RECYKLING TWORZYW SZTUCZNYCH NA PRZYKŁADZIE ODPADOWEGO PET

1. Wstęp

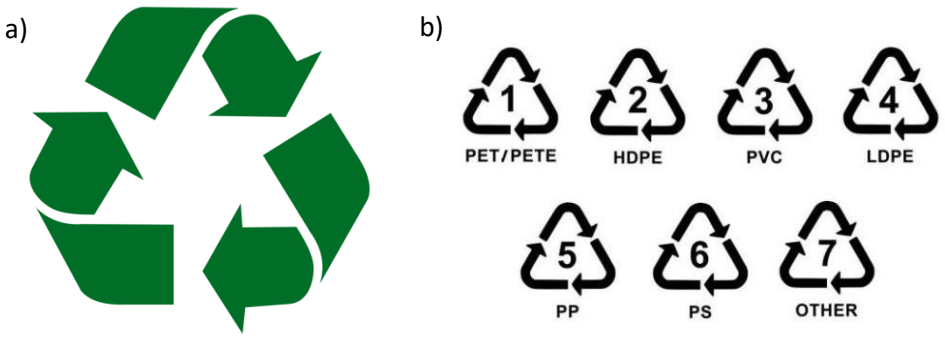
Światowa produkcja tworzyw sztucznych od kilku lat przekracza poziom 350 mln ton/rok i systematycznie rośnie (w 2020 r. było to już prawie 367 mln ton [1]; dla porównania w latach 50. XX wieku roczna światowa produkcja tworzyw wynosiła zaledwie 1,5 mln ton). Niekwestionowanym liderem pod względem ilości wytwarzanych tworzyw są niezmiennie Chiny (w 2020 r. 32% globalnej produkcji). Europa w tym zestawieniu zajmuje 4 miejsce (po krajach NAFTA i krajach azjatyckich poza Chinami; 15% w 2020 r.). Zapotrzebowanie na tworzywa w Europie w 2020 r. wyniosło ponad 49 mln ton, a największym ich odbiorcą był przemysł opakowaniowy (40,5%). Duże zapotrzebowanie zgłaszał także przemysł budowlany (20,4%) i motoryzacyjny (8,8%) [1].

Powszechne wykorzystanie tworzyw sztucznych niemal we wszystkich dziedzinach życia powoduje ciągły wzrost ilości odpadów różnych typów (opakowaniowych, elektrotechnicznych, z budownictwa itp.). Znaczna ich część ciągle jeszcze składowana jest na wysypiskach śmieci, co stwarza niebezpieczeństwo skażenia gleby, wód gruntowych, samozapłonu czy emisji do atmosfery szkodliwych gazów. Poważnym problemem są również plastikowe odpady obecne w wodach morskich i oceanicznych (oceaniczne plamy lub wyspy śmieci) [2]. Obecnie podejmuje się działania mające na celu zmniejszenie oddziaływania odpadów na środowisko, np. inwestycja w tworzywa biodegradowalne. Wzrastającej świadomości społecznej towarzyszy również zaostrzenie polityki gospodarki odpadami. Obowiązujące normy prawne zobowiązują np. do osiągnięcia odpowiedniego poziomu odzysku i recyklingu odpadów.

2. Recykling (ang. recycling; też recyrkulacja, recyklizacja) – w najprostszym ujęciu to system czynności i procesów związanych z odzyskaniem i ponownym wykorzystaniem odpadów do produkcji nowych artykułów, surowców, czy też energii.

Recykling jest jedną z metod ochrony środowiska naturalnego, opierającą się na idei ograniczenia nadmiernej eksploatacji złóż naturalnych/zasobów naturalnych oraz zmniejszenia ilości odpadów. Głównym założeniem recyklingu jest maksymalizacja ponownego wykorzystania materiałów odpadowych, przy jednoczesnej minimalizacji

nakładów energetycznych związanych z ich przetworzeniem. Materiały, które przeznaczone są do recyklingu oznaczone są odpowiednim symbolem i kodem.



