

Tworzywa polimerowe w zrównoważonym rozwoju – od potrzeby użycia do potrzeby zużycia

Cz. II. Powrót do monomerów

Jacek Kijeński¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.11.2](https://doi.org/10.14314/polimery.2019.11.2)

Streszczenie: Dokonano krytycznej analizy strategii zapobiegania powstawaniu odpadów tworzyw polimerowych i ich zagospodarowania zgodnie z Pakietem Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ). Wskazano na słabe punkty tej strategii, wynikające ze sprzeczności założeń z kryteriami ekonomicznymi, termodynamiką, rzeczywistymi celami ochrony środowiska i oczekiwaniami społecznymi, a także z niezależności struktury dominujących na rynku europejskim artykułów codziennego użytku oraz o zastosowaniach przemysłowych. Przeprowadzono ocenę rzeczywistych możliwości realizacji recyklingu odpadów tworzyw polimerowych, zgodnie z nadrzędnym celem GOZ, jakim jest powrót do strumieni surowcowych, pozwalający na ograniczenie zużycia surowców mineralnych. Wykazano, że najbardziej realistycznym rozwiązaniem jest powrót do monomerów na drodze zgazowania (ko-zgazowania) odpadów „plastików” (poliolefiny) i przerobu metanolu zsyntetyzowanego z jego produktów lub na drodze depolimeryzacji chemicznej i termicznej (w wypadku polimerów podatnych na te procesy, np. PET, PUR).

Słowa kluczowe: Gospodarka o Obiegu Zamkniętym, ochrona środowiska, recykling, zgazowanie, depolimeryzacja.

Polymeric materials in sustainable development – from the need to use to the need for wear

Part II. Return to monomers

Abstract: The critical analysis of the strategies of the prevention of the rise and accumulation of polymeric wastes was performed and the proposals for their processing according to the Packet for the Circular Economy have been presented. The weak points of these strategies resulting from contradictions with economic criteria, thermodynamics rules, real aims of the environment protection and the community expectations, finally also from the knitted influence of the EU administration onto structure of household and industrial articles dominating on the European market were demonstrated. The estimation of the real chances of the polymeric wastes recycling according to the principal goal of the CE, which is the come-back to the raw material streams allowing the reduction of the crude oil and other mineral sources consumption have been also carried out. It was shown that the most realistic resolutions of the problem are: the return to the monomers on the way of gasification (or co-gasification) of plastic wastes (polyolefins) and processing of methanol synthesized from syngas by MTO or MTP methods and by the thermal or chemical depolymerization carried out in the case of susceptible to these processes (e.g. PET or PUR).

Keywords: Circular Economy, environmental protection, recycling, gasification, depolymerization.

Celuloid wtargnął w świat wiktoriański i na zawsze zmienił strukturę rynku. Szeroka dostępność i atrakcyjna cena wykonanych z niego dóbr wzmocniła rozrastającą się lawinowo klasę średnią, do której wyznacznikiem

¹⁾ Politechnika Warszawska Filia w Płocku, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Instytut Chemii, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, e-mail: Jacek.Kijenski@pw.edu.pl

przynależności stało się posiadanie. Bakelit i pojawiające się po nim z zadziwiającą szybkością nowe materiały polimerowe, o właściwościach pozwalających spełniać niemal każde wymagania techniczne, następnie odkrycia Karla Zieglera i Giulio Natty, nadające poliolefinom – najpowszechniej wykorzystywanym materiałom polimerowym – nowe cechy użytkowe przy zredukowanych nakładach na ich otrzymywanie, sprawiły, że dobrowolnie, a nawet z największą ochotą, zamieszkaliśmy w barw-

nym i wygodnym świecie zorganizowanym i urządzonym przez nielubiane dziś propagandowo „plastiki”. Miarą standardu życia jest dążenie do zaspokajania coraz mniej oczywistych potrzeb, na czele z jedną, konsekwentnie trwałą – żądzą posiadania. Światowy rynek tworzyw polimerowych jest wyjątkowo wiarygodnym odbiciem sytuacji ekonomicznej państw i regionów świata – wielkość i zapotrzebowania gospodarki narodowej na tworzywa polimerowe i ich roczne zużycie *per capita* to wyjątkowo konkretne parametry oceny poziomu rozwojowego organizacji państwowej, a tym samym standardu życia przeciętnego obywatela.

Bilans handlu zagranicznego w tym obszarze może być natomiast miarą dojrzałości krajowej branży chemicznej. Świat intensywnie się rozwija, a istotnym elementem tego rozwoju są: wzrost zapotrzebowania na tworzywa polimerowe oraz ich zużycie, skutkujące (z pewnym opóźnieniem) stale zwiększającym się strumieniem odpadów poużytkowych. Te z kolei, co wcześniej przedstawiłem na przykładzie materiałów opakowaniowych, w ogromnej większości trafiają na składowiska i do otwartego środowiska. Według danych PlasticsEurope w 2016 r. świat zużył 280 mln ton tworzyw polimerowych (bez tworzyw termoutwardzalnych, materiałów powłokowych, klejów, stanowiących dalsze ok. 58 mln ton). W tym samym czasie zapotrzebowanie krajów europejskich na tworzywa polimerowe sięgało 49,9 mln ton (Niemcy – 24,5%, Włochy – 14,2%, Francja – 9,6%, Hiszpania – 7,7%, Wielka Brytania – 7,6%, Polska – 6,3% – ok. 3,1 mln ton). W Polsce różnica między zapotrzebowaniem na tworzywa polimerowe, a ich produkcją, mierzona saldem handlu zagranicznego, od lat jest ujemna i obecnie wynosi ok. 2 mln ton. Ten negatywny bilans przedstawia się jeszcze gorzej w układzie cenowym. Jak już wspominałem (Cz. I), krajowy przemysł produkuje tylko wybrane tworzywa inżynierskie, nie wytwarza poliwęglanów, mimo tradycji rozwojowych w tym obszarze, oraz poli(metakrylanu metylu), mimo że rynek wewnętrzny wskazuje na nadpodaż acetonu. Podobnie jak w całym obszarze chemii przemysłowej, sektor tworzyw polimerowych wykazuje, jak to kiedyś nazwała „Gazeta Wyborcza”, „ociężałość”. Produujemy wielkotonażowe polimery o niewielkiej wartości dodanej, a sprowadzamy produkty znacznie bardziej wyrefinowane. Problem ten dotyczy całej Europy. Udział produkcji europejskiej w całkowitej produkcji światowej wynosi około 19%, to niemal tyle samo, co w wypadku krajów regionu NAFTA (Ameryka Północna) i zdecydowanie mniej niż krajów Azji (50%, z czego Chiny 29%). Prezentowane wcześniej [1] prognozy rozwojowe sektora produktów wysoko przetworzonych – tworzyw inżynierskich – mierzone szacowanymi stopami wzrostu – w odniesieniu do Europy są znacznie mniej korzystne niż w odniesieniu do krajów azjatyckich i regionu NAFTA.

Przedstawione porównanie potencjałów produkcyjnych jest niezwykle czytelne w kontekście przewidywania światowego zarządzania gospodarką tworzy-

wami polimerowymi w całym obszarze bilansowym „kołyska → grób → kołyska”. Polityka Unii Europejskiej w zakresie gospodarki odpadami, sformalizowana m.in. w Pakiecie „Circular Economy”, ale wyrażona też za pomocą działań nielegislacyjnych, zakłada zwiększenie nacisku na Rozszerzoną Odpowiedzialność Producentów (*Extended Producer Responsibility*) w obszarze nie tylko recyklingu, ale też projektowania i produkcji wyrobów (*eco-design*). Dotyczy to głównie zwiększenia trwałości artykułów wykonanych z tworzyw polimerowych, możliwości ich naprawy, recyklowalności (obejmującej łatwość rozdzielenia elementów dóbr codziennego użytku po osiągnięciu przez nie statusu odpadu, w celu łatwiejszej segregacji) i wreszcie biodegradowalności materiałów konstrukcyjnych (tylko po co?).

