

Rozdział 15

Europejskie trendy w recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych

Gabriela POZNAŃSKA¹, Beata JABŁOŃSKA²

¹HIG Polska Sp. z o.o.

e-mail: gab.poznanska@gmail.com

²Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: beata.jablonska@pcz.pl

Streszczenie: Produkcja i konsumpcja tworzyw sztucznych w ciągu ostatnich dekad znacznie wzrosły, co spowodowało powstanie ogromnego strumienia odpadów polimerowych. Odpady te zanieczyszczają środowisko naturalne i stanowią zagrożenie dla życia zwierząt i ludzi. Odpadowe tworzywa sztuczne mogą być wykorzystane jako zasoby dla nowych wyrobów, zamykając obieg gospodarki tymi odpadami. Całkowite zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne tylko w samej Europie wynosi około 40 mln Mg rocznie. W 2020 roku w Europie powstało 29,5 mln Mg odpadów z tworzyw sztucznych, przy czym około 35% poddano recyklingowi, ponad 40% przekazano do procesów odzysku energii, a około 23% trafiło na składowiska. Według *Europejskiej strategii na rzecz tworzyw sztucznych w gospodarce o obiegu zamkniętym*, do 2025 roku kraje europejskie powinny odzyskiwać 50% tworzyw sztucznych zawartych w odpadach opakowaniowych. Stosuje się obecnie dwie metody recyklingu: mechaniczny oraz chemiczny. Recykling mechaniczny nadaje się do odpadów jednorodnych z małą liczbą zanieczyszczeń. Odmianą i uzupełnieniem recyklingu mechanicznego jest recykling rozpuszczalnikowy. Obiecującą technologią, która odpowiada na potrzebę pozyskiwania nowych surowców do produkcji polimerów oraz zintensyfikowania recyklingu tworzyw sztucznych, jest recykling chemiczny. W odróżnieniu od recyklingu mechanicznego recykling chemiczny wprowadza zmiany w strukturze chemicznej polimeru za pomocą depolimeryzacji chemicznej, zgazowania, krakingu termicznego czy konwersji katalitycznej. Innowacje w zakresie recyklingu chemicznego pozwalają na poprawę jakości tworzyw sztucznych. Zwiększy to zakres zastosowania recyklatów i ilość tworzyw w obiegu zamkniętym.

Słowa kluczowe: odpady z tworzyw sztucznych, recykling materiałowy, recykling chemiczny, kraking termiczny, depolimeryzacja

Wprowadzenie

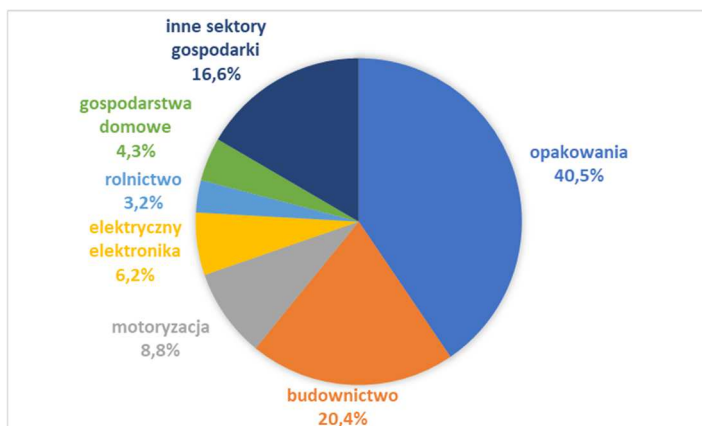
Tworzywa sztuczne są to syntetyczne lub półsyntetyczne polimery organiczne wytwarzane głównie z surowców kopalnych, w tym ropy naftowej, gazu ziemnego, soli, węgla i celulozy [1, 2]. Syntetyczne polimery ze względu na swoje właściwości, takie jak: lekkość, wytrzymałość mechaniczna, trwałość, odporność na warunki zewnętrzne, zastąpiły wiele używanych dotąd naturalnych materiałów i znalazły szerokie zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie przemysłu [3]. Z tego tworzywa wytwarzane są m.in. opakowania w postaci toreb, folii, butelek oraz opakowania produktów chemii gospodarstwa domowego na ogół jednorazowego użytku.

Tworzywa sztuczne takie jak poliolefiny charakteryzują się dużą odpornością na działanie wody, dużą przepuszczalnością gazów, a małą parą wodną [4]. Są także odporne na czynniki chemiczne, np.: na działanie ługów, kwasów, soli, smarów, alkoholi czy rozpuszczalników, lecz nieodporne na działanie substancji silnie utleniających. Odporność ta jest różna dla poszczególnych tworzyw i zależy od budowy chemicznej, składu i struktury oraz ciśnienia cząsteczkowego tworzywa [5]. Właściwości te powodują, że większość polimerów nie ulega biodegradacji przez wiele lat, a nawet stuleci. W tym czasie mogą jednak one rozpadać się na małe cząsteczki o wielkości od mikrona do nanometra, znane jako mikroplastiki [6]. Większość polimerowych śmieci przedostaje się z ładu przez rzeki do mórz i oceanów, a następnie jest transportowana na duże odległości przez prądy oceaniczne i wiatry [7]. Mikro- i nanoplastiki wraz z pokarmem mogą być spożywane przez zwierzęta i ptaki, co stanowi ogromne zagrożenie dla całego ekosystemu i ludzkiej żywności [8, 9]. Ponadto, w plastikach znajdują się różne dodatki, takie jak np.: plastyfikatory, stabilizatory, pigmenty oraz środki zmniejszające palność, które są zwykle substancjami toksycznymi, rakotwórczymi czy endokrynologicznymi, co wywołuje dodatkowe zagrożenie ze strony odpadowych tworzyw sztucznych [10, 11]. Wykazano, że zawarte w tworzywach sztucznych monomery, oligomery i chemikalia działają toksycznie na organizmy żywe. W organizmach żywych mikroplastiki mogą migrować przez ścianę jelita i docierać do węzłów chłonnych i innych narządów ciała, powodując poważne choroby, w tym niektóre nowotwory [11]. Dostają się one przez komórki nabłonkowe organizmów żywych np. do wątroby czy śledziony (wywołując hepatoksycyzność), serca (toksycyzność sercowo-naczyniową), mózgu (neurotoksycyzność) czy do narządów rozrodczych (toksycyzność reprodukcyjną) [12]. Światowa produkcja tworzyw sztucznych i spalanie odpadów z tworzyw sztucznych generują około 400 mln Mg CO₂ rocznie, przyczyniając się istotnie do niekorzystnych zmian klimatu [13]. Zanieczyszczenie środowiska odpadami z tworzyw sztucznych jest obecnie problemem ogólnoswiatowym. Aby uniknąć szkód spowodowanych przez odpadowe tworzywa sztuczne, należy poprawić system zagospodarowania tych odpadów i wdrożyć reguły gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ). Według raportu [14], obecnie dąży się do przekształcenia gospodarki tworzywami sztucznymi z liniowej (w której tworzywa użytkowe z reguły poddawane są odzyskowi energii lub składowane) w gospodarkę cyrkularną i neutralną klimatycznie, co wymaga głębokich zmian systemowych na poziomie całej Europy.

