

**RECYKL SP. Z O. O.**  
**PRZEDSIĘBIORSTWO RECYKLINGU**  
**TWORZYW SZTUCZNYCH**  
**ZENON WAJGERT**  
**TEL. 791 787 855**

**ROZNY PLAN 2014**

**W POSZUKIWANIU KORZYSTNYCH ALIANSÓW**

# **BUSINESS PLAN**

**DO ROZWIĄZANIA PROBLEMÓW:**

**TECHNICZNYCH**  
**FINANSOWYCH**  
**PERSONALNYCH**  
**MARKETINGOWYCH**

- Wielkość produkcji m-c wynosi: **730 tys. litrów paliwa.**
- Miesięczny przepływ gotówki: **1 117 800 zł**
- Po zmniejszeniu o koszty w wysokości: **79 800 zł**
- Dochód miesięczny wynosi: **1 038 000 zł**
- Słownie: **jeden milion trzydzieści osiem tysięcy złotych**

Przeliczenia całoroczne dla sprzedaży paliwa:

- Roczna wielkość produkcji wynosi **12 m-c x 730 tys litrów = 8,76 mln litrów płynnego paliwa.**
- Przychody roczne ze sprzedaży tego paliwa w cenie netto **2,6 zł/litr = 22,776 mln zł.** *patrz str 4*
- Odbiór oraz utylizacja przez przetworzenie w instalacji do krakingu w ilości 10 tys. ton odpadów z tworzyw sztucznych (właściciel odpadów płaci **200 zł** za przekazanie tony odpadów).  
→ Roczny przychód z tego tytułu dla instalacji wynosi **10 tys. ton x 200 zł = 2 mln zł.**
- Ilość energii odzyskanej z odpadów tworzyw sztucznych wynosi **394 200 GJ = 87,6 GWh** w paliwie. Jest to równowartość spalania **20 tys. ton węgla kopalnego.**

## KONSUMPCJA ENERGII W POLSCE

Rocznie zużywamy 25 mln ton ropy na paliwa silnikowe oraz 5 mln ton ropy na cele przemysłowo surowcowe. Rocznie spalamy 80 mln ton węgla kamiennego oraz 45 mln ton węgla brunatnego.

- Transport - 150 TWh/rok
- ciepło - 250 TWh/rok
- energia elektryczna-aktualnie - 140 Twh/rok 2010
- energia elektryczna-planowana - 220 Twh/rok 2030

## ZAINSTALOWANA MOC ELEKTRYCZNA

32 GW aktualnie 2013rok 45-55 GW planowane 2030 rok

Polska ma przydział prawa do emisji CO2 w ilości 208 mln ton rocznie. Wyprodukowanie 1 MWh energii z węgla emituje do atmosfery 389 kg CO2. Zatem biorąc pod uwagę roczny przydział prawa do emisji CO2, Polska jest w stanie wyprodukować → 208 mln ton CO2 : 389 kg CO2 = 535 TWh energii.

## MOŻLIWOŚCI WZROSTU MOCY ELEKTRYCZNEJ W POLSCE DO ROKU 2030

- modernizacja bloków węglowych → 15 – 20 GW
- energia jądrowa → 5 – 10 GW
- energia wiatru (na lądzie i na morzu) → 5 – 10 GW
- energetyka biomasowa → 5 – 8 GW
- energetyka z odpadów tworzyw sztucznych → 5 – 4 GW

Małe, lokalne i niezależne elektrociepłownie na paliwa płynne uzyskiwane z instalacji do krakingu odpadów tworzyw sztucznych charakteryzują się dużym rozproszeniem, co w naturalny sposób daje ich dywersyfikację będąc jednocześnie podstawą autonomii i bezpieczeństwa energetycznego.

Możliwa do odzyskania jest dodatkowa energia – 40 TWh w okresie jednego roku = 40 mld KWh, po zamianie na energię elektryczną wynosić będzie 18 TWh i w kogeneracji z odbiorem ciepła wynosić będzie 22 TWh. Dzięki temu można byłoby zaoszczędzić 8 mln ton węgla oraz zmniejszyć emisję CO2 o 20% (tj. o 12,6 mln ton CO2). Uzyskiwana energia pochodziłaby z przetwarzania odpadów- tym samym likwidując je.

### Uzyskiwane rezultaty:

- Taka dodatkowa energia powstanie tam, gdzie będzie najbardziej potrzebna, radykalnie przyczyniając się do zwiększenia podażowego wolumenu energii elektrycznej i cieplej – bez względu na to czy istnieje tam infrastruktura przesyłu oraz bez względu na stan techniczny rzeczonyj infrastruktury, który wcześniej mógł uniemożliwiać przesył energii.
- Dodatkowa energia będzie kołem zamachowym wzrostu gospodarczego, szczególnie w rejonach dotkniętych bezrobociem i zapaścią przemysłowo-rolniczą.
- Nastąpi naturalny przyrost liczby podmiotów gospodarczych opierających swoją działalność o dostępność i konsumpcję taniej energii.

Główny  
Zenon W  
tel. 791 7  
e-mail: panzenon

## WYLICZENIA

3

Pojedynczy moduł (jeden reaktor) przetwarza około **20 ton** odpadów polimerowych na dobę. W instalacji zastosowano dwa reaktory pracujące na przemian, celem uzyskania efektu nieprzerwanej ciągłości prowadzonego procesu i wydajności **24 – 30 ton** odpadów na dobę.