Wróćmy do możliwości sprawczych Pakietu „Circular Economy” i wielu wcześniejszych dokumentów unijnych. Osadzona w powidokach ery postkolonialnej i ufna wielkiemu bagażowi doświadczeń swojego zmęczonego antyku [2] Wspólnota Unijna realizuje wytrwale misję naprawiania (ratowania) świata. Równe niemal klasykowi (*Nasze dzieło prawoje*) przekonanie o słuszności (mimo wszystko) wytyczanych celów nie pozwala przyjmować do wiadomości bezprecedensowych porażek: np. 3 × 20 na 2020 – (pakiet energetyczno-klimatyczny zakładający, że kraje UE dokonają redukcji o 20% emisji gazów cieplarnianych w stosunku do poziomu emisji z 1990 r., zwiększą do 20% udział zużycia energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii, o 20% zwiększą efektywność energetyczną w stosunku do prognoz na rok 2020 oraz zwiększą o co najmniej 10% udział biopaliw w ogólnym zużyciu paliw transportowych), o wiele mniej skuteczne niż perełowskie 1000 szkół na Tysiąclecie i 100 000 drzew na Tysiąclecie, powszechne promowanie biodiesla (na przykład światu, który „poszedł” w etanol, miało być ECO-100 i ECO-80, a jest ECO-8), utopijna wizja podziemnego składowania CO₂ (przeszła do niebytu stanowiskiem KE z 2016 r.) i wiele innych. Zalecenia przyjęte w pakiecie „Circular Economy” i wytyczone w nielegislacyjnym planie działań mogą okazać się równie niewykonalne, albo wręcz niesłuszne, jak wspomniane wcześniej.

Parlament Europejski i Komisja Europejska określają jedynie kierunki wytyczone przez jasną i szeroką drogę Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Jej pierwsi użytkownicy – przemysł i członkowie europejskich społeczeństw – będą zmuszeni działać pod legislacyjnym i organizacyjnym (ale czy zorganizowanym) nadzorem administracji państwowej.

PSUCIE PRZEZ NAPRAWIANIE

Zadania wyznaczone dla przemysłu w sferze wytwarzania to wspomniany już wcześniej, generujący przede wszystkim koszty *eco-design*. Koszty to utrata przewagi konkurencyjnej, którą w wielu obszarach przemysł europejski w zestawieniu z azjatyckimi tygrysami i smokami ma niewielką. Co będzie źródłem kosztów? Zalecenia do-



Ilustracja 1. Moduł napędowy koparki Xerox Color Cube 8570 – przykładnia z kołami zębatymi z „plastiku”; super precyzyjne, ekonomiczne, ale czy naprawialne?

Illustration 1. The driving module of photocopier Xerox Color Cube 8570 – the plastic gear; super-precise economic, but is it repairable?

tyczące możliwości naprawy i zwiększenia recyklowalności wyrobów, obejmującej ich „rozkładalność” na części, skutkującą gotowością do segregacji. Oba zalecenia są pod prąd nurtów rozwojowych technologii 4.0, gdzie wcześniejsze możliwości wtryskiwania rozszerzone potencjałem druku 3D stworzyły warunki precyzyjnego wytwarzania całych zespołów elementów (oczywiście nierozdzielnych, a zatem do wymiany, a nie naprawy). Ponadto elementy z tworzyw polimerowych można bezpośrednio wtryskiwać na zamocowaniach i wspornikach, techniką wtryskiwania można także łączyć za pomocą „plastiku” elementy z różnych materiałów, co w istotnym stopniu ogranicza liczbę operacji montażu. Od dawna dotyczy to zwłaszcza tworzyw polimerowych stosowanych w przemyśle samochodowym (blisko 30% części pojazdu jest wykonana z tworzyw polimerowych), pionierskie były tu poliwęglanowe kompaktowe obudowy świateł głównych, potem tylne drzwi z szybą, monolitowe osłony tłoków, zderzaki), a także w bardzo szerokim zakresie artykułów gospodarstwa domowego, sprzętu audio-video i informatycznego. Powrót do starych, znacznie mniej precyzyjnych i bardziej pracochłonnych metod raczej nie jest możliwy.

POD PRĄD TERMODYNAMICE I STANDARDOWI ŻYCIA

Trwałość wyrobów to kolejna ryzykowna dominanta zaleceń UE. Trwałe w użyciu to także trwałe po zużyciu. Logika tego związku wynika z termodynamiki, zbioru zasad, których (wbrew nadziejom wielu) człowiek nie jest w stanie naruszyć, a próby ich obejścia są zwykle bezsen-

sownie kosztowne. Warto tu przywołać przykład z nieodległego obszaru ekorozwoju – uporczywego promowania przez UE poszukiwań metod chemicznej sekwestracji CO₂ (jednego z najtrwalszych produktów przemian organicznych), które doskonale wpisują się w symbolikę węża pożerającego (energetycznie) swój własny ogon. Trudności recyklingu tego co trwałe doświadczaliśmy już, próbując skomercjalizować (czyszcząc tym samym środowisko) ścieżki użytkowego wykorzystania kopolimeru ABS, wieloskładnikowych kompozytów z technologii wielkogabarytowych (wiatraki, sprzęt pływający), czy wreszcie tworzyw napełnionych uniepalniaczami.

Dylemat „Mercedes czy Trabant” będzie rozstrzygnięty (nie po raz pierwszy zresztą) nie za pomocą elektronicznych urządzeń do głosowania lub w wyniku referendum, ale na wolnym rynku. Zwycięży wersja krótko żyjących, ale efektownych, zmieniających swój *design* gadżetów, wyposażonych w ciągle nowe (rzadko niezbędne) funkcje i możliwości. Patologicznymi przykładami takiego rozwoju są telefony mobilne lub miejskie SUV-y (z ostatniej telewizyjnej reklamy SUV-a Toyoty: *mój samochód ma tyle rzeczy, że większości jeszcze nie odkryłam*). Decydującymi czynnikami rynkowymi będą: cena, typowa dla produktów masowych, stabilizowana przez małą pracochłonność i dążenie do stosowania coraz tańszych materiałów; agresywna reklama, stwarzająca zapotrzebowanie i rekomendująca nowy styl posiadania; wreszcie, towarzysząca człowiekowi od początku antropomorfizacji, chęć zmian i posiadania czegoś nowego. Ostatniego czynnika – nieodzownego atrybutu życia wolnego człowieka – nie zmieni promowanie w mediach szycia toreb na zakupy ze starych firanek (kto przechowuje stare firanki?) czy szycia sukienek nowych ze starych, w których panie wyglądają jak „bieda-lalki”, szyte dla dziewczynek domowym sposobem w czasach reżimu Jaruzelskiego. Najpotężniejszym decydemtem będzie jednak przemysł, wielkie koncerny dostarczające produktów finansujących rozwój społeczeństw i organizacji państwowych, stwarzające miejsca pracy (wg danych PlasticsEurope branża daje zatrudnienie 1,5 mln pracowników w krajach UE, a każde nowe miejsce pracy w przemyśle tworzyw polimerowych daje impuls do tworzenia dwóch dodatkowych w innych branżach), dla których gwarantami funkcjonowania w kapitalistycznym systemie stosunków społecznych są rosnąca sprzedaż, zmniejszające się koszty i w efekcie to, co jest sensem ich istnienia – zapełnienie portfeli akcjonariuszy. Ciągła wymiana dóbr codziennego użytku jest jednocześnie warunkiem postępu świata. Napędza rozwój i stwarza jedyny wiarygodny poligon do testowania nowych rozwiązań, stanowiąc fundament do poszukiwań i implementacji następnych. Zgodnie z ewangelijnym przesłaniem człowiek zarządza światem braci mniejszych i przyrodą nieożywioną, zarządza coraz lepiej, rozwijając technikę (także chroniąc środowisko naturalne). Przemysł istnieje i rozwija się dzięki postępowi techniki, a jednocześnie ten postęp tworzy. Ignorowanie