15.1. Przetwarzanie odpadów z tworzyw sztucznych w Europie

Według raportu [14], światowa produkcja tworzyw sztucznych w 2020 roku osiągnęła 367 mln Mg, w Europie natomiast wyniosła 55 mln Mg. W 2020 roku produkcja tworzyw sztucznych nieznacznie spadła w stosunku do 2019 roku, głównie ze względu na kryzys gospodarczy przemysłu tworzyw sztucznych wywołany przez COVID-19. Niemniej jednak ostatnie lata wskazują na ponowny wzrost odpadów z tworzyw sztucznych (OTS). Całkowite zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne tylko w samej Europie wynosi około 40 mln Mg rocznie. W 2021 roku w Europie

największe zapotrzebowanie na polimery odnotowano w przemyśle opakowań, który wykorzystuje aż 41% tego tworzywa (rys. 15.1). Pozostałe sektory gospodarki wykorzystują go w znacznie mniejszym stopniu, m.in.: branża budowlana odpowiada za 20% zużycie tworzyw sztucznych, motoryzacyjna – 9%, przemysł elektryczny i elektroniczny – 6%, rolniczy – 3%, a pozostałe sektory gospodarki (np. urządzenia gospodarstwa domowego, wyroby medyczne, rury, ramy okienne i inne) łącznie zużywają ponad 20% tworzyw sztucznych [14].

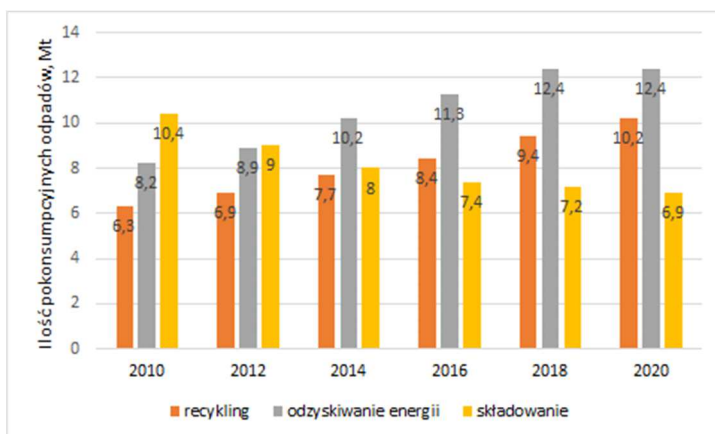


Rys. 15.1. Zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne w krajach UE w 2020 roku (opracowano na podstawie [14])

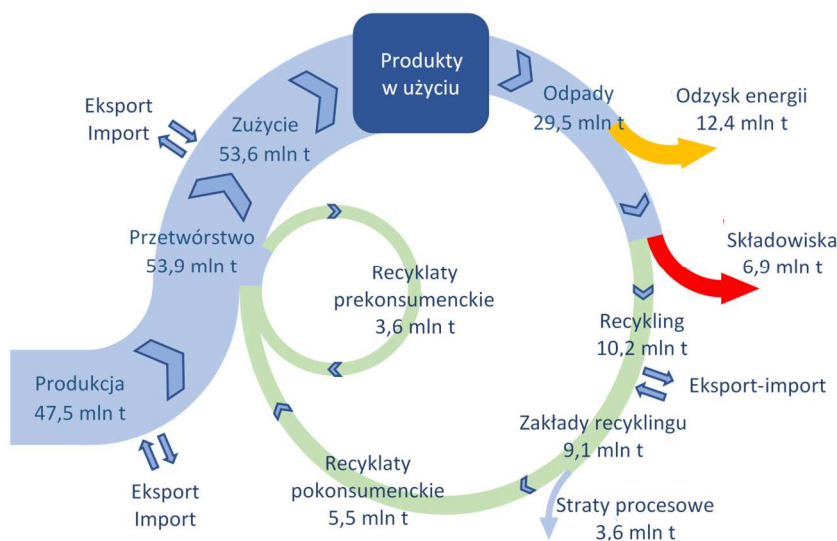
W Europie, według raportu *Plastics Europe* z 2021 roku, zebrano 29,5 mln Mg poużytkowych OTS w celu ich zagospodarowania, w tym 10,2 mln Mg odpadów zostało przekazanych do recyklingu. Wynika z tego, że tylko około 35% OTS poddano recyklingowi, ponad 40% przekazano do procesów odzysku energii, natomiast na składowiska trafiło około 23% tych odpadów. Dane zawarte w raporcie wskazują, że od 2010 roku ilość pokonsumpcyjnych odpadów poddana recyklingowi stopniowo wzrastała (rys. 15.2), natomiast kierowanych na składowiska spadła, ale tylko o około 3 punkty procentowe, co wskazuje, że nadal ogromna ilość OTS jest niewykorzystana, a składowanie jest w dalszym ciągu powszechnym końcowym etapem ich cyklu życia [15].

Według raportu [14], wykorzystanie recyklatów w 2020 roku w porównaniu z 2018 rokiem wzrosło o 15%, osiągając 4,6 mln Mg. Również ilość pokonsumpcyjnych odpadów zawierających tworzywa sztuczne kierowana do zakładów recyklingu wzrosła o 8%, osiągając wskaźnik recyklingu na poziomie 35%. Na przykład w 2020 roku recyklingowi surowcowemu poddano około 9 mln Mg pokonsumpcyjnych OTS, w wyniku czego wyprodukowano 5,5 mln Mg recyklatów, które zostały wykorzystane do produkcji wyrobów plastikowych. Również analiza poziomów recyklingu odpadów opakowaniowych w latach 2010-2020 wskazuje wzrost recyklingu tych odpadów o trzy punkty procentowe. Europejski wskaźnik dla tych odpadów w 2020 roku wyniósł 46%. Choć dane z 2021 roku wskazują na znaczny postęp w gospodarowaniu tworzywami sztuczными w ostatnich latach, to jednak

pełne wykorzystanie potencjału (wartości ukrytej) tych odpadów wymaga zwiększenia tempa ich recyklingu poprzez podwojenie obecnych zdolności recyklingu w Europie, aby było możliwe zamknięcie obiegu tworzyw sztucznych (rys. 15.3).