Wydajność nominalna instalacji do krakingu i przetwarzania tworzyw polimerowych wynosi 1 250 kg odpadów polimerowych na 1 h. Uzyskujemy około 1 100 litrów oleju opałowego szerokiej frakcji (płynnej) węglowodorowego paliwa napędowego tudzież opałowego. Masa jednego litra tego oleju wynosi **0,85 kg**. Wartość opałowa dla 1l = **10 kWh**, a dla 1 kg = **12,22 kWh**. 1 kg i ma **44 MJ** energii całkowitej paliwa.

- Uzyskana energia w paliwie na 1h brutto wynosi (**1 100 litrów x 10 kWh=11 MWh**. Straty plus zużycie własne wynoszą około **1,8 MWh**.
- Generowanie prądu **45%** sprawności silnik musi zużyć **230 litrów paliwa dla 1 MWh energii elektrycznej**. Uzyskujemy **1 100 :230 =4,78MWh**.elektrycznej
- W kogeneracji z odbiorem ciepła mamy jeszcze **6,52 MWh ciepła/h**, równoważy to spalanie **1000 kg węgla/h**, czyli **730 ton węgla** miesięcznie. **1 tona = 20 GJ**.

$$1 \text{ MWh} = 3,6 \text{ GJ} (6,52 \text{ MWh} \times 3,6 \text{ GJ}) = 23,472 \text{ GJ energii cieplnej}$$

Cena prądu to **220 zł** za 1 MWh + cena ciepła **50 zł/GJ**.

**730 godzin x 4,78 MWh = 3489 MWh x 220 zł = 767 580 zł**

**730 godzin x 20 GJ = 14600 GJ x 50 zł = 730 000 zł**

Wpływy za utylizację tworzyw sztucznych **1000kg x 720 godzin, 792 ton** miesięcznie.

**792 ton x 200 zł = 158400 zł**

Produkcja prądu w kogeneracji z produkcją ciepła – przysługuje złoty certyfikat żółte świadectwa pochodzenia sprzedawane w cenie **128 zł** za każdy MWh x **3285 MWh = 420 480 zł**

**Suma wpływów miesięcznie: 722700 zł + 730000 zł + 158400 zł + 420480 zł = 2 031 580 zł.**

Uwaga: kwota **2 031 580 zł** przychodu zostaje urealniona współczynnikiem pomniejszającym, stąd: **2 031 580 zł x 0,55 = 1 117 800 zł.**

Koszty uzyskania miesięcznie:

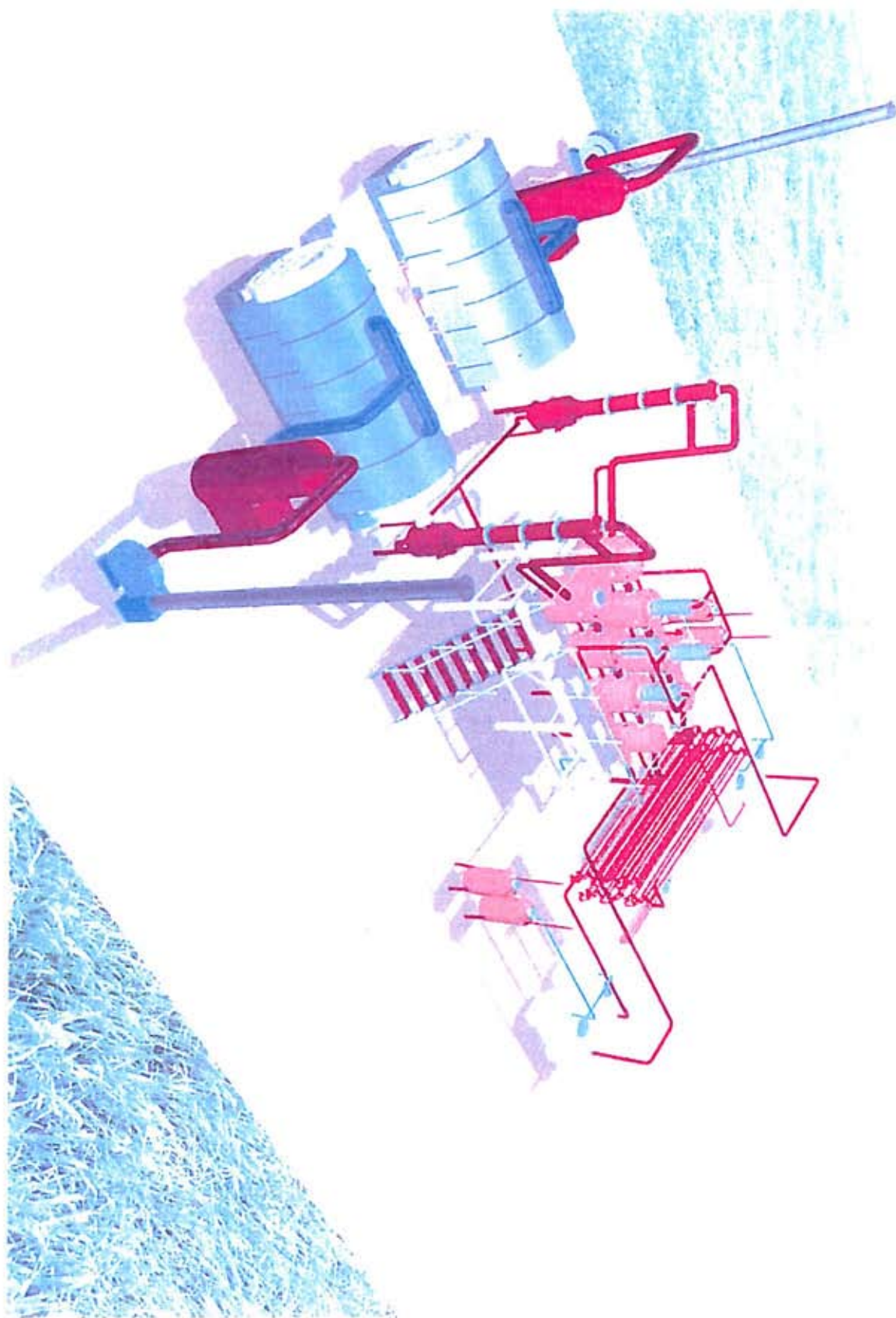
- zużycie energii i paliwa gazowego = **32 400 kg gazu własnego**
- zatrudniony personel 10 osób x 4000 zł brutto = **40 000 zł**
- amortyzacja maszyn i urządzeń, rezerwa na awarię = **6000 zł**
- zakup katalizatora rocznie 500 kg m-c = **3000 zł**
- rezerwa kapitałowa, koszty różne = **11 000 zł**
- koszty kapitałowe kredyt 1,98 mln zł rata kapitału = **16500 zł**
- odsetki od kapitału jw. = **3300 zł**