rozwoju przemysłu przez organy UE skutkowało na przełomie tysiącleci deindustrializacją Europy, której efekty odczuwamy do dziś. Europa odstała w wyścigu konkurencyjnym i dziś, w przeważającym obszarze przemysłu petrochemicznego, a w produkcji masowych tworzyw w szczególności, hegemonami rynku są inni. To też powinno zastanowić głoszących za przyjęciem Pakietu „Circular Economy” w zakresie tworzyw polimerowych, w tym materiałów opakowaniowych. Towary rynkowe, zarówno spełniające (mało prawdopodobne) zalecenia i plany działań w zakresie Pakietu „Circular Economy”, jak i ich niespełniające są w znacznej większości produkowane poza UE, w obszarze, który jedynie wolicjonalnie i werbalnie jest kontrolowany przez organizacje ponadnarodowe i porozumienia międzynarodowe. Wcześniej skorzystały na tym europejskie koncerny o zasięgu światowym – przeniosły swoje, obciążone kosztami emisji CO₂, aktywności produkcyjne do Chin, Indii i krajów Azji Płd.-Wsch., dzięki czemu ich wolne od tych kosztów produkty stały się konkurencyjne wobec np. produktów naszego przemysłu azotowego. Czy jesteśmy zatem w stanie wymóc dostosowanie się do zaleceń Pakietu na dostarczających na rynek UE dobra codziennego użytku wykonane z „plastików” lub zawierające wykonane z nich elementy? Moim zdaniem nie, dlatego, że po pierwsze, strumień nieobciążony technologicznie i kosztowo zobowiązaniami dotyczącymi *życia po życiu* jest bardzo szeroki. Po drugie trudno sobie wyobrazić stawianie barier celnych lub stosowanie innych restrykcji wobec artykułów niespełniających zaleceń dotyczących naprawialności czy gotowości do segregacji użytkowej. Brakuje w tym wypadku jakichkolwiek kryteriów decyzyjnych, takich jak określone w odniesieniu do stosowania słusznych i egzekwowalnych barier dla produktów zawierających komponenty szkodliwe, niebezpieczne lub niespełniające wymogów REACH. Czy jednak można sobie wyobrazić zahamowanie istotnej części azjatyckiego importu? Czy mamy jakąkolwiek możliwość substytucji? Wystarczy żeby decydenci i ich doradcy spojrzeli na metki produkcyjne ubrań, artykułów biurowych, telefonów i przedmiotów codziennego użytku.

Po zapobieganiu powstawaniu, wielokrotne użycie jest drugim unijnym priorytetem w zakresie zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych. Zalecenie słuszne, zależne od sprawności organizacyjnej administracji samorządowej, powinno dotyczyć opakowań z najcenniejszych tworzyw polimerowych. Wykonanie go jest obciążone kosztami mycia i sterylizacji oraz ryzykiem (bio)hazardu, a także koniecznością znakowania w celu umożliwienia odczytu wieku asortymentu. W Polsce zalecenie to nie jest zrealizowane efektywnie.

I'm a Barbie girl in a Barbie world; Life in plastic, it's fantastic; You can brush my hair, Undress me everywhere; Imagination, Life is your creation. Tak jak Barbie w piosenke zespołu Aqua (1997) żyjemy w świecie z „plastiku”, którzy sami stworzyliśmy. Tworzywa polimerowe są wszę-

dzie, wokół nas i w nas, i to wcale nie w postaci „mikroplastików” zanieczyszczających wody powierzchniowe świata. Wcześniej nici chirurgiczne, wypełnienia zębów, protezy, implanty, stenty, a obecnie wydrukowane techniką 3D serca, w nieodległej przyszłości – trzustki [3]. Czy umysł człowieka, który może mieć serce z „plastiku” będzie kwestionować sens świata w XXI stuleciu? Nie! Trzeba tylko nauczyć się kreować ten świat od początku do końca.

Zacytowana wcześniej opinia Conrada MacKerrona, konsultanta raportu Ellen McArthur Foundation, dotycząca wysoko inżynierskich tworzyw opakowaniowych zalegających w środowisku, kończy się stwierdzeniem: (...) *niezależnie, czy jesteś adwokatem środowiska, czy też nie, to są odpady materiałów posiadających znaczącą wartość. To nie jest dobry biznes.*

Trudno się z tą opinią nie zgodzić. Niezależnie od wskazanych wcześniej przyczyn zanieczyszczenia środowiska „plastikami”, ich odpady w łańcuchu wartości powinny generować przychody, a nie uporczywe koszty.

PIENIĄDZ RZĄDZI ŚWIATEM

Bilans kosztów we współczesnej technologii procesowej jest bardzo złożony. Obok rzeczywistych nakładów obejmujących inwestycję, wsad surowcowy, robociznę, użytki, promocję, marketing, itp., znaczną rolę odgrywają w nim koszty abstrakcyjne, pokrywające zewnętrzne zobowiązania finansowe ustalone arbitralnie w sposób nieprzewidywalny albo słabo przewidywalny i pozbawione racjonalnej wyceny. Są to: koszty emisji, obciążenia o charakterze podatkowym (łagodzone przez równie arbitralnie ustalone ulgi), kary środowiskowe za podejmowanie określonych działań, bądź ich zaniechanie, wreszcie wydatki związane z koniecznością zwalczania pojawiającego się nieoczekiwanie czarnego PR. Ta druga nieprognozowalna sfera ma charakter szybkozmiennej i w kategoriach naprawy świata, czyli ochrony środowiska, nie powinna stanowić podstawy do uzasadniania decyzji o wyborze skutecznych i efektywnych metod zagospodarowywania odpadów z tworzyw polimerowych. Wobec obecnej skali wytwarzania odpadów oraz faktów, że kulminacja ich strumienia (poza odpadami materiałów opakowaniowych), dotrze do nas za ok. 10 lat oraz że czeka nas nieunikniona likwidacja depozytu odpadów „plastiku” zalegających w środowisku (w pracach w latach 2010–2011 szacowaliśmy depozyt w Polsce na 60 mln ton) oraz składowisk z przeszłości, podejmowane w omawianym zakresie decyzje muszą mieć charakter strategiczny i systemowy. Realizacja głównych ścieżek przerobu odpadów tworzyw polimerowych nie może być zakłócana niepewnymi procesami legislacyjnymi, dotyczącymi np. wprowadzenia Dyrektywy RED-2, nie do końca spójnej z, planowaną jako długofalowa, Dyrektywą RED.

Wskaźnikiem klarownym, niezawodnym, doskonale czytelnym dla fizyki (termodynamika) i inżynierii procesowej, a więc teorii i praktyki wszelkich działań wy-

twórczych i przetwórczych jest nakład energetyczny. Jego wielkość, nawet przy zmienności źródeł, a co za tym idzie i cen energii, stanowi kryterium poprawności działania od skali mikro do skali globalnej. Warto przypomnieć, że w przyrodzie obniżenie entropii określa sens życia i istnienia.

Dalsze pozycje w hierarchii działań Komisji Europejskiej obejmujących zagospodarowanie odpadów dotyczą recyklingu (odzysku). Odpady przemysłowe – jednorodne, o znanej przetrwaniu etiologii i charakterystyce – są integralnym elementem łańcucha produkcyjnego i łańcucha kosztów firmy i nie będą stanowić obiektu dalszych rozważań.

Pozostałe odpady poużytkowe: opakowaniowe, konstrukcyjne, elektryczne, elektroniczne występują w postaci strumieni zmieszanych, przeważnie z innymi odpadami (komunalnymi lub budowlanymi), przy czym ich poszczególne elementy mogą zawierać różne rodzaje tworzyw polimerowych i różne inne materiały (ceramika, metale, itp.). Istnieje wiele możliwości odzyskania z odpadów tworzyw polimerowych energii, materiałów, surowców, bądź cennych chemikaliów bazowych. Podstawę decyzji o sposobie zagospodarowania takich odpadów nie może jednak stanowić „atrakcyjność naukowa” rozwiązań lub powierzchowny bilans ekologiczny i wymowa propagandowa, muszą to być analizy cyklu życia (*Life-cycle Assessment*) w ujęciu znacznie szerszym niż przedstawiony w raporcie Komisji Europejskiej (JCR Technical Report) „Life cycle assessment for the impact assessment of policies” [4], bo obejmującym integrację, ale też możliwe konflikty interesów przemysłu wytwórczego i rolnictwa, a przede wszystkim ogół czynników energetycznych oraz wynikające z nich aktualne i perspektywiczne czynniki ekonomiczne.