Rys. 1. a) Symbol recyklingu oraz b) kody recyklingu tworzyw sztucznych

W strukturze recyklingu jako działania można wyróżnić następujące etapy:

a) Zbiórka odpadów - ogólna lub ze wstępną selektywną segregacją (Rys. 1b oraz 2);

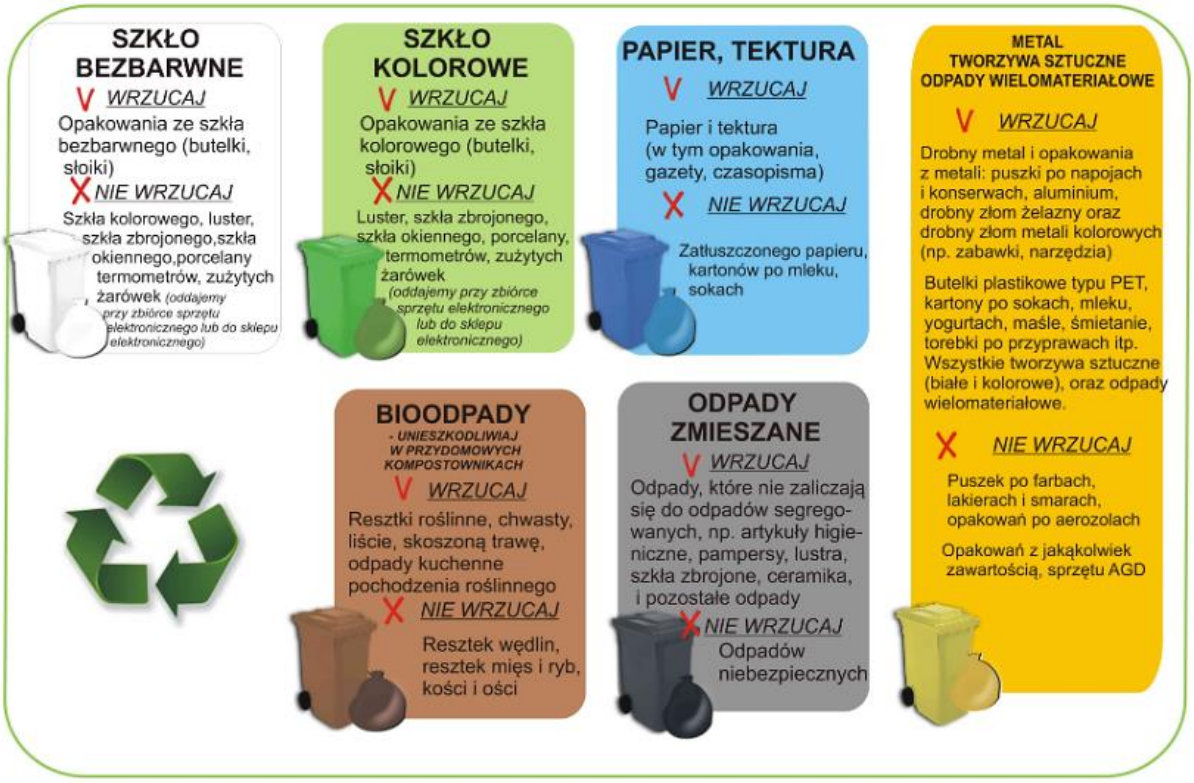
Największa cześć odpadów poddawanych recyklingowi pochodzi z gospodarstw domowych. W przypadku wstępnej selektywnej segregacji dokonuje się podziału na:

- papier: kontenery i worki w kolorze niebieskim
- plastik i metale: kontenery i worki w kolorze żółtym; czasem metale umieszczane w oddzielnych pojemnikach: kontenery i worki w kolorze czerwonym lub pomarańczowym
- szkło kolorowe lub białe: odpowiednio kontenery i worki w kolorze zielonym lub białym
- odpady biodegradowalne (resztki jedzenia, chwasty itp.): kontenery i worki w kolorze brązowym
- odpady poza ww. kategoriami – kontenery i worki w kolorze czarnym/szarym

b) Sortowanie czyli rozdział na poszczególne typy odpadów. Najlepiej, jeśli odbywa się na etapie selektywnej zbiórki odpadów (patrz punkt a);

c) Przygotowanie odpadów do przeróbki: rozdrabnianie – mielenie w specjalnych młynach (zapewnia większą jednorodność surowca oraz jego łatwiejszy transport); oczyszczanie – mechaniczne lub przy użyciu specjalnych wanien oraz środków myjących, a następnie suszenie;

d) Przetwórstwo – w zależności od typu surowca i przyjętej strategii.