**RAZEM: 79 800 zł**

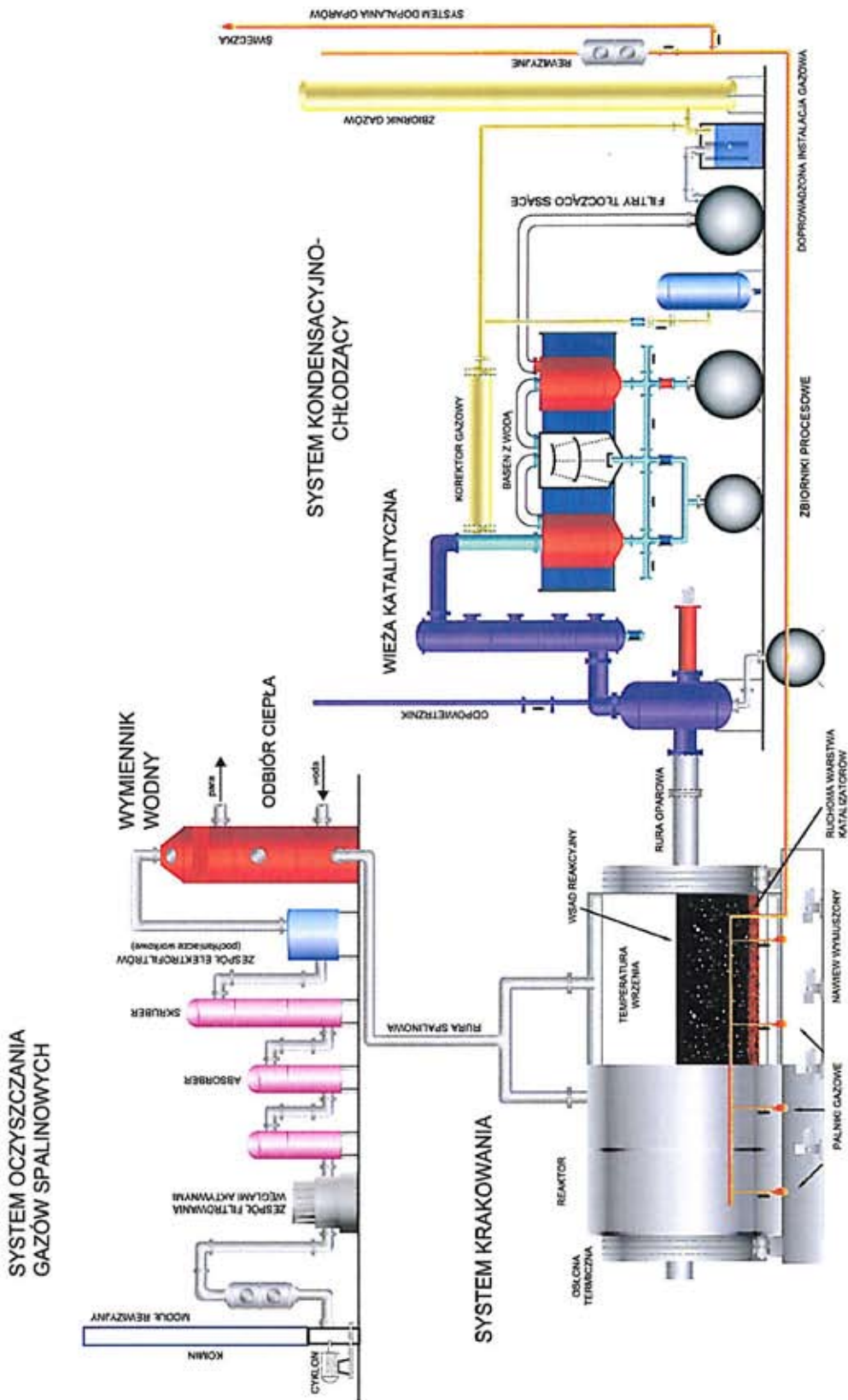
Przychód pomniejszony o koszty **1 117800 zł – 79 800 zł = 1 038 000 zł**