Każdy proces odzysku powinien być programowany przy założeniu:

- ograniczenia do minimum nakładów energetycznych na wstępne przygotowanie (w tym segregację, wyodrębnianie, oczyszczanie, frakcjonowanie, itp.) surowca i końcową obróbkę produktów;
- jak największą skalę przerobu surowca odpadowego – w wypadku recyklingu surowcowego i chemicznego – jeżeli nie porównywalną, to przynajmniej znaczną w porównaniu ze skalą tradycyjnych procesów wytwarzania tych produktów;
- pełnego wykorzystania otrzymanych produktów jako surowców chemicznych lub nośników energii;
- wyeliminowania stosowania substancji pomocniczych (rozpuszczalniki – poza stosowanymi bezpośrednio w operacji konwersji odpadów – środki myjące, czyszczące, piorące);
- minimalizacji oddziaływania wykorzystywanych technik procesowych i wszystkich wytwarzanych produktów oraz produktów ubocznych na środowisko naturalne (dotyczy to jednak występowania rzeczywistych zagrożeń, jak np. szkodliwych emisji lub niebezpiecznych ścieków opuszczających kompleks produkcyjny, a nie za-

grożenia „potencjalnego”, występującego we wszystkich procesach, np. wytwarzania energii w elektrowniach jądrowych).

ZACHOWAĆ TO, CO NAJLEPSZE

Realny poziom materiałowego i surowcowego (w tradycyjnym ujęciu) wykorzystania odpadów z tworzyw polimerowych nie przekroczy 20%. Obie metody recyklingu już na wstępnym etapie są obciążone znacznymi kosztami. Koszty te wynikają z konieczności wielokrotnej segregacji odpadów tworzyw polimerowych: według asortymentu (flotacja, metody elektrostatyczne, itp.), według rodzaju (napelniający, modyfikatorów, pigmentów, itp.), wreszcie wg wieku (tylko w ten sposób można dostosować przetwórstwo materiałów wtórnych do wymogów barierowych, czyli cykli przetwórstwa i czasu zużycia). Mimo wielu prób wprowadzenia na świat coraz bardziej precyzyjnego znakowania wyrobów „plastikowych” oraz stosowania coraz bardziej wyrafinowanych sposobów automatycznego sortowania odpadów (bliska podczerwień, fale radiowe, fluorescencja rentgenowska), współczesne metody rozdziału mieszanin poużytkowych tworzyw polimerowych są za mało rentowne i są realizowane na zdecydowanie niewystarczającą skalę.

Recykling materiałowy (mechaniczny) polega na uzdatnianiu odpadów i ich przetwórstwie do nowych produktów. Podstawowym warunkiem powodzenia procesu jest otrzymywanie recyklatu o dobrze zdefiniowanych, powtarzalnych właściwościach użytkowych, takich samych lub nieznacznie gorszych od właściwości oryginalnych polimerów. Z tego rodzaju recyklingu z zasady należy wykluczyć wszelkie odpady tworzyw z gospodarstwa domowego (opakowania) zanieczyszczone resztkami organicznymi oraz stanowiące mieszaninę różnych polimerów (opakowania wielowarstwowe). Kolejne ograniczenie recyklingu materiałowego wynika ze stopniowego pogarszania właściwości użytkowych recyklatów w kolejnych cyklach przetwórstwa i użycia. Już w latach siedemdziesiątych XX w. doświadczalnie wykazano, że kolejne operacje przetwórstwa zmieszanych (różny wiek, różne warunki stosowania, stopień utlenienia, ekspozycja na promieniowanie słoneczne, itp.), zanieczyszczonych tworzyw odpadowych tego samego asortymentu prowadzą do materiałów o gorszych właściwościach mechanicznych i mniejszej trwałości. Stało się to źródłem strategii krakingu kaskadowego, którego przykładem mogą być kolejne wcielenia recyklatów z mieszanych tworzyw konstrukcyjnych z elementów samochodu: deska rozdzielcza → podproża pojazdu → doniczki do cementarnych chryzantem. Stosowanym obecnie rozwiązaniem jest dodanie kilku procent recyklatu do świeżego granulatu tworzywa polimerowego. Głoszony powszechnie pogląd, że recykling materiałowy ogranicza strumień odpadów jest nieprawdziwy. Jak każdy zawrót w schemacie technologicznym opóźnia on jedynie wy-

plyw określonej masy odpadów z cyklu użytkowego. Jego oddziaływanie prośrodowiskowe byłoby istotne tylko wtedy, gdy odpady uzdatniane do przetwórstwa zastępowałyby oryginalne polimery i ograniczałyby ich produkcję.

W swojej wcześniejszej pracy [5], na przykładzie gospodarki PRL, wykazaliśmy, że w warunkach niedoboru wszelkich dóbr materialnych i braku możliwości pozyskania oryginalnych polimerów i tworzyw polimerowych, niezbędnych dla działalności małych firm (rzemiosło, spółdzielnie pracy), jedynym możliwym rozwiązaniem jest oparcie się na surowcach wtórnych, stanowiących wprawdzie odpad poużytkowy lub poprodukcyjny, ale na ogół nieobjęty państwowymi „rozdzielnikami” i planami gospodarczymi. Dziś, w zupełnie innych uwarunkowaniach zewnętrznych nadal słuszne jest przesłanie, aby do recyklingu materiałowego wydobyc z strumienia odpadów to co najcenniejsze i to czego brakuje. Recykling materiałowy najbardziej opłacalny będzie w wypadku odpadów, które można wyodrębnić w postaci jednorodnie wyselekcjonowanych czystych frakcji (PET) lub odpadów tworzyw o dużej wartości (udział PC, ABS, PA). W pozostałych wypadkach jest nieopłacalny ekonomicznie ze względu na duże nakłady energii spożytkowane na oczyszczanie, sortowanie, transport, przetwórstwo, itp.

Depolimeryzacja to metoda tradycyjnego **recyklingu surowcowego**, szczególnie przydatna w procesie odzysku monomerów tworzyw otrzymywanych w procesach polikondensacji (PET), poliaddycji (PV) lub polimeryzacji łańcuchowej (PMMA, rzadziej poliolefin) [6]. Typowymi reakcjami depolimeryzacji są hydroliza, glikoliza, alkoholiza i acydoliza. W procesach tych, obok wyjściowych monomerów, pozyskuje się także oligomery z grupami funkcyjnymi, nadające się do wytwarzania żywic alkilowych i poliestrowych oraz poliuretanów. Monomeryzacja termiczna jest możliwa tylko w wypadku jednorodnych tworzyw polimerowych, takich jak polistyren lub poli(metakrylan metylu).

Istotnym ograniczeniem masowego stosowania depolimeryzacji jest złożony, energochłonny i kosztochłonny proces oczyszczania produktów – odzyskiwania monomerów. Stosunkowo duży potencjał odzysku tereftalanu dimetylu (DMT) i kwasu tereftalowego wykazują metanoliza, hydroliza w środowisku obojętnym i glikoliza PET [7]. Aminoliza PET może być z kolei źródłem tereftalamidu (TAD), który można przetwarzać do diamin lub znacznie cenniejszego tereftalonitrylu.

Depolimeryzacja będzie zawsze ważną, ale stosunkowo niewielką gałęzią przerobu przede wszystkim polimerów, których monomery możemy zaliczyć do związków wysokoprzetworzonych (poza procesami odzysku chlorku winylu, np. Vinyloop® Solvaya). Jednak jej zakres może się stale zawężać – BASF np. prezentuje ostatnio wysokoefektywną termolizę, uznawanego za wyjątkowo podatny na chemiczną depolimeryzację, poli(tereftalanu etylenu).