Rys. 15.2. Zagospodarowanie pokonsumpcyjnych odpadów z tworzyw sztucznych w latach 2010-2020 (opracowano na podstawie raportu [14])



Rys. 15.3. Tworzywa sztuczne w gospodarce obiegu zamkniętego (opracowano na podstawie raportu [15])

W takim modelu dąży się do jak największego wykorzystania OTS poprzez ich recykling, wtórne wykorzystanie wyrobów wielokrotnego użycia, produkcję nowych wyrobów plastikowych z recyklatów przy jednoczesnym zmniejszeniu zapotrzebowania na surowce nieodnawialne [15]. Taki model gospodarki odpadami, oparty na cyrkularności tworzyw sztucznych od momentu ich wyprodukowania do recyklingu, ma przede wszystkim wpłynąć na maksymalizację wykorzystania

zasobów tworzyw sztucznych, zwiększenie ilości recyklatów z recyklingu mechanicznego, a także chemicznego oraz obniżenie emisji gazów cieplarnianych.

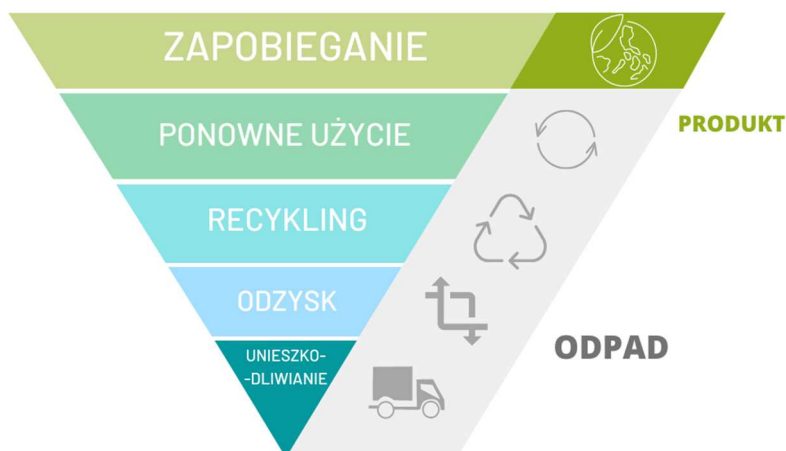
15.2. Dyrektywy i uregulowania prawne

Komisja Europejska opublikowała *Europejską strategię na rzecz tworzyw sztucznych w gospodarce o obiegu zamkniętym*, która ma na celu:

- ochronę środowiska i zmniejszenie zanieczyszczenia powodowanego przez tworzywa sztuczne,
- zmianę wzorców projektowania, produkcji, konsumpcji i recyklingu tworzyw sztucznych w Europie,
- inwestowanie w innowacyjne rozwiązania w zakresie recyklingu chemicznego, zaawansowanego sortowania i ulepszonych projektowania polimerów [13].

Komisja Europejska założyła, że do 2025 r. kraje europejskie powinny odzyskiwać 50% tworzyw sztucznych zawartych w odpadach opakowaniowych (55% do 2030 r.) oraz wykorzystywać 10 mln Mg pokonsumenckich recyklatów do produkcji nowych wyrobów polimerowych [13, 14, 16]. W 2021 roku w Europie rozpoczęto intensywne prace nad efektywniejszym ekonomicznie i środowiskowo zagospodarowaniem OTS w obiegu zamkniętym. Jednak dla większości państw ww. wymienione cele są nieosiągalne przy wykorzystaniu jedynie recyklingu mechanicznego. Obecnie w Polsce recykling materiałowy utrzymuje się na poziomie 20-30% [14]. Oznacza to, że pozostałe 70-80% nie jest w ogóle zagospodarowane lub nie nadaje się do recyklingu materiałowego i trafia na składowiska, gdzie wartość użytkowa tworzyw jest tracona. Dla Europy i całego świata stało się jasne, że bez wprowadzenia nowych, bardziej efektywnych technik recyklingu osiągnięcie założonych przez Komisję Europejską celów zagospodarowania OTS jest niemożliwe. Komisja Europejska wskazała recykling chemiczny jako jedną z kluczowych technologii w przechodzeniu na unijną gospodarkę obiegu zamkniętego [17]. Obecnie w Europie mniej niż 0,1 mln Mg odpadów zawierających tworzywa sztuczne jest poddawana recyklingowi chemicznemu, dlatego europejscy producenci są zobowiązani zwiększać nakłady na recykling chemiczny, które do 2030 roku mają osiągnąć wartość ok. 7,2 mld euro [14]. Aby zmniejszyć negatywny wpływ tworzyw sztucznych na środowisko, europejskie organy wprowadzają coraz bardziej rygorystyczne normy dotyczące postępowania z OTS. Zrównoważone zarządzanie odpadami wymaga postępowania z odpadami według następującej hierarchii: zapobieganie powstawaniu odpadów (w tym redukcja odpadów u źródła), ponowne ich wykorzystanie, recykling (kompostowanie), odzyskiwanie energii, przetwarzanie i unieszkodliwianie (rys. 15.4) [18]. Kluczowe przepisy w tej kwestii UE zawarła w Dyrektywie 2008/98/WE (*Waste Framework Directive – WFD*). Dyrektywa ta ustanawia ramy prawne dotyczące przede wszystkim ograniczenia wytwarzania odpadów, wykorzystania ich jako zasobów surowcowych, materiałowych i energetycznych oraz przetwarzania odpadów [19, 20]. Definiuje ona recykling jako „wszelkie odzyskiwanie” oprócz odzyskiwania energii i ponownego jej przetwarzania na materiały, które mają

być wykorzystane jako paliwa. W dyrektywie *WFD* materiały wykorzystywane do odzyskiwania energii w formie paliw są wyłączone z definicji recyklingu [19].