Rys. 2. Ogólne zasady gospodarki odpadami – segregacja odpadów[3]

Rodzaje recyklingu tworzyw sztucznych:

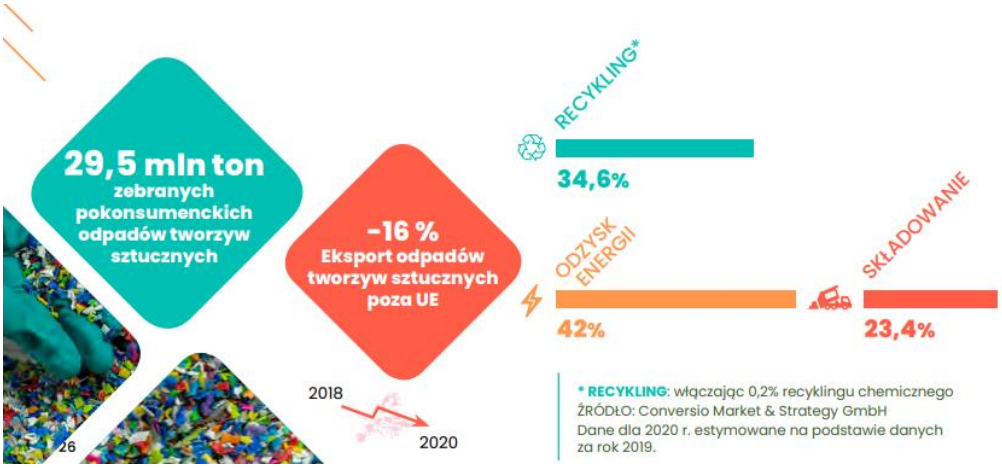
a) Materiałowy (mechaniczny): najbardziej preferowana forma recyklingu, możliwa do zastosowania w przypadku wszystkich tworzyw termoplastycznych (stanowią one ok. 80% wszystkich produkowanych tworzyw sztucznych), bez pogorszenia ich właściwości. Rozwiązanie to polega na mechanicznym rozdrobnieniu odpadowych tworzyw do postaci regranulatu nadającego się do ponownego przetworzenia. W tej metodzie struktura chemiczna wyjściowego surowca pozostaje praktycznie niezmieniona. Recykling mechaniczny jest uzasadniony ekonomicznie i środowiskowo, gdy dostępne są duże ilości czystych i jednorodnych odpadów tworzyw. Obecnie jest to dominująca forma recyklingu stosowana w Europie.

b) Chemiczny (surowcowy): rozkład tworzywa na frakcje o mniejszej masie cząsteczkowej i/lub monomery lub do surowców podstawowych, przede wszystkim ciekłych węglowodorów lub gazów, z których produkuje się następnie nowe pełnowartościowe tworzywa lub inne produkty lub surowce chemiczne. Odbywa się na skutek działania wysokiej temperatury lub w następstwie reakcji chemicznych, w technologiach opartych na pirolizie, zgazowaniu, wytopie redukcyjnym w piecach

hutniczych, depolimeryzacji itp. Metoda odpowiednia dla tworzyw zmieszanych lub zanieczyszczonych, np. żywnością.

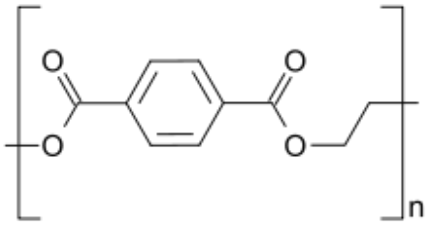
c) Termiczny (energetyczny): spalanie wysokoenergetycznych frakcji odpadów (które nie mogą być poddane recyklingowi a i b) z wytworzeniem energii i ciepła. Metoda ta jest jednak preferowana dopiero w 3 kolejności (po dwóch wymienionych wyżej), gdyż w wyniku spalania mogą powstawać trujące gazy (np. dioksyny w przypadku PVC, fosgen, nitrozwiązki, aldehydy, nienasycone związki organiczne itp.) [4].

Rys. 3 przedstawia wielkość zbiórki odpadów tworzyw sztucznych w Europie w 2020 r. [1]. W 2020 roku w krajach UE27+3 zebrano ponad 29 mln ton pokonsumenckich odpadów tworzyw sztucznych. Ponad 1/3 odpadów tworzyw przekazano do recyklingu, wewnątrz lub poza granice UE27+3, jednak ponad 23% trafiło na składowiska, a ponad 40% skierowano do odzysku energii.