Udoskonalone procesy konwencjonalnego recyklingu surowcowego mogą jednak pomóc w rozwiązaniu narastającego problemu składowanych odpadów tkanin, odzieży i obuwia.

POWRÓT DO ŹRÓDEŁ

Pozostałe metody recyklingu tworzyw polimerowych, zajmujące odległe miejsce w hierarchii ustalonej przez UE, można określić wspólnym hasłem *Odpady do energii i/lub chemikaliów*. Spalanie stosowano jako sposób zagospodarowania odpadów zanieczyszczonych lub zmieszanych, w wypadku których energia potrzebna do wydzielenia czystego polimeru lub do odzysku monomeru przekraczała wartość kaloryczną paliwa. Spalanie stałych odpadów tworzyw polimerowych wymaga specjalnej konstrukcji kotłów, możliwości wstępnego upłynnienia lub zgazowania paliwa.

Nastała jednak era paliw standaryzowanych, o znacznej zawartości tworzyw polimerowych z udziałem innych niestanowiących zagrożenia składników – papieru, tekstyliów, drewna, itp. (SRF, *Solid Recycled Fuel*). Ze względu na ich niewielką wartość kaloryczną ($\approx 14,5$ MJ/kg) były przydatne jedynie jako domieszki do paliw przemysłowych. Spaliny ze spalania SRF, oprócz CO_2 , zawierały szereg szkodliwych dla środowiska składników, co wymuszało stosowanie zaawansowanych systemów oczyszczania gazów odlotowych, a to generowało kolejne koszty (otrzymywanie SRF-ów z odpadów komunalnych i ich spalanie w przeznaczonych do tego instalacjach było obciążone kosztami rzędu 131–138 USD/t odpadów).

Na przełomie XX i XXI w. zaczęto intensywnie rozwijać proces termolizy odpadów „plastików” do paliw płynnych, uzasadniony dużą wartością kaloryczną tworzyw polimerowych (≈ 40 MJ/kg), porównywalną z wartością kaloryczną średnich frakcji ropy naftowej. Zbudowano szereg instalacji pilotażowych, demonstracyjnych, a nawet komercyjnych, m.in. w Niemczech, Japonii, USA i Indiach, w których wykorzystywano różne metody degradacji termicznej, głównie poliolefin. Poszczególne warianty procesu opierały się na krakingu termicznym lub hydrokrakingu, pirolizie, niskotemperaturowej karbonizacji, a ich produktami były frakcja benzynowa, olej napędowy lub oleje opałowe. Typowy proces obejmował dwa etapy: na pierwszym usuwano obce substancje z frakcji polimerowej, rozdrabniano ją, mielono i suszono fluidalnie (usuwając przy użyciu elektromagnesu pozostałości metalu).

Wytwórnice benzyny i oleju dieslowskiego, powszechnie uruchamiane w pierwszym dziesięcioleciu XXI wieku, przerabiały znaczne (być może lokalnie) ilości tworzyw polimerowych (na przykład szereg instalacji Changing World Technologies (Chiny) w okolicach dużych miast o przerobie odpadów polimerowych rzędu 1000 t/r. [8, 9], rafineria Hunan (Chiny) o przerobie rzędu 30 000 t/r. odpadów „plastików” do 20 000 t/r. frakcji paliwowej [10], Environmental Technology System

(Wlk. Bryt.) o przerobie 2740 t/r. odpadów tworzyw do 2000 t/r. olejów grzewczych [10], Plastic Recycle Company Ltd. Sapporo (Japonia) o przerobie 133 tys. t/r. odpadów tworzyw do ok. 9 tys. t frakcji paliwowej [10], Polymer Cracking Process BP, rozwijany od wczesnych lat 90. XX w. do skali 50 kg/h [11], dwustopniowy proces BASF, w którym otrzymywana na I-szym etapie nafta jest na etapie II-gim krakowana parą do etylenu i propylenu [11]), wytwarzając przy tym strumienie frakcji paliwowych i olejów grzewczych o kilka rzędów mniejsze niż strumienie odpowiadających produktów przemysłu rafineryjnego i kilkadziesiąt razy mniejsze niż strumienie ze znaczących instalacji wytwarzających bioestry (bio-diesel). Można więc mówić o lokalnym wykorzystaniu odpadowych poliolefin, jednak udział strumieni produkowanych paliw w odciążeniu światowego zużycia ropy naftowej ma jedynie charakter symboliczny. W większości wypadków otrzymywane pierwotne frakcje paliwowe wymagają *upgradingu* w wyniku obróbki wodorem, co stanowi duże obciążenie ekonomiczne produktu. Wydajność frakcji paliwowej w procesach termolizy nie przekracza 70% masy odpadowego wsadu, kilkanaście procent stanowią lekkie gazy wykorzystywane w procesowych rozwiązaniach autotermicznych, reszta to frakcja depozytu węglowego, zwykle uciążliwa do zagospodarowania. Procesy termolizy są energochłonne, a możliwość zanieczyszczenia stosowanego wsadu innymi niż poliolefiny tworzywami (PVC, PU, itp.) wymusza systematyczną kontrolę i oczyszczanie gazów odlotowych.

Otrzymywanie frakcji węglowodorowej w wyniku termolizy odpadów polimerowych można traktować zarówno jako odzysk energii, jak i rodzaj recyklingu surowcowego – uzyskane frakcje węglowodorowe mogą być przerabiane w prowadzącej do olefin ($C_2=$, $C_3=$, $C_4=$) **pirolizie szerokiej frakcji**. Proces wytwarzania podobnej frakcji węglowodorowej z surowej ropy naftowej można przyjąć za punkt odniesienia w ocenie efektywności energetycznej procesu. W Tabeli 1 zestawiono nakłady energetyczne na wytworzenie wybranych tworzyw polimerowych: z surowej ropy naftowej i z określonej frakcji ropy naftowej [12]. W wypadku produkcji podstawowych tworzyw poliolefinowych w konwencjonalnej petrochemii nakład energetyczny na wytworzenie frakcji węglowodorowej, konwertowanej na kolejnych etapach

do poliolefiny w formie użytkowej, stanowi jedynie 20% energii potrzebnej do wytworzenia tworzywa. W przypadku surowcowego recyklingu odpadów tworzyw polimerowych, droga rozpoczynana wyodrębnieniem ze strumienia odpadów komunalnych, a zakończona wydestylowaniem frakcji węglowodorowej jest zawsze znacząco bardziej energochłonna. To samo dotyczy coraz powszechniej stosowanego obecnie przerobu elastomerów (pochodzących głównie z opon samochodowych), spowodowanego spadkiem zainteresowania cementowni wykorzystywaniem ich jako paliwo alternatywne.

Upadek koncepcji stosowania bioestrów kwasów tłuszczowych, otrzymywanych przez transestryfikację olejów roślinnych, jako masowego, odnawialnego zamiennika konwencjonalnego oleju napędowego spowodował deficyt narzędzi, za pomocą których państwa członkowskie UE mogą spełniać wygórowane wymagania unijne dotyczące zwiększenia udziału energii odnawialnej w sektorze transportu. Przypomnijmy, zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) z 11.12.2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (RED-2), każde państwo członkowskie nakłada na dostawców paliw obowiązek, by do 2030 r. zapewniły co najmniej 14-proc. udział energii odnawialnej w końcowym zużyciu energii w sektorze transportu (udział minimalny). Biorąc pod uwagę niedostatek jednoznacznie odnawialnych nośników energii, w Dyrektywie RED-2 zapisano, że państwa członkowskie w obliczeniach udziału minimalnego uwzględniają odnawialne, ciekłe i gazowe paliwa transportowe pochodzenia niebiologicznego również wtedy, gdy są one stosowane jako produkt pośredni w produkcji paliw konwencjonalnych, oraz mogą uwzględniać paliwa węglowe pochodzące z recyklingu.