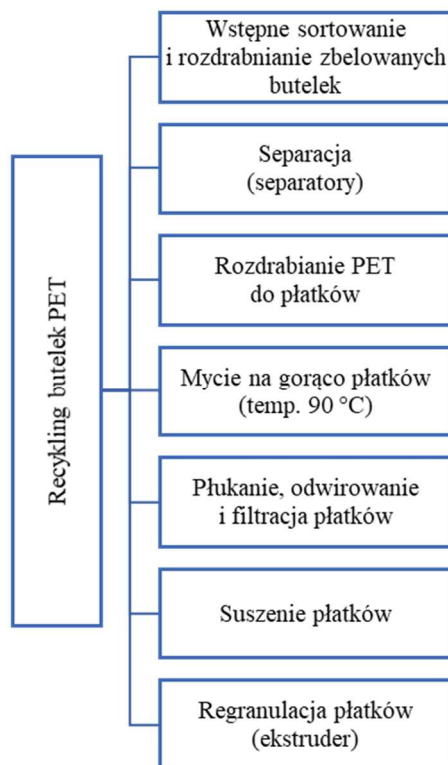
Rys. 15.4. Hierarchia gospodarowania odpadami (opracowano na podstawie [13, 18])

Nowa dyrektywa w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych z 2018 roku ma na celu „zharmonizowanie krajowych środków dotyczących gospodarowania opakowaniami i odpadami opakowaniowymi oraz poprawę jakości środowiska przez zapobieganie wpływowi opakowań i odpadów opakowaniowych na środowisko oraz zmniejszanie tego wpływu” [16]. Zadaniem tej dyrektywy jest także stymulowanie producentów do wdrażania ekoprojektów w produkcji wyrobów z tworzyw sztucznych jako podstawowego kroku w osiągnięciu wysokiej jakości recyklatów, uwzględniając potrzeby recyklingu lub ponowne wykorzystanie ich produktów [16, 21].

15.3. Metody recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych

15.3.1. Recykling mechaniczny

Recykling mechaniczny „to proces, w którym z odpadów tworzywa sztuczne są odzyskiwane w postaci regranulatu nadającego się do powtórnego przetworzenia, przy czym struktura chemiczna tworzywa zostaje praktycznie niezmienną” [14, 22]. Recykling ten obejmuje podgrzewanie odpadów polimerowych do temperatur topnienia, zwykle do ok. 150°C, a następnie są one poddawane procesom wtryskiwania i ponownego formowania wyrobu z odzyskanego polimeru [23]. Do tego recyklingu nadają się przede wszystkim sklasyfikowane i czyste odpady polimerowe, które powstają podczas produkcji i przetwarzania polimerów [24]. W Europie technologie recyklingu mechanicznego z odzyskiem np. politereftalanu etylenu (PET), polietylenu (PE) i polipropylenu (PP) są powszechne. Przykładowy przebieg stosowanych procesów w recyklingu butelek PET przedstawiono na rysunku 15.5 [25].



Rys. 15.5. Schemat procesów stosowanych do recyklingu butelek PET (opracowano na podstawie [25])

W technologii tej butelki PET są rozdrabniane na małe płatki za pomocą młynów tnących. Płatki poddawane są procesowi mycia z użyciem detergentów i sody kaustycznej w temperaturze 90°C. Następnie po oczyszczeniu i wysuszeniu trafiają do wyciarkarki (ekstrudera), gdzie ulegają topnieniu pod wpływem ciepła i tarcia podczas przepływu lepkiego. Następnie odpad trafia do wanny z wodą chłodzącą oraz na regranulator [25, 26].

W przypadku recyklingu mechanicznego na jakość końcową recyklatów wpływa obecność różnych innych typów tworzyw sztucznych (niepełna segregacja), dodatków chemicznych, zanieczyszczeń oraz wilgoci obecnych w odpadowych tworzywach sztucznych. Na przykład w przypadku recyklingu odpadowych butelek PET dodatek niewielkiej ilości PVC skutkuje powstawaniem słabych jakościowo płatków PET, przez co stają się one mało atrakcyjnym produktem wtórnym. Ze względu na częstą modyfikację pierwotnej struktury polimeru (zostaje zmienione usieciowanie łańcucha polimeru) podczas procesów recyklingu mechanicznego odzyskuje się dziesięć razy mniej pierwotnego tworzywa [23]. Ponadto tworzywa tego typu znajdują zastosowanie tylko w niektórych wyrobach, np.: opakowaniowych (torby plastikowe, butelki), wyrobach dla budownictwa (rury, panele izolacyjne, elementy konstrukcji drogowych) czy rolnictwa (węże ogrodowe, kompostowniki, beczki na wodę, systemy nawadniające) [23, 26, 27].

Nową technologią uzupełniającą recykling mechaniczny jest recykling rozpuszczalnikowy, który poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikową oddziela polimery od innych substancji (np. dodatków), skutecznie oczyszczając odzyskane tworzywa sztuczne [28, 29]. W tej technologii struktura chemiczna odzyskanego polimeru zostaje niezmienną, dlatego technologia ta zaliczona została do recyklingu mechanicznego [23]. Dobór optymalnych rozpuszczalników i par rozpuszczalników do ekstrakcji, jak również skrócenie czasu tego procesu wpływa na jakość wtórnego tworzywa sztucznego. Typowymi rozpuszczalnikami stosowanymi w recyklingu rozpuszczalnikowym do rozpuszczenia i/lub ponownego wytrącania polimerów są np.: metanol, akrylonitryl-butadien-styren (ABS), n-heksan, toluen, dichlorometan (DCM), metyloowo-etylowy keton (MEK), ksylen, alkohol benzynowy, tetrachloroetyl i inne [29].

Przykładem recyklingu rozpuszczalnikowego jest technologia *VinyLoop*, w której oddziela się PVC o strukturze kompozytowej od innych tworzyw sztucznych. Proces ten obejmuje obróbkę wstępną, na którą składa się mycie, rozdrabnianie i separacja materiałów innych niż PVC, następnie zmielony materiał jest rozpuszczany za pomocą rozpuszczalnika MEK. Zanieczyszczenia, które nie zostały rozpuszczone, są usuwane przez filtrację, odwirowanie i dekantację. Końcowy etap procesu polega na wytrącaniu PVC z roztworu w formie granulek w zbiorniku, do którego wprowadza się parę wodną w celu odparowania rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik jest kondensowany i ponownie zawracany do użycia [23, 30].

Odpady z tworzyw sztucznych, które nie zostały poddane recyklingowi mechanicznemu, są wykorzystane w procesach spalania do wytworzenia energii elektrycznej lub cieplnej. Odzysk energii z odpadów może być również prowadzony w instalacjach przemysłowych (np. cementowniach, zakładach zgazowania), gdzie paliwa kopalne są zastępowane paliwami alternatywnymi (*Refuse Derived Fuel* RDF lub *Solid Recovered Fuel* SRF) produkowanymi z odpadów [14]. W 2020 roku, jak podaje [15], 42% pokonsumenckich OTS zostało wykorzystane jako źródło energii lub przekształcone w paliwa alternatywne (RDF/SRF).