Rys. 3. Zagospodarowanie odpadów tworzyw sztucznych w Europie w 2020 [1]

3. Poli(tereftalan etylenu) – PET – otrzymano po raz pierwszy w latach 40. XX wieku w Wielkiej Brytanii. Początkowo stosowany był on do produkcji cienkich folii oraz włókien. W latach 70. zastosowano do otrzymywania PET nowe technologie, umożliwiające uzyskanie produktu przypominającego z wyglądu szkło (przezroczystość PET), ale zdecydowanie lżejszego i nietłukącego (wysoka elastyczność i odporność mechaniczna PET). To zapoczątkowało erę wykorzystania poli(tereftalanu etylenu) jako ważnego materiału opakowaniowego - głównie w postaci butelek.



Rys. 4. Struktura PET

Tradycyjnie PET otrzymuje się jedną z dwóch metod: a) z tereftalanu dimetylu (DMT) i glikolu etylenowego w procesie dwuetapowym (otrzymanie tereftalanu bis(2-hydroksyetylu) na drodze transestryfikacji, a następnie jego polikondensacja; oba procesy realizuje się w obecności katalizatorów, takich jak octany cynku czy kobaltu oraz tlenki antymonu); b) z kwasu tereftalowego (TA) w reakcji z glikolem etylenowym (także dwuetapowo: otrzymanie tereftalanu bis(2-hydroksyetylu) bez użycia katalizatora, drugi etap identyczny jak w metodzie a). Druga z podanych metod jest zazwyczaj preferowana w nowo powstających instalacjach, głównie z uwagi na czynniki ekonomiczne: wyższa wydajność, niższe koszty składowania TA niż DMT, brak konieczności użycia katalizatora w pierwszym etapie, wyższa masa cząsteczkowa produktu oraz jego wyższa jakość.

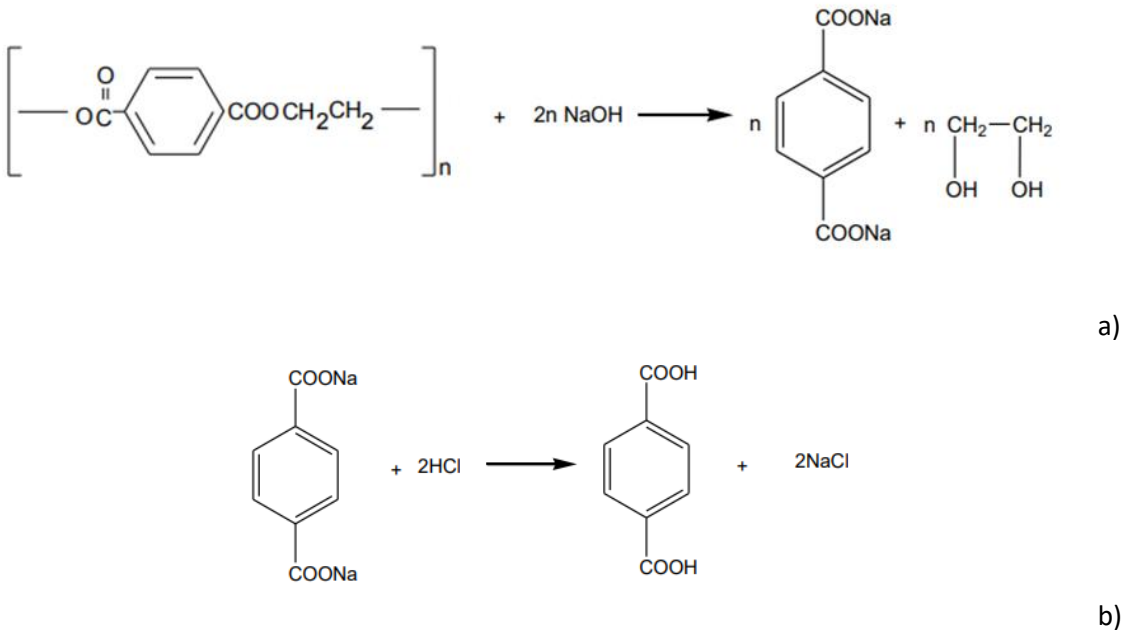
PET jest tworzywem szczególnie odpornym na długotrwałe działanie warunków atmosferycznych (rozkłada się setki lat), nie ulega też biodegradacji. W kontekście jego rosnącego zużycia jako tworzywa opakowaniowego, pojawia się problem zagospodarowania powstających odpadów. Poli(tereftalan etylenu) może być przetwarzany wszystkimi 3 metodami recyklingu tworzyw sztucznych, jednak najczęściej wybieraną opcją jest recykling surowcowy (chemiczny). Polega on na chemicznej degradacji łańcucha polimeru do substancji oligomerycznych lub małocząsteczkowych, a najkorzystniej do związków wyjściowych syntezy PET. Znaczenie przemysłowe mają hydroliza, glikoliza oraz metanoliza.