Zapisy te stwarzają nową szansę dla procesów termolizy poliolefin, a nawet, przy opanowaniu zarządzania chlorem, dla termicznej konwersji PVC. Szansa – jednak tylko wtedy, gdy procesy te będą przemodelowane, gruntownie zoptymalizowane i przeskalowane, gdy staną się elementem kompleksów produkcyjnych rafineryjnych producentów paliw. Centralizacja termicznego przerobu odpadów tworzyw polimerowych wymaga jednak rewizji unijnych zapisów dotyczących możliwości składowania wsadu do tego przerobu – odpadów tworzyw polime-

T a b e l a 1. Zużycie energii w produkcji wybranych tworzyw polimerowych [12]

T a b l e 1. Energy consumption in the production of selected polymer materials [12]

Tworzywo polimerowe	Zużycie pierwotnego surowca, kg/kg tworzywa	Zużycie energii w procesie wytwarzania tworzywa, MJ/kg		Wartość opałowa MJ/kg
		Cykl produkcyjny z ropy	Cykl produkcyjny z frakcji ropopochodnej	
PE	1,06–1,33	60–70	51–55	43
PP	1,12–1,41	66–73	52–58	44
PS	1,06–1,52	45–80	31–55	40
PVC	0,48–1,01	53–75	24–34	18
PET	0,59–1,62	80–84	30–31	34

rowych. Przerób odpadowych poliolefin w instalacjach zintegrowanych z instalacjami rafineryjnymi wymaga zabezpieczenia stałego dopływu surowca, a więc rozwiązania szeregu problemów logistycznych (strumień odpadów ze zróżnicowaną intensywnością pojawia się na terenie całego kraju). Jedynym sensownym buforem zapewniającym planowanie logistyki dostaw, ich systematyczność i rytmiczność, jest możliwość **składowania**. Tymczasem od 2016 r. obowiązuje w UE zakaz składowania odpadów o wartości energetycznej powyżej 6 MJ/kg (prawdopodobnie jako „frywolna” realizacja zasady: *po co ma zalegać, skoro się do czegoś nadaje*). A przecież, stanowiąca wielką zaletę tworzyw pochodzenia petrochemicznego w okresie użytkowania i wadę w wypadku zalegania odpadów w otwartym środowisku, odporność na korozję i pleśnienie stanowi gwarancję przewidywalności i niezmienności składowanego depozytu.

Procesy termolizy tworzyw poliolefinowych, być może wobec kolejnych masowych regulacji prawnych UE, istnieją jako procesy wysokotonażowe, a strumień ich produktów stanie się ratującym środowisko Ziemi dodatkiem do paliw konwencjonalnych, podobnie jak w wypadku *Green Diesla* – odpadowych i bezużytecznych rynkowo frakcji olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych, reformowanych wodorowo przez producentów naftopochodnych materiałów pędnych. Jednak nawet przy sensownej, wielkotonażowej skali ich przerobu, efektywność procesu zawsze będzie obciążona wydatkami (niemałymi) energii na przejście od tworzywa polimerowego w stercie śmieci (np. odpadów komunalnych) do postaci wsadu do wielkoprzemysłowego pirolizera lub krakera.

Procesy termolitycznego przerobu odpadów tworzyw polimerowych generują emisje CO₂ związane niemal wyłącznie ze stosowanym nakładem energii, a ponadto, pomijając obecne uzasadnienie zapisami w Dyrektywie RED-2, mogą, jak wspomniałem wcześniej, być traktowane jako recykling surowcowy (chemiczny). Mimo to w UE ciągle umieszczane w odległym planie działań (prawdopodobnie z powodu emisji CO₂ w wyniku konwersji ich produktów na energię). Potwierdza to stanowisko wyrażone w tezach opiniotwórczej konferencji Polytalk, która odbyła się w Wiesbaden (Niemcy) w 2012 r. (...) *musimy zastępować metody zmierzające do odzyskiwania energii (recykling energetyczny) metodami pozwalającymi na odzyskiwanie surowców (recykling materiałowy)* (...) *Już wkrótce przewaga recyklingu energetycznego, tzw. termowaloryzacji, nad recyklingiem materiałowym nie będzie akceptowana.*

I nie jest. Świat cierpi prawdopodobnie na przesylenie energią.

Przedstawiony we wcześniejszej części niniejszej analizy problem dotyczący zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego, ale i bezpośredniej przestrzeni życiowej, odpadami tworzyw polimerowych ma charakter masowy, a każda kolejna inwazja „plastików” kończących swój cykl życia (bardzo krótki w wypadku opakowań dominujących w strumieniu) ma charak-

ter napływających (rozpraszających się niestety szeroko) fal, o intensywności porównywalnej niemal do tsunami. Ilość gromadzonego w naturze i na składowiskach odpadu stale rośnie, a jak to wcześniej wyliczono [13] w Polsce sięga już 60 mln ton. Kumulacja następuje mimo realizacji niefortunnego programu uruchamiania spalarni odpadów komunalnych (tworzywa polimerowe nieefektywnie wydzielano z tego strumienia) i mimo dosyć intensywnie uruchamianych w kraju instalacji termolizy (w większości zniknęły w 2004 r. po zniesieniu przez wicepremier Zytę Gilowską ulgi akcyzowej na paliwa z odpadów). Podobna sytuacja jest w całej UE. Wykazywane przez PlasticsEurope niezłe wskaźniki efektywności recyklingowej krajów Europy Zachodniej mają swoje źródło nie tylko w sprawności zarządzania odpadami „plastików”, ale i w szarostrefowym eksportowaniu tych odpadów do Chin i krajów Azji Płd.-Wsch. (Tajlandia).

Niewielkie instalacje termolizy umiejscowione przy lokalnych wysypiskach (głównie zresztą zużywające zalegające na nich zasoby odpadów tworzyw polimerowych), instalacje depolimeryzacji o ograniczonej (poza PET) produktywności, pirolizernie opon lub małe firmy dokonujące *upgradingu* niewielkich strumieni wyselekcjonowanych czystych odpadów są, wobec zalewu odpadami tworzyw polimerowych, jak falochrony wobec tsunami.

Rozwiązania mające na celu ograniczenie inwazji „plastików” muszą mieć skalę odpowiadającą ich wytwarzaniu, a ich stosowanie musi być uwolnione od większości użytków przeznaczonych na wyodrębnienie z mieszanym strumieniem odpadów, selekcję, wreszcie na szeroko



Ilustracja 2. Nana – współczesny symbol Zurichu, poliestrowa rzeźba francuskiej artystki Niki de Saint Phalle (1930–2002), Anioł Stróż od 1997 r. strzegący podróżnych na Dworcu Głównym; niech takie przyjazne anioły strzegą naszego rozsądku w korzystaniu z niezastąpionego świata tworzyw polimerowych
Illustration 2. Nana – the modern emblem of Zurich, the polyester sculpture of French artist Niki de Saint Phalle (1930–2002). The guardian angel from 1997 keeping watch over travellers on Hauptbahnhof; let such friendly angels keep watch over our common sense in the use of an irreplaceable world of plastics

pojęte uzdatnianie do przerobu. W dominującej większości wypadków przerób ten powinien być centralizowany, co odpowiada nie tylko związkowi kosztów przedsięwzięcia z jego skalą, ale również generalnej termodynamicznej zasadzie mówiącej, że rozproszenie jest związane z ucieczką entropii.

Jednocześnie, mając na względzie nie tylko doraźną ochronę środowiska, ale również odciążenie zasobów mineralnych źródeł surowcowych z jednej strony i społeczne oczekiwania dotyczące standardu życia z drugiej strony, wybór strategicznego kierunku zagospodarowania odpadów tworzyw polimerowych powinien być jak najbliższy ponownemu pozyskaniu wycofywanego z cyklu użytkowego materiału, a więc otrzymywaniu monomerów (w wypadku olefin np. w Polsce mamy problem ciągłego deficytu tego surowca).

Jedynym procesem spełniającym powyższe założenia (będącym niestety również źródłem emisji CO₂) jest **zgazowanie**. O korzyściach ze zgazowania tworzyw polimerowych w wariantach ko- z innymi wsadami zawierającymi elementarny węgiel już pisaliśmy [14]. Przypomnijmy więc jedynie, że przemysł światowy dysponuje ogromnym potencjałem, doświadczeniem i kompetencjami w tym zakresie. Proces „Texaco”, doskonalony od ponad 50 lat, realizowany w ponad 100 instalacjach na świecie, niezawodny, o dużej elastyczności pod względem wsadu, jest już przygotowywany do zgazowywania wsadu zmieszanych tworzyw polimerowych (Montebello, USA).