Miesięczny przychód = **1 038 000 zł.** Słownie: jeden milion trzydzieści tysięcy złotych

Technolog  
Wajgert  
791 787 855  
mailto:poczta.f



Główny Technolog  
Z. von Wajgert  
tel. 791 787 855  
e-mail: panceron@poczta.fm



Główny Technol  
 Zenon Wajgert  
 tel. 791 787 655  
 e-mail: panzenon@poczta.fm

Rys.4

Główny Technol  
 Zenon Wajgert  
 tel. 791 787 655  
 e-mail: panzenon@poczta.fm

# Proces technologiczny

Praca wytworzenia energii polega na składowaniu

Przygotowanie wadał organicznego

Zobowiązanie technologiczne: wadał organicznego

Kontrola: wytworzenia w bloku

Wytwarzanie pary: blury do wycieków i wycieków

Podgrzewanie wody: ze względu na bezpieczeństwo

Podgrzewanie wody: blury do wycieków i wycieków

Przykaze: jest przesyłany do bloku

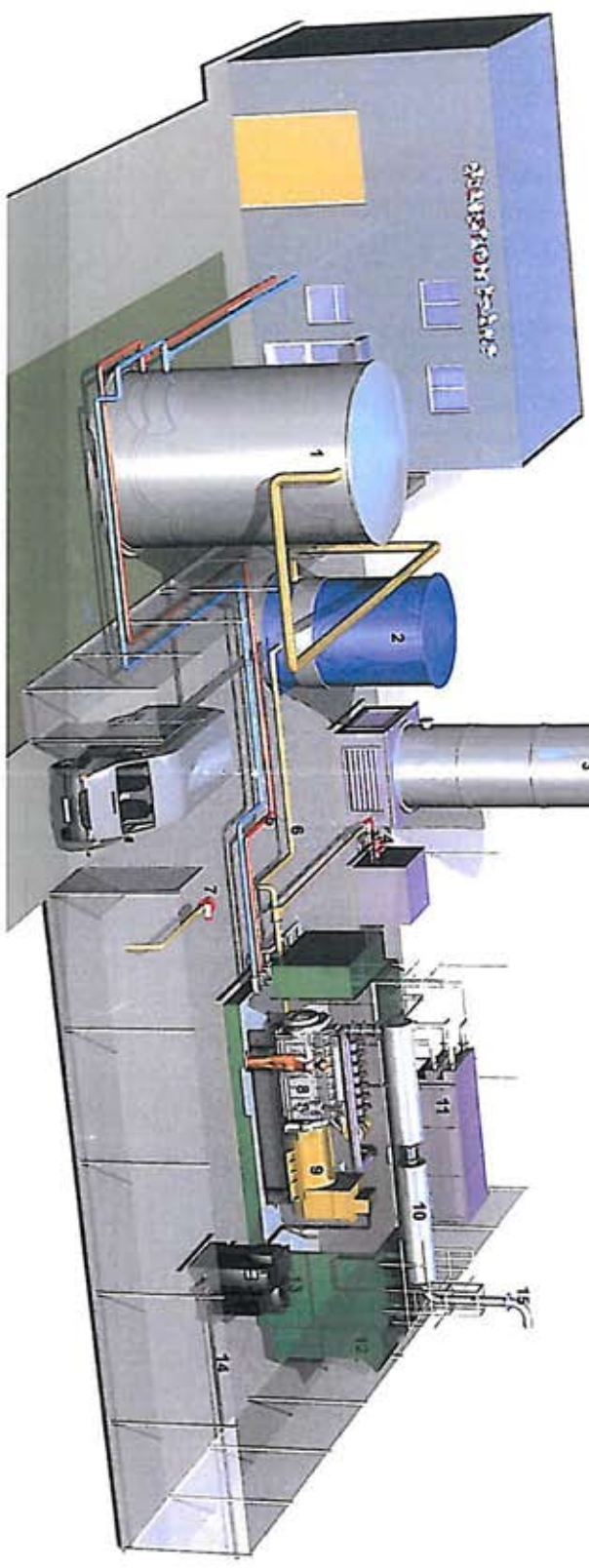
możliwe jest podgrzewanie gazu

Pracująca praca parownego: przepięcia napięcia przez siłki

Therm: zmniejsza siła podciężcy

Chłodnicy: schładza siła długi odbierania

Wytwarzanie energii elektrycznej z



Rys. 5

log  
ert

## Moduły CHP i agregaty w wersji kontenerowej

agregaty prądu/ciepła i moduły kogeneracyjne w wersji kontenerowej. Takie rozwiązanie jest ciekawą alternatywą dla zwykłego szkieletowego montażu urządzeń w pomieszczeniach mechanicznych lub elektrociepłowni.