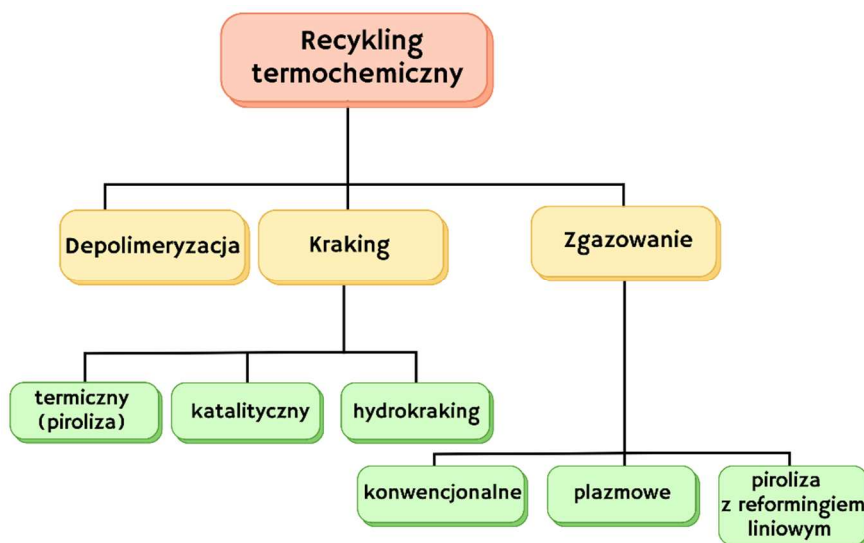
15.3.2. Recykling chemiczny

Obiecującą technologią, która odpowiada na potrzebę pozyskiwania nowych surowców do produkcji polimerów oraz zintensyfikowania recyklingu tworzyw sztucznych, jest recykling chemiczny, nazywany również recyklingiem surowcowym. Recykling chemiczny został uwzględniony przez Unię Europejską jako technologia, która ma przyczynić się do zwiększenia lub nawet całkowitego wyeliminowania OTS ze środowiska. Jednym z celów europejskiej strategii na rzecz tworzyw sztucznych w GOZ jest 100% zagospodarowanie plastików do 2030 roku [13].

Recykling chemiczny wprowadza zmiany w strukturze chemicznej polimeru, konwertując tworzywa sztuczne na produkty małowcząsteczkowe (monomery i oligomery) za pomocą procesów chemicznych, termicznych lub katalitycznych. Produkty recyklingu chemicznego mogą być wykorzystywane jako surowce do produkcji wysokiej jakości nowych polimerów lub węglowodorów chemicznych (gazowych, ciekłych, stałych) i paliw [23, 24, 27]. Technologie recyklingu chemicznego dają możliwość zagospodarowania zanieczyszczonych i/lub zmieszanych odpadów polimerowych, które nie nadają się do recyklingu mechanicznego. Pozwalają także na

emisję CO₂ o wartości ujemnej netto, co jest procesem korzystnym w kontekście globalnego ocieplenia [31].

Wyróżnia się termiczne i chemiczne sposoby rozkładu polimerów, biorąc pod uwagę trzy kluczowe parametry procesu: temperaturę procesu, stopień zanieczyszczenia i stopień rozkładu polimeru [32]. Stosowane metody recyklingu chemicznego odpadów z tworzyw sztucznych przedstawiono na rysunku 15.6. W przypadku obróbki jednorodnych tworzyw sztucznych stosuje się depolimeryzację chemiczną, natomiast pozostałe procesy (np. zgazowanie, kraking termiczny, konwersja katalityczna) mogą być stosowane w przypadku niejednorodnych odpadów, np. komunalnych odpadów plastikowych [32, 33].



Rys. 15.6. Stosowane metody recyklingu chemicznego odpadów z tworzyw sztucznych (opracowano na podstawie [32, 33])

15.3.2.1. Depolimeryzacja chemiczna

Depolimeryzacja chemiczna (nazywana czasami chemolizą) polega na przeprowadzeniu reakcji polimeru z odczynnikami chemicznymi w celu wytworzenia wyjściowych monomerów [34]. Na przykład PET można zdepolimeryzować do jego monomerów: kwasu tereftalowego (TPA), tereftalanu dimetylu (DMT), tereftalanu bis(hydroksyetyleny) (BHET) i etylenu glikolu (EG). Istnieją różne drogi depolimeryzacji, jak np. glikoliza, metanoliza, hydroliza, amonoliza, aminoliza w zależności od środka chemicznego użytego do rozerwania łańcucha polimerowego. Na przykład metanoliza PET polega na obróbce PET metanolem w stosunkowo wysokich temperaturach (180-280°C) i ciśnieniach (20-40 atm), co prowadzi do powstania produktów DMT i EG [35].

Depolimeryzacja jest stosowana wyłącznie do polimerów „kondensacyjnych”, głównie poliestrów takich jak PET i poliamidy, natomiast nie jest stosowana do rozkładu większości polimerów addycyjnych (np. PE, PP, polichlorku winylu (PVC)), które stanowią większość strumienia odpadów z tworzyw sztucznych. Wadą tej

technologii jest bardzo duża czułość na obecność zanieczyszczeń w OTS [34]. Obecnie działa szereg zakładów przemysłowych przeprowadzających recykling chemiczny technologią depolimeryzacji. Przykładem mogą być firmy: *DuPont/DOW*, *Eastman Chemical Company (ECC)*, *Goodyear*, *Shell Polyester*, które przeprowadzają depolimeryzację PET metodą glikolizy [36-39].

15.3.2.2. Kraking termiczny

Kraking termiczny (piroliza) polega na degradacji odpadowych materiałów polimerowych w wysokiej temperaturze (zwykle od 500 do 800°C) bez dostępu tlenu. Dobór temperatury jest uzależniony od rodzaju reaktora i OTS. W procesie pirolizy powstaje karbonizat i lotne frakcje, które mogą zostać skroplone do oleju popirolitycznego o wysokiej wartości opałowej [23]. Najbardziej pożądanym produktem z pirolizy tworzyw sztucznych jest olej pirolityczny ze względu na jego zastosowanie, np.: w mieszankach naftowych, w paliwach klasy transportowej lub innych wartościowych chemikaliach.