Wysokim poziomem dojrzałości technologicznej odznacza się proces gazyfikacji niemieckiego Sekundärrohstoff Verwendung Zentrum (SVZ) [11, 15]. W instalacji następuje konwersja mieszanin odpadów o dużej zawartości tworzyw polimerowych do gazu syntezowego, metanolu i prądu elektrycznego. Proces jest adaptacją wcześniejszych rozwiązań gazyfikacji węgla. Całkowita moc przerobowa procesu wynosi ok. 410 000 t/r. w wypadku materiałów stałych i 50 000 t/r. odpadów ciekłych. Możliwości przerobu odpadów tworzyw polimerowych ocenia się na ok. 140 000 t. Proces jest dwustopniowy, na I-szym etapie mieszane odpady tworzyw, uformowane w brykiety z lignitem, są zgazowywane przy użyciu tlenu i pary wodnej do gazu syntezowego i ciekłych węglowodorów, ciekłe węglowodory poddawane są na II-gim etapie ciśnieniowej gazyfikacji. Gazy z obu reaktorów są oczyszczane w procesie Rectisol. Oczyszczony gaz syntezowy jest w większości (70%) wykorzystywany do syntezy metanolu, ok. 20% jest przeznaczone na produkcję prądu elektrycznego. Gazy odpadowe są spalane.

Ważnym rozwiązaniem o dużym potencjale jest proces zgazowania Akzo Nobel (producent m.in. chloru i chloru winylu), którego historia sięga początku lat 90. XX w. Proces obejmuje szybką pirolizę na fluidalnym reaktorze cyrkulacyjnym, rozwiniętą wcześniej przez Battelle (Columbia, USA) do gazyfikowania biomasy [11]. W dwóch równoległych reaktorach prowadzi się zgazowanie przy użyciu pary wodnej (szybką pirolizę) odpadów tworzyw o dużej zawartości PVC (700–900 °C), prowadzą-

cą do gazu i smoły, oraz spalanie smolistej pozostałości w celu wytworzenia energii cieplnej wykorzystywanej na etapie zgazowania. Należy podkreślić, że redukcyjna atmosfera w generatorze zapobiega powstawaniu dioksyn. Piasek cyrkulujący między generatorem i piecem do spalania jest nośnikiem ciepła. Z ochłodzonego produktu gazowego odzyskuje się HCl, który oczyszcza się do poziomu standardu wymaganego w procesie oksychlorowcowania.

Głównymi składnikami produkowanego gazu są CO i H₂, zawartość innych składników jest zależna od zastosowanego wsadu tworzywowego. W przypadku dominacji polietylenu i polipropylenu w strumieniu olefin, składnikom gazu syntezowego towarzyszą znaczne ilości monomerów – etylenu i propylenu, z kolei gaz produkowany ze wsadu o dużej zawartości PVC zawsze zawiera relatywnie dużo HCl i CH₄.

Zalecaną przez European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM) metodą do przerobu odpadów polimerowych o dużej zawartości PVC jest proces gazyfikacji firmy Linde KCA [11], stosowany już w latach 50. ubiegłego wieku do zgazowania lignitu i węgla. Podobnie jak w procesie Akzo Nobel celem operacyjnym jest konwersja jak największej ilości chloru z poli(chloru winylu) do HCl o czystości w standardzie pozwalającym na zastosowanie go w procesie oksychlorowcowania, zakłada się ponadto maksymalizację przekształcenia energii zawartej w odpadach PVC w inne formy energii. Proces prowadzi się w stacjonarnym reaktorze, w którym standaryzowany wstępnie wsad, tworzący żużel składający się z krzemianów, odpadów PVC i piasku, jest poddawany zgazowaniu tlenem i parą wodną w temp. 1400–1500 °C. W zastosowanej redukującej atmosferze powstaje gaz syntezowy, HCl i żużel zawierający m.in. metaliczne stabilizatory dodawane w toku formułowania tworzywa. HCl usuwa się z gazu syntezowego w skrubkach wodnych, oczyszcza z halogenków metali ciężkich, a następnie destyluje do klasy czystości wymaganej w procesie utleniającego chlorowcowania. Ważną zaletą procesu jest fakt, że głównym etapem przygotowania odpadowego PVC jest oczyszczanie z domieszek żelaza i metali nieżelaznych w przesiewaczach elektromagnetycznych i grawitacyjnych, nie wymaga on natomiast stosowania mycia, ani osuszania (wilgoć nie stanowi niepożądanego składnika wsadu).

Przedstawione metody zgazowania przystosowano do chemiczno-energetycznego przerobu odpadów tworzyw polimerowych na drodze rozwoju weryfikowanych w wyniku wieloletniego stosowania, posiadających wysoki stopień doskonałości technologicznej procesów zgazowania stałych paliw pochodzenia węglowego i rafineryjnego. Wszystkie wkomponowano w opanowane na najwyższych poziomach kompetencji systemy oczyszczania i standaryzacji otrzymywanego gazu syntezowego, HCl (w wypadku odpadów zawierających PVC) oraz utylizacji strumieni gazów odlotowych i odcieków.

Jak wykazały wieloletnie doświadczenia SVZ w Schwarze Pumpe koło Merseburga, w mieszaninach

z węglem (w każdej jakości) można efektywnie zgazowywać prawie wszystkie rodzaje odpadów, nawet tak niebezpieczne jak stare farby i lakiery, i to w skali sięgającej setek tysięcy ton na rok [15].

Równolegle do rozwijających się technik zgazowania węgla i stałych pozostałości rafineryjnych, w połowie lat 90. ubiegłego stulecia w krajach skandynawskich narodziła się koncepcja zgazowania paliw odnawialnych. W Skandynawii zbudowano 9 gazyfikatorów typu Bioneer, firma Foster Wheeler (dawniej Ahlstrom) zaprezentowała technologię niskociśnieniowych gazyfikatorów z cyrkulującym złożem fluidalnym (podobną do przedstawionego wcześniej procesu Akzo Nobel), wprowadzoną w Finlandii, Szwecji i Portugalii. W latach 1993–1999 firma Sydkraft AG zastosowała rozwiązania Foster Wheeler w ciśnieniowym gazyfikatorze Bioflow, uruchomionym w Värnamo. Od początku wdrażania procesów zgazowania biomasy brano pod uwagę dodatek do odnawialnego wsadu odpadów tworzyw polimerowych, co w istotnym stopniu zwiększałoby zawartość wodoru w otrzymanym gazie syntezowym i poprawiało jego jakość. W Värnamo testowano zgazowanie biomasy z odpadami opon samochodowych (Tyre Derived Fuel), a w roku 2001 Foster Wheeler zbudował dla Corenso United Oy Ltd. gazyfikator do współzgazowywania biomasy i tworzyw polimerowych [14, 16]. Strategicznym produktem przerobu syngazu z przerobu biomasy już wtedy był metanol. Niestety, ówczesne możliwości jego dalszego przerobu nie gwarantowały rentowności przedsięwzięcia.