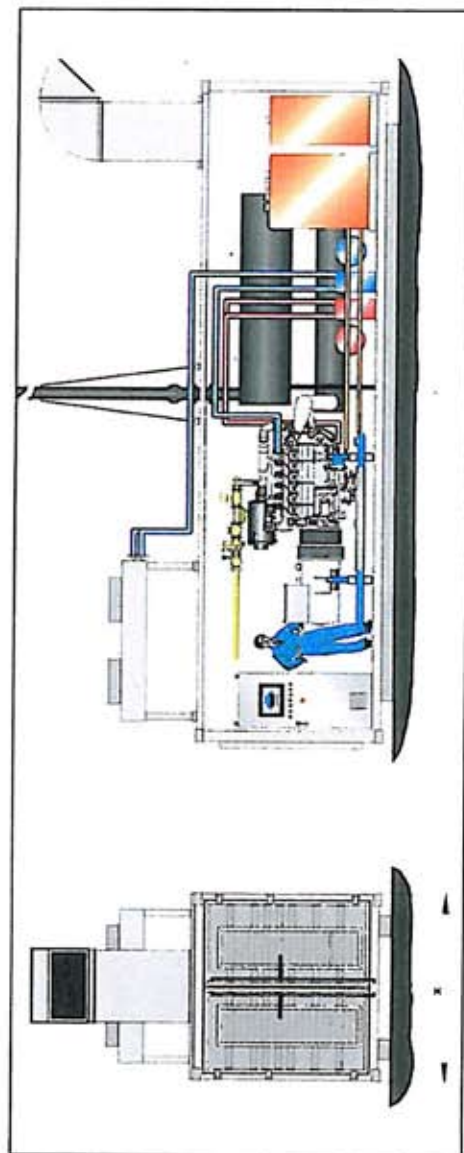
Kontener zawiera:

- moduł kogeneracyjny CHP / agregat
- aparaturę kontrolno-pomiarową z monitorującym i systemem sterowania
- wszystkie niezbędne przyłącza i interfejsy oraz elementy pomocnicze (system wentylacji, instalację doprowadzającą olej do smarowania, instalację chłodzenia itp.)

Podobnie jak w przypadku wszystkich urządzeń również moduły kogeneracyjne CHP i agregaty prądowo-ciepła w wersji kontenerowej mogą pracować bezobsługowo i w pełni automatycznie w trybie pracy ciągłej. Zależą one od jakości paliwa, jest to światła, wypracującej ilość gazu o odpowiedniej zawartości metanu, a następnie wykopują, gdy ilość gazu spada.

Szczegółowe zasady zastosowania wersji kontenerowej to:

- mobilność (możliwość zmiany miejsca ustawienia)
- możliwość ustawienia niezależnie od istniejących warunków budowlanych
- w przypadku agregatów jednostka jest od razu gotowa do podłączenia (przykrycie nie ma potrzeby instalacji na miejscu).



Rys.6

Główny Techniczny  
Zenon Wajger  
tel. 791 787 855  
e-mail: panzenon@poczta.fm

## Piroliza - KRĄCING

+ 400 °C  
**Piroliza** (inaczej **destylacja rozkładowa**) - proces rozkładu termicznego substancji prowadzony poprzez poddawanie ich działaniu wysokiej temperatury, ale bez kontaktu z tlenem i innymi czynnikami utleniającymi. Jest procesem wysokotemperaturowym, bezkatalitycznym (katalizator obniża jedynie temperaturę o kilkadziesiąt stopni, więc jest to... opłacalne).

Zwykle w trakcie pirolizy bardziej złożone związki chemiczne wchodzące w skład pirolizowanej substancji, ulegają rozkładowi do prostszych związków o mniejszej masie cząsteczkowej. W niektórych przypadkach jednak na skutek pirolizy powstają spieki, będące prostymi chemicznie, ale tworzącymi sieć przestrzenną materiałami o wielu interesujących własnościach fizycznych. Mechanizm przemian chemicznych zachodzących w trakcie pirolizy jest często bardzo złożony, a ze względu na naturę tego procesu trudno jest je dokładnie badać.

### Kraking odpadów z tworzyw sztucznych

Proces przemiany węglowodorów nasyconych w węglowodory nienasycone. Jest to reakcja odwodorniania, którą można prowadzić metodą krakingu katalitycznego lub termicznego. Kraking wykorzystywany jest w procesie przetwarzania odpadów z tworzyw sztucznych na paliwa płynne.

## Tworzywa sztuczne

**Tworzywa sztuczne** – materiały składające się z polimerów syntetycznych (wytworzonych sztucznie przez człowieka i niewystępujących w naturze) lub zmodyfikowanych polimerów naturalnych oraz dodatków modyfikujących takich jak np. napelniacze proszkowe lub włókniste, stabilizatory termiczne, stabilizatory promieniowania UV, uniepalniacze, środki antystatyczne, środki spieniające, barwniki itp. Termin „tworzywa sztuczne” funkcjonuje obok często stosowanych określeń potocznych, np. **plastik**. Najściślejszym terminem obejmującym wszystkie materiały zawierające jako główny składnik polimer, bez rozróżniania, czy jest on pochodzenia sztucznego czy naturalnego, jest określenie „tworzywa polimerowe”.

Tworzywa polimerowe stanowią osobną grupę materiałów obok materiałów ceramicznych, metali i ich stopów oraz drewna, które, ze względu na budowę cząsteczek celulozy, również należy zaliczyć do naturalnych materiałów polimerowych.

Zaletami tworzyw polimerowych są: mała gęstość, odporność na korozję oraz łatwość przetworstwa (niskie koszty wykonywania dużych serii gotowych wyrobów w porównaniu do innych grup materiałów). Ta ostatnia cecha głównie zadecydowała o wielkim rozwoju przemysłu tworzyw polimerowych w XX wieku i ich obecną wielką powszechnością w życiu codziennym człowieka.