Piroliza jest odpowiednia do degradacji tworzyw sztucznych, które nie nadają się do recyklingu materiałowego lub depolimeryzacji, takich jak np.: folie wielowarstwowe z tworzyw sztucznych, mieszaniny PP/PS/PE, poliuretanowe odpady budowlane i inne [32, 35]. W procesie pirolizy długie łańcuchy polimerów rozpadają się na mniejsze i mniej złożone cząsteczki, np. rozpad poliolefin (np.: PE i PP) przebiega poprzez losowy mechanizm pęknięcia wiązań, w wyniku którego powstaje mieszanina liniowych olefin i parafin o szerokim zakresie wrzenia, tzw. szeroka frakcja węglowodorowa KTSF (komponent z tworzyw sztucznych – frakcje). W przypadku innych polimerów, np. polistyrenu (PS) i polimetakrylanu metylu (PMMA), degradacja termiczna zachodzi w tzw. mechanizmie rozpinania [40]. W każdym merze PMMA odrywają się podstawniki i zachodzi reakcja przeniesienia łańcucha. Na jakość uzyskanych produktów po procesie pirolizy mają wpływ parametry procesu, takie jak: temperatura, ciśnienie, zastosowanie katalizatorów, czas przebywania degradowanych polimerów w reaktorze, jak również szybkość ogrzewania [41]. Na przykład zwiększenie temperatury pirolizy powoduje wzrost frakcji gazowej i zmniejszenie frakcji woskowej w uzyskanych produktach [42]. Istotną rolę w procesie krakingu termicznego odgrywa również konstrukcja reaktora ze względu na możliwe problemy związane z niską przewodnością cieplną i wysoką lepkością stopionych odpadów z tworzyw sztucznych. Literatura podaje kilka typów reaktorów, z których najczęściej stosowane są reaktory ze złożem fluidalnym [43, 44], reaktor okresowy [45] oraz reaktor z piecem śrubowym [46].

Wydajność pirolizy można poprawić, stosując kraking katalityczny, w którym do wspomaganie reakcji krakingu stosuje się odpowiednie katalizatory. Obecność katalizatora umożliwia obniżenie temperatury procesu i czasu reakcji. Po dodaniu katalizatora temperaturę procesu można obniżyć do 300-350°C, w przeciwieństwie do około 420-450°C w przypadku konwencjonalnej pirolizy [32]. Konwersję katalityczną przeprowadza się na dwa sposoby. W pierwszym katalizator jest umieszczony w reaktorze i wchodzi w bezpośredni kontakt z fazą stopionego polimeru. W drugim sposobie proces w fazie gazowej obejmuje niezależne złożo katalityczne, na którym gazy powstałe podczas krakingu stykają się z katalizatorem [35, 47].

W przypadku hydrokrakingu do procesu krakingu dodaje się wodór, co skutkuje lepszą jakością produktu. Proces przebiega przy podwyższonym ciśnieniu wodoru (ok. 70 atm) i temperaturze w zakresie 375-400°C. Przed procesem hydrokrakingu substancję nieorganiczną obecną w OTS należy oddzielić, aby usunąć z nich materiał niedestylowany. W tym celu w pierwszej kolejności odpady upłynnia się i filtruje, stosując pirolizę w niskiej temperaturze. Następnie ciecz jest przesyłana na złożę katalizatora [35, 48]. Przykładem technologii wykorzystującej kraking termiczny w przetwarzaniu odpadów z tworzyw sztucznych są zakłady należące do *Plastic Energy* zlokalizowane m. in.: w Sewilli i Almerii w Hiszpanii oraz Indonezji. Zakłady przetwarzają wszystkie rodzaje odpadów z tworzyw sztucznych, uzyskując dwa produkty: oleje wykorzystywane do produkcji nowych tworzyw sztucznych oraz paliwa alternatywne [49]. Również niemiecka firma *BASF* opracowała projekt *ChemCycling*TM dotyczący recyklingu chemicznego metodą krakingu termicznego do przetwarzania mieszanych frakcji odpadów polimerowych oraz zużytych opon [50].

15.2.2.3. Zgazowanie

Zgazowanie to proces, który obejmuje łagodne utlenianie OTS w wysokich temperaturach, zwykle w temperaturze 1200-1500°C w obecności pary wodnej, CO₂ bądź tlenu podstechiometrycznego (spalanie niskiemisyjne z niedomiarem powietrza) [23]. W wyniku zgazowania OTS powstaje mieszanina węglowodorów i gaz syntetyczny (syngaz). Syngaz może być wykorzystany do produkcji różnych chemikaliów (np. metanolu, amoniaku, węglowodorów, kwasu octowego), tworzyw sztucznych, a także paliw (syntetycznego oleju napędowego) i nawozów lub też może być spalany bezpośrednio jako paliwo [36]. Technologie zgazowania sprawdzają się bardzo dobrze w przypadku degradacji zanieczyszczonych i nieposortowanych OTS. Proces zgazowania został pierwotnie opracowany do konwersji węgla, jednak technologia ta z powodzeniem została także zastosowana do przetwarzania ciężkich frakcji ropy naftowej, gazu ziemnego, biomasy oraz odpadów organicznych, w tym tworzyw sztucznych [51]. Znaną technologią zgazowania tworzyw sztucznych jest *GE Energy/Texaco*. Zakład oparty na tej technologii działa obecnie w USA (Kalifornia) [52]. Proces składa się z dwóch etapów: upłynnienia odpadów i gazyfikacji. W etapie upłynnienia odpady polimerowe są termicznie krakowane do syntetycznego oleju ciężkiego oraz frakcji gazowych. Zgazowanie odbywa się za pomocą tlenu i pary wodnej w temperaturze 1200-1500°C. Po procesach syntezy i oczyszczenia gazu (m.in. usuwany jest HCl i HF) otrzymuje się gaz składający się głównie z CO i H₂ (z bardzo małą zawartością CH₄, CO₂, H₂O) [35, 53].

Obok konwencjonalnego zgazowania tworzyw sztucznych stosowane są także technologie zgazowania plazmowego. Zastosowanie tych technologii pozwala uzyskać produkty gazowe charakteryzujące się większą czystością przy obniżonej ilości wytwarzanej smoły. Plazma jest generowana przez palniki plazmowe, które wytwarzają łuk elektryczny poprzez przepływ prądu elektrycznego przez gaz. W tym procesie gaz (zwykle powietrze) jest podgrzewany do bardzo wysokich temperatur (do ok. 3900°C) [54]. Nieprzetworzone odpady wchodzi w kontakt z elektrycznie generowaną plazmą w reaktorze. W wyniku zgazowania plazmowego materia organiczna w surowcu jest przekształcana w syngaz, a materia nieorganiczna w obojętny żużel.

Komercyjne technologie zgazowania plazmowego odpadów obecnie dostępne są w Japonii (np. fabryka *WTE* należąca do *Westinghouse Plasma Corporation*), także w Chinach i Indiach, natomiast w Europie nie są dostępne [32].

