach krajowych w odniesieniu do odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych powinien być rozbudowywany przede wszystkim recykling materiałowy, głównie dla odpadów jednorodnych polimerowo (PE, PP, PET), z których można uzyskać surowce wtórne o odpowiednich standardach jakościowych, znajdujące zbyt na rynku. Recykling chemiczny jest znacznie droższy i wymagałby kosztownych inwestycji technologicznych, co może nie być realne w obecnych warunkach gospodarczych kraju. Władze publiczne popierają inicjatywy budowy i rozbudowy technologii recyklingu chemicznego uzasadnione ekonomicznie i ekologicznie, np. produkcja nienasyconych żywic poliestrowych z odpadów PET, przetwarzanie odpadów poliolefin (depolimeryzacja katalityczna) w celu uzyskania parafiny i oleju parafinowego lub dodatków paliwowych itp.

Biorąc pod uwagę masę odpadów oszacowaną na 2008 r. (ok. 600 tys. Mg) 25% obowiązkowy limit recyklingu można wypełnić przez przetwórstwo poliolefin (najtańsze i stosunkowo proste technologie recyklingu), stanowiących ponad 60% udział w ogólnej prognozie wytwarzanych odpadów z tworzyw sztucznych oraz PET pochodzący z butelek do napojów oraz folii opakowaniowych. Przy obecnie utrzymującej się tendencji do wysokich cen tworzyw pierwotnych przewidywany jest wzrost popytu na surowce wtórne. Wprowadzenie obowiązku recyklingu odpadów opakowaniowych i konieczności udokumentowania jego wypełnienia oraz system opłat recyklingowych i produktowych poprawi relację cen między surowcami wtórnymi a pierwotnymi. Spowoduje to wzrost zdolności przetwórczych w różnych zakładach przetwarzających tworzywa sztuczne. Obecne

zdolności przetwórcze można szacować na ok. 60-80 tys. Mg i dotyczą one przede wszystkim recyklingu materiałowego poliolefin i PET.

W tym sektorze odpadów opakowaniowych władze publiczne zamierzają:

- wprowadzić dla producentów i użytkowników opakowań wymóg przeprowadzania analizy stosowanych opakowań lub systemów pakowania pod kątem przydatności do recyklingu, a także certyfikacji opakowań w tym zakresie,
- zwiększyć efektywność i rozszerzyć zakres selektywnej zbiórki (zwiększenie ilości pojemników i objęcie zbiórką większej liczby mieszkańców, inicjować działania informacyjne propagujące celowość segregacji odpadów na poszczególne polimery),
- określić rodzaje opakowań przydatnych do recyklingu, dla których zbiórka ma ekonomiczne uzasadnienie,
- zdecydowanie poprawić bazę techniczną przedsiębiorstw odbierających odpady w zakresie segregacji odpadów na poszczególne polimery i przygotowanie ich do przetwórstwa, zgodnie z warunkami odbioru technicznego określonymi przez zakłady przetwórcze,
- w perspektywie roku 2007 zwiększyć zdolności przetwórcze o ok. 60 - 80 tys. Mg,
- promować działania prowadzące do zwiększenia zapotrzebowania na wyroby z udziałem surowców wtórnych (akcje informacyjne propagujące wyroby wytwarzane lub z udziałem tworzyw wtórnych) [2].

Recykling materiałów polimerowych jest jednym z ważniejszych problemów gospodarki odpadami, których sumaryczna ilość w ostatnich dziesięciu latach wzrosła, szczególnie w aglomeracjach miejskich ponaddwukrotnie. Znaczna część odpadów tworzyw sztucznych wytwarzanych przez nasze społeczeństwo, bo ok. 73%, trafia wprost na wysypiska, przyczyniając się nieuchronnie do skażenia atmosfery, wód gruntowych, co coraz bardziej zagraża ludzkiej egzystencji. W tak zaistniałej sytuacji szansą na zmniejszenie nagromadzenia materiałów polimerowych jest ich recykling.