Wadami tworzyw polimerowych są: mała odporność na wysokie temperatury i mniejsze właściwości mechaniczne (np. twardość, podatność na pęcznienie) w porównaniu do np. metali lub ceramiki. Pomimo że właściwości mechaniczne większości tworzyw polimerowych są mniejsze w stosunku do metali, to włókna z niektórych tworzyw polimerowych (np. aromatyczne poliamidy – Kevlar) mogą wykazywać większą wytrzymałość na rozciąganie (powyżej 3500 MPa) nawet w stosunku do wysokogatunkowych stali. Podobnie bardzo wysoką wytrzymałością charakteryzują się kompozyty polimerowe.



Do wad tworzyw polimerowych zalicza się bardzo długi czas rozkładu, jeśli człowiek dokonuje zaśmiecania nimi środowiska naturalnego, czy też podczas składowania ich na składowiskach odpadów. Tymczasem tworzywa polimerowe stanowią doskonałe materiały wtórne do ponownego przerobu w technologiach recyklingu, gdzie na samym końcu powinny one kończyć „swoje życie” jako materiał opałowy, ze względu na wysoką wartość opałową, często porównywalną do węgla. Pomimo zaawansowanych technologii w spalarniach odpadów, które eliminują szkodliwe związki do środowiska<sup>[potrzebne źródło]</sup>, wciąż obserwuje się wysoki opór społeczny podczas wyboru lokalizacji spalarni odpadów. Spalanie tworzyw polimerowych w gospodarstwach domowych jest zabronione, m.in. ze względu na za niską temperaturę spalania, może powodować to emisję do atmosfery silnie trujących związków.

Główny Technol  
 Zenon Wajg  
 tel. 791 787 85  
 e-mail: panzenon@pc

Główny Technol  
 Zenon Wajgert  
 tel. 791 787 855  
 e-mail: panzenon@poczta.fm

## Opis procesu krakingu - pirolizy

Temperatura jest miarą średniej energii kinetycznego ruchu cząsteczek chaotycznie wzajemnie się zderzających, przy czym rzeczywiste prędkości cząsteczek różnią się od ich wartości średniej od bardzo małych do bardzo dużych.

Kraking to zmniejszenie masy cząsteczkowej. Następuje w wyniku zwiększającej się prędkości ruchu energii kinetycznej zderzających się cząstek. Po przekroczeniu energii wiązania kowalencyjnego następuje zerwanie tego wiązania na krótkie fragmenty o bardzo małych masach molowych.

Na ogół spotykamy się ze związkami małowielkocząsteczkowymi ( $H_2O$ ;  $NaCl$ ;  $C_2H_5OH$ ). Polimery sztucznie wytworzone tworzywa, charakteryzują się bardzo wielkimi ciężarami o masach od kilku do kilkunastu tysięcy/mol (jeden mol zawiera  $6,02 \cdot 10^{23}$  cząsteczek danego typu) czyli nazywamy je makrocząsteczkami złożonymi z tysięcy setek a nawet miliardów atomów połączonych w długie łańcuchy lub struktury przestrzenne. Mogą być skłębione, przeplecione; posiadają właściwości szczególne, charakterystyczne wyłącznie dla tych makrocząsteczek, które są funkcją ich wielkości. Stają się ciągliwe, elastyczne, kowalne, wytrzymałe mechanicznie, termoplastyczne; zyskują inne właściwości fizyczne, nie znane wśród małych cząsteczek związków nieorganicznych i organicznych. O podstawowych właściwościach każdego polimeru decyduje przede wszystkim jego bardzo duża masa cząsteczkowa, struktura chemiczna i budowa chemiczna, przestrzenna konfiguracja i wzajemne położenie oraz stopień krystaliczności.

Atomy wchodzące w skład makrocząsteczki tworzą łańcuch główny utworzony najczęściej z atomów węgla i przyłączonych do niego podstawników z możliwymi rozgałęzieniami. Makrocząsteczki mają w rzeczywistości postać trójwymiarową i są w przestrzeni chaotycznie skłębione. Związki wielkocząsteczkowe wykazują różną wytrzymałość łańcucha na rozerwanie i ulegają wpływom temperatury.

Jednym z zasadniczych czynników, które wpływają na wielkość rozkładu termicznego jest moc (energia wiązań między atomami). Średnia energia wiązania  $E_0$  (termochemiczna energia wiązania) jest wielkością przypisywaną każdemu wiązaniu w taki sposób, że suma energii wszystkich wiązań jest równa entalpii reakcji rozkładu 1 mola gazowych cząsteczek na atomy temperaturze  $0^\circ C$  w stanie podstawowym.

Do podstawowych nierozpoznanych do końca zjawisk należy lepkość. Roztopione ciekłe tworzywo zachowuje się podobnie do płynów nienuetonowskich; szybkość ścinania wpływa na gęstość inaczej przy płynach niuetonowskich.

Kolejny problem to zasadnicza reakcja podziału makrocząsteczek. Odbywa się w cienkiej objętości styku masy reakcyjnej odbioru ciepła przeponowego od płaszcza reaktora spodu. Natomiast proces parowania, odbywa się przy powierzchni górnej masy reakcyjnej, obniżając temperaturę - ubytek cząsteczek o energii kinetycznej większej niż przeciętna energii pozostałych cząsteczek.