Podsumowanie

Gospodarka OTS znacznie uległa poprawie w ostatnich latach, o czym świadczy większa ilość odpadów, która została przekazana do recyklingu – w 2020 roku prawie dwa razy więcej w stosunku do 2006 roku. Odnotowano również wzrost o 15% ilości wykorzystania recyklatów do produkcji nowych wyrobów polimerowych [14, 15]. Na ten trend z pewnością miała wpływ polityka UE, która wprowadziła nowe zalecenia w postępowaniu z odpadami z tworzyw sztucznych, m.in. w dokumencie *Europejska strategia na rzecz tworzyw sztucznych w GOZ* oraz nowej *Dyrektywie UE w sprawie odpadów opakowaniowych (Dyrektywa PWD, 2018/852)*. Wymogi prawne UE zakładają wykorzystanie 10 mln Mg pokonsumenckich recyklatów do 2025 roku, ograniczenie składowania odpadów z tworzyw sztucznych do maksymalnie 10% odpadów komunalnych do 2035 roku oraz osiągnięcie poziomu recyklingu 55% plastikowych odpadów opakowaniowych przed rokiem 2030 [14]. Osiągnięcie tych celów wymusza na państwach członkowskich UE opracowanie i wdrożenie systemu GOZ poprzez rozbudowę infrastruktury i większej efektywności zbiórki OTS, poprawę wydajności ich sortowania i odzysku poprzez recykling. Recykling mechaniczny wykazuje dobrą skuteczność w przypadku jednorodnych odpadów polimerowych, takich jak PET, HDPE i PP, natomiast nie sprawdza się w przypadku zmieszanych i zanieczyszczonych OTS. Duży udział tych odpadów wymusza więc zastosowanie również recyklingu chemicznego. Obecnie niewielka ilość odpadów jest zagospodarowywana tą metodą.

Wdrożenie technologii recyklingu chemicznego, takich jak np.: krawing termiczny, konwersja katalityczna czy procesy zgazowania, w nadchodzącej dekadzie pozwoli zmniejszyć strumień odpadów polimerowych poprzez kilkukrotne zawrócenie tworzyw do obiegu gospodarczego, a tym samym przyczyni się do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych o ponad 100 mln Mg CO₂ na świecie [48]. Poprawa jakości tworzyw sztucznych z recyklingu pozwoli na zwiększenie zakresu ich zastosowania, co przełoży się na ich zwiększony popyt, a tym samym na wzrost ilości tworzyw w obiegu zamkniętym [55].

Analiza ekonomiczna wykonalności poszczególnych metod recyklingu chemicznego jest obecnie trudna do przeprowadzenia ze względu na małą liczbę realizowanych na pełną skalę technologii oraz niepełne dostępne dane do porównania [32, 35]. Opłacalność określonej technologii będzie uzależniona od wielu czynników, takich jak np.: jakość i ilość przetwarzanych tworzyw sztucznych, przygotowanie wsadu (sortowanie, mycie, rozdrabnianie), stopień zanieczyszczenia odpadów, dostępność taniego surowca, a także opłat pobieranych za recykling [56]. Na przykład największą przeszkodą we wdrażaniu hydrokrawingu na skalę przemysłową są wysokie ceny wodoru szarego, które zwiększają czterokrotnie koszty recyklingu [35, 56]. W przypadku krawingu katalitycznego duże znaczenie mają rodzaj i jakość przetwarzanych tworzyw sztucznych. Technologia ta jest wrażliwa na zanieczyszczenia surowca,

które mogą dezaktywować katalizator lub blokować pory katalizatora, w związku z tym wymaga dodatkowych nakładów finansowych wiążących się z odpowiednim przygotowaniem surowca do procesu [35].

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach subwencji Politechniki Częstochowskiej na rozwój i utrzymanie potencjału badawczego Wydziału Infrastruktury i Środowiska.

Literatura

- [1] Bociąga E., Koszkuł J., Materiały polimerowe i ich przetwórstwo, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
- [2] Van Eygen E., Feketitsch J., Laner D., Rechberger H., Fellner J., Comprehensive analysis and quantification of national plastic flows: the case of Austria, Resources, Conservation and Recycling 2017, 117, 183-194.
- [3] Vijaykumar S., Patel M.R., Patel J.V., Pet waste management by chemical recycling: A review, Journal of Polymers and the Environment 2010, 18, 1, 8-25.
- [4] Cichy J., Sobczyk W., Odpady z tworzyw sztucznych i ich recykling, Edukacja, Technika, Informatyka 2014, 1, 5, 348-353.
- [5] Wandrasz J., Wandrasz A., Paliwa formowane, biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych, Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2006.
- [6] <https://earth.org/plastic-pollution-animals/> (31.07.2022).
- [7] Li D., Research advance and countermeasures on marine microplastic pollution, Research Environmental Science 2019, 32, 21-26.
- [8] Li W.C., Tse H.F., Fok L., Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects, Science of the Total Environment 2016, 566-567, 333-349.
- [9] Barboza L.G.A., Vethaak A.D., Lavorante B.R.B.O., Lundebye A.K., Guilhermino L., Marine microplastic debris: an emerging issue for food security, food safety and human health, Marine Pollution Bulletin 2018, 133, 336-348.
- [10] Lithner D., Larsson A., Dave G., Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition, Science of the Total Environment 2011, 409, 3309-3324.
- [11] Yuan Z., Nag R., Cummins E., Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment – From marine to food systems, Science of the Total Environment 2022, 823, 153730.
- [12] Lusher A., Hollman P., Mendoza-Hill J., Microplastics in fisheries and aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety, FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper, 615, Rome 2017.
- [13] Europejska strategia na rzecz tworzyw sztucznych w gospodarce o obiegu zamkniętym, Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Komisja Europejska, Strasburg 2018.
- [14] Plastics – the Facts 2021, An analysis of European plastics production, demand and waste data, <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf> (5.07.2022).
- [15] Plastics Europe 2020, Tworzywa sztuczne w obiegu zamkniętym - analiza sytuacji w Europie, <https://plasticseurope.org/pl/knowledge-hub/tworzywa-sztuczne-w-obiegu-zamknietym-analiza-sytuacji-w-europie/> (5.07.2022).
- [16] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/852 zmieniająca dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.