Utylizacja odpadowych materiałów polimerowych w instalacjach do katalitycznego przerobu tworzyw sztucznych

Technologia przetwarzania odpadowych tworzyw sztucznych poliolefinowych na węglowodory opracowana została w celu bezpiecznego i ekologicznego zagospodarowania tej grupy odpadów komunalnych i poprodukcyjnych. Instalacja służy do przetwarzania odpadowych tworzyw poliolefinowych na komponent, który może być całkowicie wykorzystywany w przemyśle chemicznym, kosmetycznym, farmaceutycznym i paliwowym. Instalacja umożliwia prowadzenie działalności produkcyjnej na skalę przemysłową o wysokim stopniu rentowności.

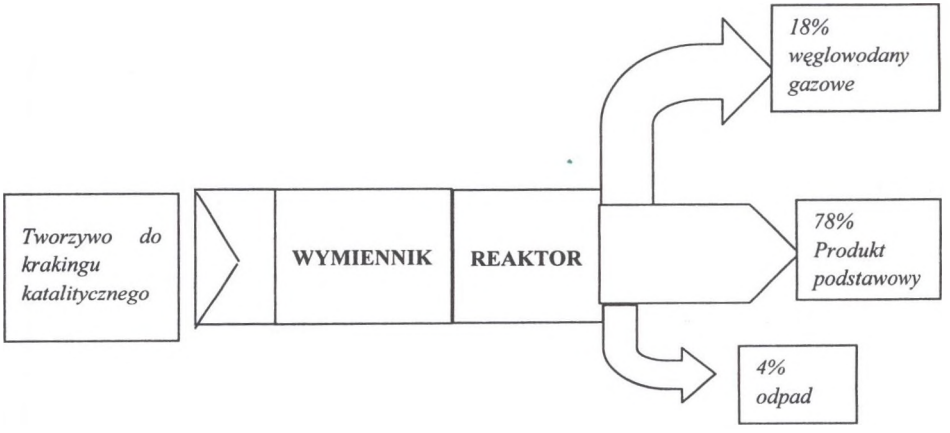
Surowcem do procesu transformacji są:

- polietylen: wysokociśnieniowy o małej gęstości, niskociśnieniowy o małej gęstości, liniowy, niskociśnieniowy o dużej gęstości,
- polipropylen: ataktyczny, syndiotaktyczny, izotaktyczny.

Surowiec do technologii powinien spełniać następujące wymagania:

- dopuszczalne są zanieczyszczenia w postaci piasku i kurzu,
- dopuszczalne są nadruki na odpadowych opakowaniach z tworzyw sztucznych,
- dopuszczalne jest przetwarzanie tworzyw o różnej barwie,
- dopuszczalne jest przetwarzanie różnych postaci zużytych produktów wyprodukowanych z polietylenu i polipropylenu,
- dopuszczalne jest wymieszanie polietylenu i polipropylenu w dowolnych proporcjach,
- niedopuszczalne są domieszki znaczących ilości innych tworzyw sztucznych oraz innych substancji organicznych, które zawierają chlor, azot, siarkę, grupy karbonylowe,
- niedopuszczalne są zanieczyszczenia w postaci metali, drewna, kamieni itp.

Proces krakingu przebiega w dwóch etapach termicznych, co jest uzależnione od rodzaju i stopnia zanieczyszczenia odpadowych polimerów oraz powoduje uzyskanie odpowiedniego składu produktu bazowego. Na rysunku 1 przedstawiono szacunkowy bilans materiałowy instalacji do katalitycznego przerobu odpadów z tworzyw sztucznych wraz ze schematycznym ujęciem przykładowego bloku reakcyjnego.



Rys. 1. Bilans materiałowy instalacji do katalitycznego przerobu odpadów z tworzyw sztucznych
Fig. 1. The material balance of catalytic processing of plastic wastes

Produktem finalnym procesu transformacji jest mieszanina węglowodorów o znacznie krótszych w porównaniu z polimerami wyjściowymi tworzyw łańcuchach, która w temperaturze pokojowej występuje w postaci zestalonej.