Hydroliza PET w środowisku zasadowym

Recykling hydrolityczny PET w środowisku zasadowym polega na działaniu na poli(tereftalan etylenu) wodorotlenkiem sodu lub potasu albo wodnym roztworem amoniaku, najczęściej w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu. W pierwszym etapie otrzymuje się sól diamonową lub disodową/potasową kwasu tereftalowego oraz glikol etylenowy. Utworzoną sól po odfiltrowaniu rozpuszcza się w wodzie, a następnie zakwasza się kwasem siarkowym (może to być także kwas solny, fosforowy lub węglowy), celem

wydzielenia TA, po czym wykrystalizowuje się odpowiedni siarczan. Wg dostępnych danych literaturowych, w trakcie procesu hydrolizy PET może mieć miejsce przekształcenie utworzonych soli – tereftlanu diamonu lub dipotasu, do tereftalanów monoamonu lub potasu. Jest to wysoce niepożądane, gdyż ubocznie tworzy się wówczas SO_3. Aby wyeliminować tę niedogodność w II etapie zamiast kwasu siarkowego można stosować kwas węglowy [5].

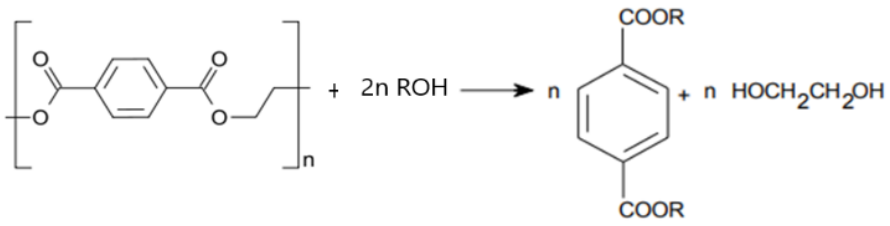
Podsumowując, w opisywanej technologii jako produkty główne otrzymuje się kwas tereftalowy i glikol etylenowy. Jeśli będą się one charakteryzowały odpowiednim stopniem czystości, mogą być ponownie wykorzystane do produkcji PET. Tworzone ubocznie siarczany mogą być użyte jako nawozy sztuczne (siarczan amonu i potasu), w garbarstwie (siarczan amonu) lub do produkcji szkła i ałunów (siarczan potasu) [5].



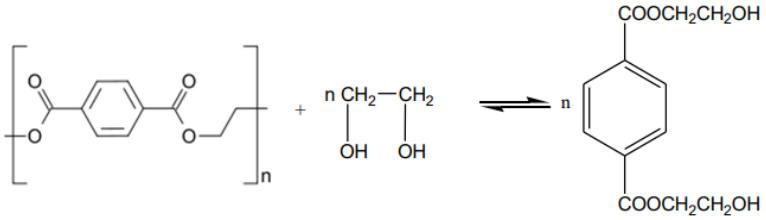
Rys. 5. a) I i b) II etap hydrolizy PET w środowisku zasadowym

Alkoholiza PET

Metodę tę najczęściej realizuje się w dwóch wersjach – z udziałem alkoholu metylowego (tzw. metanoliza, otrzymuje się tereftalan dimetylu – DMT oraz glikol, zatem surowce do produkcji PET) oraz w obecności glikolu etylenowego (tzw. glikoliza, uzyskuje się tereftalan bis(2-hydroksyetylu) – także używany w procesie syntezy PET). Schematy reakcji zachodzących procesów zostały przedstawione poniżej.



a)



Rys. 6. a) alkoholiza PET, b) glikoliza PET

b)

Cel ćwiczenia

- wzrost świadomości ekologicznej studentów;
- zapoznanie studentów z podstawowymi zagadnieniami dotyczącymi recyklingu tworzyw sztucznych
- zapoznanie z metodami recyklingu tworzyw na przykładzie odpadowego poli(tereftalanu etylenu)

Wykonanie ćwiczenia

Odczynniki i sprzęt

- odpadowy PET (butelka po napoju)
- wodorotlenek sodu
- stężony kwas solny
- etanol 96%
- zestaw do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną

Przebieg eksperymentu

HYDROLIZA ZASADOWA

Proces przeprowadza się w kolbie jednoszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, łaźnię grzewczą i mieszadło magnetyczne.