Tworzywa odznaczają się małym ciepłem właściwym i złym przewodnictwem ciepła, co powoduje nagrzewanie się powierzchni i zachodzenie powolnych przemian w warstwach położonych głębiej.

Reguła Varit Hoffa - przy każdym wzroście temperatury o  $10^\circ C$  szybkość reakcji chemicznych zwiększa się przeciętnie 2-3 krotnie. Mechanizm krakingu ma charakter hierarchiczny o przebiegu reakcji łańcuchowej w kolejności domina od źródła energii. Nie są to pojedyncze przemiany lecz długie szeregi przemian, w których biorą udział zarówno pojedyncze atomy jak i całe wieloatomowe cząsteczki i aktywne centra przyspieszające przebieg procesu. „Depropagacja” - stopniowa redukcja łańcucha polimerowego spowodowana kolejnymi atakami centrów kwasowych.

inolog  
Wajgert  
855  
pocz

Technolog  
Panzenon Wajgert  
tel. 791 787 855  
e-mail: panzenon@poczta.fm

17

Wyróżniona jest tylko jedna postać energii; energia ruchu prostoliniowego prowadząca do wzajemnych zderzeń odbywających się w warunkach silnych, dynamicznych turbulencji. Procesy krakingu przebiegają w wyniku nadmiaru kinetycznej energii aktywacji zrywającej łączenia atomowe, we wzajemnej relacji z energią potencjalną pochłaniania energii (reakcja endotermiczna) uwarunkowana ilością dostępnej energii.

Roztopiony polimer jest potencjałotwórczy; uzyskuje właściwości galwaniczne. Podgrzewając tworzywa sztuczne osłabia się słabe wtórne siły wiązania międzycząsteczkowe Wan der Walsa i skutkuje to wzrostem ruchliwości cieplnej – ruchy Browna. W stanie lepkosprężystym są możliwe jedynie ruchy cieplne segmentów łańcucha oraz swobodnych końców, a nie całych makrocząsteczek. Im większa makrocząsteczka, tym bardziej zmniejsza się udział swobodnych końców. Polimery są złymi przewodnikami ciepła i mają bardzo małe ciepło właściwe i nie oznaczone ciepło molowe.

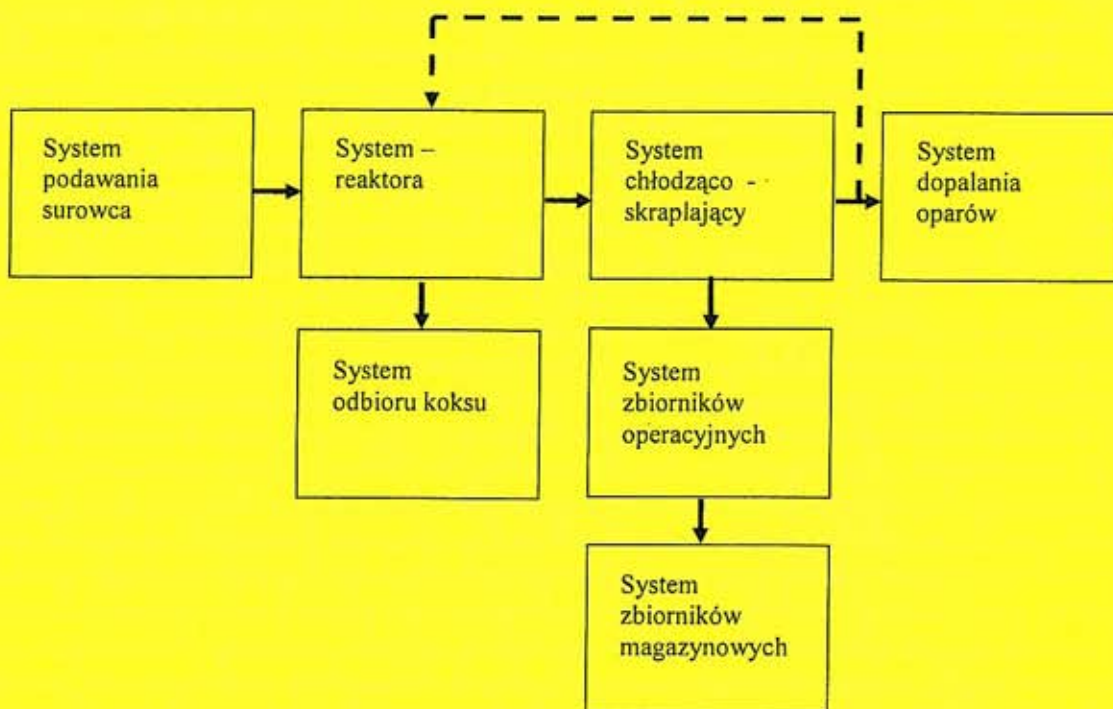
Reguła Miarkownikowa – atom wodoru w reakcji addycji, przyłącza się do atomu węgla związanego z większą liczbą atomów wodoru (bogatszego w wodór).

Reguła Zajcewa – atom wodoru odrywa się od atomu węgla związanego z mniejszą liczbą atomów wodoru. Ubytek wodoru prowadzi do formowania się atomów węgla w pierścienie benzenu.