Produkt podstawowy, otrzymywany w wyniku krakingu, charakteryzuje się: składem pierwiastkowym (w przybliżeniu) węgiel C - 86%, wodór H - 14 %, nie zawiera azotu, siarki, chloru, składa się z węglowodorów o stosunkowo dużej ilości grup metylenowych, nie zawiera znaczących ilości związków aromatycznych, ani związków mających grupy karbonylowe i alkoholowe, nie stwierdzono obecności wiązań potrójnych oraz sprzężonych wiązań podwójnych.

Poszczególne frakcje węglowodorowe o różnych temperaturach wrzenia można rozdzielić drogą destylacji. Produkt ten może być wykorzystywany jako: surowiec w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym, jako surowiec wyjściowy w innych gałęziach przemysłu chemicznego, np. do wytwarzania produktów chemii gospodarczej, jako syntetyczne paliwo do napędu stacjonarnych silników spalinowych, np. agregatów prądotwórczych, które mogą być włączone w krajowy system energetyczny.

W trakcie procesu otrzymujemy stosunkowo niewielką ilość odpadu (2-4% w stosunku do wsadu) w temperaturze otoczenia stanowi on produkt stały. Odpad odprowadzany jest z instalacji w postaci płynnej. Temperatura odprowadzania odpadu wynosi powyżej 300^0C. Z uwagi na wysoką kaloryczność nadaje się do wykorzystania w elektrociepłowniach i cementowniach, dzięki czemu można odzyskać zawartą w nim energię.

Instalacje tego typu ogrzewane są różnego rodzaju paliwami i dysponują znacznymi ilościami ciepła odpadowego, które może być efektywnie wykorzystane.

Badania własne

Celem podjętych badań było określenie możliwości wykorzystania odpadu z krakingu tworzyw sztucznych do produkcji paliw alternatywnych, szczególnie pod kątem ich wykorzystania w przemyśle cementowym oraz sprawdzenie addytywności cech energetycznych wytworzonych mieszanek.

Do badań przyjęto: odpad pokrakingowy, trociny, węgiel kamienny oraz muł węglowy. W tabeli 2 przedstawiono właściwości fizykochemiczne i energetyczne surowców przyjętych do badań.

Tabela 2

Właściwości fizykochemiczne i energetyczne surowców wyjściowych

Surowiec	Wilgoć W^a %]	Części lotne V^a [%]	Popiół A^a [%]	Ciepło spalania Q^a_s [kJ/kg]
Trociny	22,9	65,3	1,1	16 300
Węgiel kamienny	1,2	9,6	7,4	31 100
Muł węglowy	24,1	-	24,2	23 100
Odpad pokrakingowy	0,4	65,2	18,2	35 200

Trociny, węgiel kamienny i muł węglowy mieszano z odpadem z procesu krakingu w proporcjach 1:1 w temperaturze płynności odpadu krakingowego, a otrzymany granulat poddano podstawowym badaniom fizykochemicznym i energetycznym.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki analiz właściwości fizykochemicznych i energetycznych mieszanek badanych surowców wraz z odpadem pokrakingowym.

Tabela 3

Właściwości fizykochemiczne i energetyczne surowców energetycznych mieszanek badanych surowców wraz z odpadem pokrakingowym

Surowiec	Wilgotność W^o	Części lotne V^a [%]	Popiół A^a [%]	Ciepło spalania Q^a_s [kJ/kg]
Trociny + odpad pokrakingowy	12,1	65,1	9,7	25 200
Węgiel kamienny + odpad pokrakingowy	1,1	36,8	13,2	33 000
Muł węglowy + odpad pokrakingowy	11,9	-	22,1	28 800

Uzyskane wartości otrzymanych granulatów mieszanin z odpadem pokrakingowym wykazują addytywność poszczególnych cech fizykochemicznych, co ułatwia komponowanie założonych wstępnie właściwości produktu końcowego.

Otrzymane w wyniku mieszania badanych surowców z odpadem pokrakingowym granulaty cechowały się wysoką wytrzymałością mechaniczną. Granulaty te były hydrofobowe.