Obecnie światowa roczna produkcja metanolu przekracza 40 mln ton i każdego roku systematycznie wzrasta o 4%. Już wcześniej metanol był surowcem platformowym rozległego drzewa produktowego, w którym istotnymi półproduktami były formaldehyd i kwas octowy. W ostatnich latach pojawiły się nowe warianty przerobu metanolu: produkcja eteru dimetylowego, ze względu na wysoką liczbę oktanową i cetanową – doskonałego składnika paliwa do silników z zapłonem iskrowym i silników wysokopiętnych, proces *methanol-to-olefins* (MTO), prowadzący do mieszaniny etylenu i propylenu [16], wytwarzanie mieszaniny olefin z dominującą zawartością propylenu: *methanol-to-propylene* (MTP, Lurgi), a także próby renesansu procesu MTG (*methanol-to-gasoline*) opracowanego przez Mobil w połowie lat 70. ubiegłego stulecia. Na szczególną uwagę zasługują procesy MTO i MTP, ponieważ odpowiadają one przedstawionej wcześniej filozofii recyklingu od „poliolefiny do monomeru”. Metanol jest jednocześnie bezpiecznym i pojemnym chemicznie magazynem wodoru. Obecnie stosowane na świecie instalacje syntezy metanolu wykazują produktywność powyżej 2500 t/dzień, a gaz syntezowy do jego produkcji może pochodzić z reformingu gazu ziemnego, zgazowania węgla i pozostałości naftowych, ale też ... z konwersji biometanu i zgazowania mieszanin odpadów. Uniwersalność i doskonałość technologiczna współczesnych metod oczyszczania pozwala również na wykorzystanie w syntezie metanolu strumieni gazu syntezowego o różnym pochodzeniu.

Zgazowanie odpadów tworzyw polimerowych wyodrębnionych, ale też (a może przede wszystkim) w mieszaninach z innymi odpadami (łącznie z odpadami komunalnymi), pozwala wyeliminować wiele wstępnych etapów recyklingu zużywających energię i wodę, jest, moim zdaniem, najbardziej efektywną metodą na zahamowanie narastania fali niezutylizowanych odpadów tworzyw polimerowych. Jednocześnie, w wariacie metanolowym proces daje możliwość odtworzenia istotnej części wsadu olefinowego potrzebnego do wytworzenia tych tworzyw. Zgazowanie umożliwi integrację w porównywalnej skali operacji recyklingu z procesami wytwarzania tworzyw polimerowych. Może także stanowić ważne źródło odnawialnego wodoru dla ciągle jeszcze pozostającej w blokach startowych gospodarki (elektromobilności) wodorowej.

Metanol to produkt wielkoprzemysłowy, ale już dziś istniejące efektywne rozwiązania pozwalają w skali modułowej (kontenery) z biomasy odpadów komunalnych (z niewydzielonymi odpadami tworzyw polimerowych) lokalnie wytwarzać gaz syntezowy i metanol. Oczywiście ekonomika procesu jest zależna od skali ich wykorzystania (własne lub lokalne potrzeby).

Inne kierunki przerobu gazu syntezowego to SNG, węglowodory, olefiny lub alkohole wyższe otrzymywane metodą Fishera-Tropscha. Wszystkie mogą stanowić platformę do wytwarzania, w mniejszej lub większej liczbie etapów, prostych monomerów. Są to jednak procesy wysoko energochłonne i w warunkach obecnych cen energii – niekoniecznie rentowne.

PODSUMOWANIE

Tworzywa polimerowe to „materiał tysiąclecia”. Tak jak drewno, ceramika, szkło, miedź, brąz, żelazo, stal wyznaczały granice możliwości i rozwoju wcześniejszych etapów cywilizacji człowieka, tak tworzywa polimerowe pochodzenia petrochemicznego i biologicznego organizują i determinują współczesność. Nasza przyszłość, przyszłość naszej planety, a nawet możliwości rozszerzenia naszego świata zależą od rozwoju tych niezwykłych materiałów. Nie mamy nic w zamian. Wiele jeszcze przed nami, bo, grając słowami, minęło dopiero półtora wieku od kiedy tworzywa polimerowe są wokół nas i w nas (w tym najlepszym i najgorszym sensie). Musimy się nauczyć zrównoważonego współistnienia. Jeżeli gospodarę o obiegu zamkniętym będziemy traktować zgodnie z termodynamiką (rozumiejąc, że od kołyski do kołyski wróci niewiele), łatwiej będzie podejmować decyzje o kierunkach rozwoju wytwarzania tworzyw polimerowych, a *eco-design* wyrobów spróbujemy zastąpić *eco-design'em* polimeru. Może powróci, na dziś utopijna, idea superpolimeru.

Strategia recyklingu „plastików” powinna uwzględnić konieczność odzysku tego co cenne i łatwe do odzyskania i recyklingu surowcowego połączonego z odzyskiem energii (gaz syntezowy lub oleje opałowe), realizowanego w warunkach termolizy lub zgazowania, a najlepiej

ko-zgazowania z innymi palnymi składnikami strumienia odpadów, a także z węglem i szlamami z oczyszczalni ścieków i niskoenergetycznymi nośnikami energii. Produkty zgazowania i termolizy to związki platformowe dla wielu drzew produktowych alternatywnej petrochemii (przede wszystkim do wytwarzania monomerów), ale także, w wypadku gazu syntezowego, jednorodne, wysokokaloryczne paliwo dla współczesnej energetyki (IGCC).

Przedstawione w niniejszej analizie opinie i oceny mogą wydawać się kontrowersyjne. Oparte zostały na logice, liczbach i faktach. Ale każdy ma prawo do pomyłki. Niezrównany Alosza Awdiejew opowiadał następującą anegdotę: *Kiedyś pewnego generała zapytano czy kiedykolwiek się mylił. Tak – odpowiedział – pewnego razu myślałem, że nie mam racji, ale później okazało się, że mam rację.*

PODZIĘKOWANIA

Dr inż. Ewie Kijeńskiej-Gawrońskiej bardzo dziękuję za burzliwe dyskusje i pomoc w zbieraniu materiału dowodowego.

LITERATURA

- [1] Borkowski K.: „Tworzywa sztuczne – ważny element Gospodarki o Obiegu Zamkniętym”, Fundacja PlasticsEurope – prezentacja przedstawiona w Instytucie Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie 2018.
- [2] Kuncewicz P.: „Antyk zmęczonej Europy”, Nasza Księgarnia 1982.
- [3] Jee C.: “A 3D-printed heart with blood vessels has been made using human tissue”, MIT Technology Review (online) (dostęp: 26 czerwca 2019 r.). <https://www.technologyreview.com/f/613316/a-3d-printed-heart-with-blood-vessels-has-been-made-using-human-tissue/>
- [4] Sala S., Reale F., Cristobal-Garcia J. i in.: “Life cycle assessment for the impact assessment of policies”, 2016, EUR 28380 EN. <https://doi.org/10.2788/318544>
- [5] Kijeński J., Polaczek J.: *Inżynieria Materiałowa* **2005**, 26 (1), 40.
- [6] Spychaj T.: „Odzysk i recykling materiałów polimerowych” (red. Kijeński J., Błędzki A.K., Jeziórska R.), PWN, Warszawa 2011, str. 141–146.
- [7] Vijaykumar S., Mayank R.P., Jigar V.P.: *Journal of Polymers and the Environment* **2010**, 18, 8025.
- [8] Ho M.-W.: “Waste Plastics into Oil”, Science in Society Archive (online) (dostęp: 26 czerwca 2019 r.). <http://www.i-sis.org.uk/WPIO.php>
- [9] Zhang G.H., Zhu J.F., Okuwaki A.: *Resources Conservation and Recycling* **2007**, 50 (3), 213.
- [10] Panda A.K., Singh R.K., Mishra D.K.: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, 14, 233.
- [11] Fatima S.: *American Journal of Engineering Research* **2014**, 11 (3), 93.
- [12] Migdał A.R., Kijeński J., Kawalec A. i in.: *Chemik* **2014**, 68 (12), 1065.
- [13] Rejewski P., Kijeński J.: *Polimery* **2010**, 55, 711.
- [14] Kijeński J., Kijeńska M., Migdał A.: *Polimery* **2014**, 59, 393.
- [15] “SVZ Schwarze Pumpe gasifier coal and wastes for CHP”, Modern Power Systems 9, 1996.
- [16] „Studium koncepcyjne wybranych technologii, perspektywicznych procesów i produktów konwersji węgla – osiągnięcia i kierunki badawczo-rozwojowe”, tom 1. „Zgazowanie węgla” (red. Ściążko M., Kijeński J.), Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze 2010.
- [17] *Petroleum Technology Quarterly* **2008**, Q2, 133.

Otrzymano 28 VI 2019 r.