Do kolby wprowadza się 45 cm^3 wody destylowanej oraz 9 g NaOH. Po dokładnym rozpuszczeniu do r-u dodaje się 25 cm^3 etanolu. Następnie w kolbie umieszcza się 7,5 g rozdrobnionego PET (uprzednio oczyszczony i zmielony w młynku laboratoryjnym) i rozpoczyna ogrzewanie (do uzyskania wrzenia). W tych warunkach mieszaninę utrzymuje się przez 1 h. Następnie, po schłodzeniu zawartości kolby do temperatury pokojowej, jej zawartość przenoszona jest na lejek Büchnera. Przesącz jest usuwany, a pozostały na lejku osad soli kwasu tereftalowego rozpuszczany jest za pomocą 75 cm^3 wody destylowanej. Roztwór przenosi się do zlewki i zakwasza dodając powoli stężony kwas solny (do odczynu kwaśnego – kontrola papierkiem uniwersalnym). Wytrącony osad odsącza się na lejku Büchnera, a następnie suszy przez 2 h w suszarce. Opcjonalnie otrzymuje się również widmo w podczerwieni uzyskanego produktu i porównuje je z widmem literaturowym kwasu tereftalowego.

Uwagi:

- W każdym wypadku należy podać w protokole dokładne ilości używanych substancji
- Podać ogólny przebieg doświadczenia
- W raporcie odnotować obserwacje z przebiegu eksperymentu
- Zaprezentować równania zachodzących reakcji
- Podać masy uzyskanych produktów

Ciekawostki:

Jedną z form recyklingu odpadów jest tzw. organiczny recykling, który jest naturalną metodą zagospodarowania odpadów na drodze rozkładu materii organicznej przez mikroorganizmy (bakterie, grzyby itp.). Czy rozwiązanie to ma zastosowanie do recyklingu tworzyw? W 2016 r. japońscy naukowcy odkryli bakterię zdolną do metabolizowania PET – *Ideonella sakaiensis*. Ponadto, gąsienica motyla zwanego barciakiem większym lub molem woskowym (*Galleria mellonella*) może trawić polietylen (odkrycie Hiszpanów).

Recykling ok. 35 butelek z PET = wyprodukowanie 1 bluzy z polaru

Mikrocząsteczki plastiku w butelkowanej wodzie pitnej [6].

Źródła:

[1] Raport „Tworzywa sztuczne – Fakty 2018” i „Tworzywa – Fakty 2021”, Plastic Europe; do pobrania na stronie https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018,
https://plasticseurope.org/pl/wp-content/uploads/sites/7/2022/01/tworzywa-fakty2021.pdf
[2] M. Strzałkowski, Plastikowe morze problemów – odpady z tworzyw sztucznych w środowisku morskim, 2017
(https://www.euractiv.pl/section/energia-i-srodowisko/news/plastikowe-morze-problemow-odpady-tworzyw-sztucznych-srodowisku-morskim/)
[3] http://www.drzewica.pl/page/system-gospodarki-odpadami
[4] E.M. Siedlecka, Recykling tworzyw sztucznych, Wydział Chemii UG, wykład 4, http://pke.gdansk.pl/wp-content/uploads/2017/03/Wyk%C5%82ad-4-recykling-tworzyw-sztucznych.pdf
[5] M. Bodzek-Kochel, B. Bunikowska, B. Sołtysik, M. Adamek, Hydroliza zasadowa źródłem odzysku poli(tereftalanu etylenu), Przetwórstwo Tworzyw 2, marzec-kwiecień 2013, 103-108
[6] https://www.focus.pl/artykul/pijesz-wode-z-butelki-z-kazdym-lykiem-do-twojego-ciala-dostaja-sie-czastki-plastiku-180315033602