Podsumowanie

Średniej wielkości zakład utylizujący metodą krakingową tworzywa sztuczne w ciągu miesiąca wytwarza ponad sto ton tego odpadu. Zakładając przedstawione wyżej proporcje mieszania (1:1) z innymi surowcami, otrzymujemy około 250 - 300 Mg wartościowego paliwa alternatywnego miesięcznie.

Zakłady tego typu z uwagi na konieczność podgrzewania reaktorów krakingowych dysponują znacznymi nadwyżkami ciepła odpadowego, które może posłużyć do podsuszania niskokalorycznych, wilgotnych surowców kierowanych do mieszania z odpadem pokrakingowym oraz do podtrzymania temperatury samego procesu mieszania komponentów.

Zaproponowana metoda produkcji paliwa alternatywnego może być szczególnie przydatna do energetyzacji małowartościowych pod względem energetycznym materiałów odpadowych (przykładowo muły, szlamy i osady).

Optymalizacja udziału odpadu pokrakingowego w mieszaninie z wytypowanym odpadem może być prowadzona w szerokim zakresie udziału procentowego w zależności od założonych potrzeb właściwości energetycznych produktu finalnego.

Bibliografia

1. Ambrożewicz P.: Zwarty system zagospodarowania odpadów, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1999.
2. Uchwała Rady Ministrów nr 219 z dnia 29 października 2002 roku, w sprawie krajowego planu gospodarki odpadami.
3. Łędzki A.K. (red.): Recykling materiałów polimerowych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
4. Ambrożewicz P.: Odpady i surowce wtórne. Wybrane zagadnienia dotyczące definiowania pojęć, Normalizacja 1995, nr 1.
5. http://huby.seo.pl/13_recykling/131_kpgo.htm.
6. http://odpady.org.pl/articles.php?id=192.
7. http:// wwwnt.if.pwr.wroc.pl/KWAZAR/materia/146187/ podzial.htm
8. Żmuda W.A., Budzyń S., Tora B.:Characteristic and possible trends of waste from polyolefin cracking process, Proceedeing of XII International Conference on Environement and Mineral Processing, Ostrava, Czechy, 2008.

Praca została wykonana w ramach prac statutowych AGH nr 11.11.210.120

Recenzent: Dr hab. inż. Andrzej ŚLĄCZKA, prof. Politechniki Śląskiej

Abstract

In petroleum geology and chemistry, cracking is the process whereby complex organic molecules such as kerogens or heavy hydrocarbons are broken down into simpler molecules (e.g. light hydrocarbons) by the breaking of carbon-carbon bonds in the precursors. The rate of cracking and the end products are strongly dependent on the temperature and presence of any catalysts. Cracking, also referred to as pyrolysis, is the breakdown of a large alkane into smaller, more useful alkenes and an alkane. Cracking hydrocarbons is when on separate long chain hydrocarbons into short ones.

Oil refinery cracking processes allow the production of "light" products such as LPG and gasoline from heavier crude oil distillation fractions such as gas oils and residues. Fluid Catalytic Cracking (FCC) produces a high yield of gasoline and LPG while hydrocracking is a major source of jet fuel, diesel, naphtha and LPG. Laboratory studies were carried out at the University of Science and Technology (AGH) on the possible use of the plastic wastes as an additive to the solid fuel. Waste from cracking process was tasted as a feed to solid recovered fuel production. This technology allow to use every kind of plastic waste (polypropylene, polythene). Feed for proposed process should fulfill following requirements: admissible are: dirts as sand and dust, overprints on wrappers, inadmissible are the materials which contain chlorine, nitrogen, sulphur, carbonyl group. Combustible waste materials are converted into highly efficient fuel by subjecting such materials to size reduction in suitable size-reducing equipment. The last piece of the equipment is a mill which pulverizes the waste materials into fine particles having a high surface to mass ratio and forming a highly efficient fuel when these particles are directly injected into a combustion reactor operating at high temperature. The properties of the mixtures were compared with coal. The aim of the investigation was to check the possibility of plastic waste utilization to made the energetic blends or solid recovered fuels. The use of Solid Recovered Fuels (SRF) derived from waste streams is expected to result in a significant contribution to the generation of sustainable energy. It could be used also in cement industry.