- [17] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko.
- [18] <https://www.epa.gov/smm/sustainable-materials-management-non-hazardous-materials-and-wastemanagement-hierarchy> (5.07.2022).
- [19] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- [20] Czop M., Zintegrowany system zagospodarowania tworzyw sztucznych ze strumienia odpadów komunalnych, *Napędy i Sterowanie* 2016, 4, 114-119.
- [21] Filho W.L., Salvia A.L., Bonoli A., Saari U.A., Voronova V., Klöga M., Kumbhar S.S., Olszewski K., De Quevedo M.D., Barbir J., An assessment of attitudes towards plastics and bioplastics in Europe, *Science of the Total Environment* 2021, 755, 1, 142732.
- [22] https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/raport_tworzywa_w_obiegu_zamkni_tym/s/10264379 (5.07.2022).
- [23] Aguado J., Serrano D.P., Miguel G.S., European trends in the feedstock recycling of plastic waste, *Global NEST Journal* 2007, 9, 1, 12-19.
- [24] Sasse F., Emig G., Chemical recycling of polymer materials, *Chemical Engineering & Technology* 1998, 21, 10, 777-789.
- [25] Jabłońska B., Kiełbasa P., Korenko M., Drózd T., Physical and chemical properties of waste from PET bottles washing as a component of solid fuels, *Energies* 2019, 12(11), 1-17.
- [26] Seebaluck V., Koussa W.B., Prospects for recycling of waste PET bottles in Mauritius, *University of Mauritius Research Journal* 2009, 15, 1, 334-349.
- [26] Association of Plastic Manufacturers in Europe (APME), An analysis of plastics consumption and recovery in Europe 2002-2003, Brussels 2004.
- [27] La Mantia F. (ed.), *Handbook of Plastics Recycling*, Rapra Limited, Shrewsbury 2002.
- [28] Vane L.M., Rodriguez F., Selected aspects of poly(ethylene-terephthalate) solution behavior – application to a selective dissolution process for the separation of mixed plastics, *ACS Symposium Series Emerging, Technologies in Plastics Recycling* 1992, 513, 11, 147-162.
- [29] Zhao Y.B., Lv X.D., Ni H.G., Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review, *Chemosphere* 2018, 209, 707-720.
- [30] Sherwood J., Closed-loop recycling of polymers using solvents, *Johnson Matthey Technology Review* 2020, 64(1), 4-15.
- [31] <https://clariter.com/> (5.07.2022).
- [32] Solis M., Silveira S., Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment, *Waste Management* 2020, 105, 128-138.
- [33] Kumar S., Panda A.K., Singh R.K., A review on tertiary recycling of high density polyethylene to fuel, *Resources Conservation and Recycling* 2011, 55(11), 893-910.
- [34] Nikles D.E., Farahat M.S., New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: a review, *Macromolecular Materials and Engineering* 2005, 290(1), 13-30.
- [35] Ragaert K., Delva L., Van Geem K., Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management* 2017, 69, 24-58.
- [36] Tukker A., Plastic waste feedstock recycling, chemical recycling and incineration, *Rapra Review Reports, Report 148, RAPRA Technology I.TD., Shropshire* 2002.
- [37] <http://www.eastman.com/> (10.08.2022).
- [38] <https://www.dupont.com> (10.08.2022).
- [39] <https://www.shell.com> (10.08.2022).
- [40] Pielichowski K., Njuguna J., Thermal degradation of polymeric materials, *Rapra Technology Limited, Shropshire* 2005.
- [41] Gabbar H.A., Aboughaly M., Stoute, C.A.B., DC thermal plasma design and utilization for the low density polyethylene to diesel oil pyrolysis reaction, *Energies* 2017, 10(6), 784, 1-15.
- [42] Conesa J.A., Font R., Marcilla A., Garcia A.N., Pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor, *Energy Fuels* 1994, 8, 6, 1238-1246.
- [43] Kamisky W., Kim J.S., Pyrolysis of mixed plastics into aromatics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999, 51, 1-2, 127-134.

- [44] Williams P.T., Williams E.A., Pyrolysis of post consumed waste plastics for the recovery of btx-aromatics using a fluidized bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999, 51, 107-112.
- [45] Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I., Pyrolysis of plastic wastes, 1. Effect of plastic waste composition on product yield, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1999, 51, 1-2, 39-55.
- [46] Serrano D.P., Aguado J., Escola J.M., Garagorri E., Performance of a continuous screw kiln reactor for the thermal and catalytic conversion of polyethylene-lubricating oil base mixtures, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 44, 95-105.
- [47] Buekens A.G., Huang H., Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resources Conservation and Recycling* 1998, 23, 3, 163-181.
- [48] Dogu O., Pelucchi M., Van de Vijver R., Van Steenberge P.H.M., D'hooge D.R., Cuoci A., Mehl M., Frassoldati A., Faravelli T., Van Geem K.M., The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions, *Progress in Energy and Combustion Science* 2021, 84, 1-59.
- [49] <https://plasticenergy.com/technology/#patented-technology/> (11.08.2022).
- [50] <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-drive-sustainable-solutions/circular-economy/mass-balance-approach/chemcycling.html/> (11.08.2022).
- [51] Belgiorno V., De Feo G., Della Rocca C., Napoli R.M.A., Energy from gasification of solid wastes, *Waste Management* 2003, 23(1), 1-15.
- [52] Environmental Protection Agency, SITE Technology Capsule, Texaco Gasification Process, Office of Research and Development, Cincinnati 1995.
- [53] Brems A., Dewil R., Baeyens J., Zhang R., Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route, *Natural Science* 2013, 5, 6, 695-704.
- [54] Pourali M., Application of plasma gasification technology in waste to energy challenges and opportunities, *IEEE Transactions on Sustainable Energy* 2010, 1, 3, 125-130.
- [55] <https://przemyslrodowisko.pl/drugie-zycie-tworzywa-sztucznego/> (12.08.2022).
- [56] Międał A.R., Kijęński J., Kawalec A., Kędziora A., Rejewski P., Śmigiera E., Odzysk energetyczny materiałów odpadowych z tworzyw sztucznych, *Chemik* 2014, 68, 12, 1056-1073.

European trends in the recycling of plastic waste

Abstract: The production and consumption of plastics has increased significantly over the past decades, resulting in a huge stream of polymer waste. These wastes pollute the environment and pose a threat to animals and humans. Waste plastics can be used as resources for new products, closing the cycle of waste management. The total demand for plastics in Europe alone is around 40 million Mg per year. In 2020, 29.5 million Mg of plastic waste was generated in Europe, of which around 35% was recycled, over 40% was sent to energy recovery processes, and about 23% was landfilled. According to the *European Strategy for Plastics in a Circular Economy*, by 2025 European countries should recover 50% of the plastics contained in packaging waste. Two methods of recycling are currently used: mechanical and chemical. Mechanical recycling is suitable for homogeneous waste with a small amount of impurities. Solvent recycling is a variation and supplement to mechanical recycling. Chemical recycling is a promising technology that responds to the need to obtain new raw materials for the production of polymers and to intensify the recycling of plastics. Unlike mechanical recycling, chemical recycling introduces changes to the chemical structure of the polymer by means of chemical depolymerization, gasification, thermal cracking or catalytic conversion. Innovations in the field of chemical recycling will improve the quality of plastics. This will increase the scope of use of recyclates, and increase the amount of plastics in a closed circuit.

Keywords: plastic waste, plastic recycling, chemical recycling, thermal cracking, depolymerization