Główny T  
Zenon W  
tel. 791  
e-mail: panzen

Główny Technolog  
Zenon Wniggert  
tel. 791 787 885  
e-mail: panzenon@poczta.fm

## SCHEMAT IDEOWY INSTALACJI



Instalacja składa się z następujących zespołów funkcjonalnych:

1. **System podawania surowca** – urządzenia, których zadaniem jest transport przygotowanego odpowiednio tworzywa (rozdrobionego lub zaglomerowanego) z pojemników lub opakowań do reaktora. W instalacji do krakingu poliolefin rolę tę spełnia tzw. zespół uplastyczniający, który oprócz roli transportującej ma także za zadanie częściowo podgrzać i uplastyczyć tworzywo.
2. **System reaktora** - urządzenie, które spełnia funkcję podgrzewacza surowca do temperatury reakcji (ok. 450 °C) i reaktora, w którym zachodzi kraking tworzywa w temperaturze rzędu 450 °C. System reaktora to ustawiona pod kątem ok. 24° rura o długości około 6 m, średnicy ok. 450 mm, z wewnętrznym mieszadłem, który spełnia trzy funkcje: mieszania podgrzewanego i krakowanego surowca w formie ciekłej, zbieranie koksu osadzającego się na ściankach reaktora i transportu koksu do systemu odbioru koksu w formie proszku. Reaktor rurowy jest ogrzewany elektrycznie. *lub gazowo*
3. **System odbioru koksu** – ma za zadanie odebranie ze strefy reakcji powstałego w czasie procesu koksiku, który składa się głównie z wolnych atomów węgla, powstającego na skutek pękania wiązań C-H.
4. **System chłodząco- kondensujący** – zestaw chłodnic i separatorów, których głównym celem jest obniżenie temperatury wychodzących gazów a następnie doprowadzenia ich do postaci ciekłej.

5. **System dopalania oparów-** występujące w gazie reakcyjnym lekkie węglowodory takie jak metan, etan itp. są spalane w pochodni. Istnieje możliwość wykorzystania ciepła spalania tych gazów do ogrzewania surowca w części podgrzewająco-reakcyjnej lub do wykorzystania jako samodzielnego nośnika energii( do wykorzystania np. w generatorach do produkcji prądu elektrycznego ).
6. **System zbiorników operacyjnych-** w zbiornikach tych przechowywany jest gorący produkt ciekły spływający z części chłodząco - skraplającej. W części i tej zachodzi wystudzenie i stabilizacja produktu.
7. **System zbiorników magazynowych.-** tu przechowywany jest produkt do wysyłki.

Główny Technolog  
Zenon Wajgert  
tel. 791 787 835  
e-mail: panzenon@poczta.onet.pl

Główny Technolog  
Zenon Wajgert  
tel. 791 787 835  
e-mail: panzenon@poczta.onet.pl

**Planowany proces pirolizy a występowanie szkodliwych związków chlorowcoorganicznych, polichlorowych dibenzofuranów, dibenzo-p-dioksyn PCB, PCDDs, PCDFs i ich pochodnych.**

Wymienione związki chemiczne obecne w atmosferze spowodowane są procesami termicznymi zachodzącymi w przyrodzie w sposób naturalny. Zarówno pożary lasów, wybuchy wulkanów czy wyładowania elektryczne są przyczyną powstawania i rozprzestrzeniania się dioksyn od milionów lat. W tym czasie ustalił się stan równowagi dynamicznej w tworzeniu i rozkładzie tych związków w środowisku. Obecnie dioksyny tworzą się jako niepożądane zanieczyszczenia podczas procesów termicznych, zachodzących w hutnictwie, przy termicznym przetwarzaniu metali, produkcji niektórych związków chloro-organicznych. Powstają one także w procesie spalania odpadów przemysłowych, medycznych lub komunalnych w nie przystosowanych do tego instalacjach, a także w urządzeniach wyeksploatowanych, przestarzałych, których system oczyszczania spalin jest niewystarczający. Bardzo wysoki wskaźnik obecności dioksyn w powietrzu zaobserwowano podczas wypalania traw (stosowane środki ochrony roślin) i odpadów gospodarczych na terenach rolniczych a nawet miejskich, wykazano w niektórych przypadkach ponad 20-krotny wzrost zawartości polichlorowanych bifenyli (PCB) - 50 000 pg/m<sup>3</sup>. Na tym poziomie stężenia dioksyny mogą być szkodliwe dla zdrowia ludzi i zwierząt. Jakakolwiek obecność chloru jest warunkiem koniecznym podczas spalania materii biologicznej aby powstały dioksyny i furany. Najprawdopodobniej zasadniczym źródłem emisji dioksyn do atmosfery w miastach są niekontrolowane procesy spalania odpadów. Przedostają się one do organizmu człowieka wraz z wdychanym powietrzem, stanowi to największe źródło intoksykacji. Dioksyny PCDDs i furany PCDFs należą do bardzo stabilnych termicznie związków organicznych, są nie do uniknięcia jeśli prowadzony jest proces spalania w obecności chloru. Sposób ich powstawania jest bardzo złożony i wynika z reakcji chemicznych zachodzących w wysokich temperaturach powyżej 500 stopni.

Należy podkreślić, że planowany proces pirolizy ma charakter destylacji rozkładowej w hermetycznej, zamkniętej instalacji. Proces przebiega w sposób kontrolowany, w całkowitej izolacji, bez dostępu powietrza. Z otoczeniem następuje tylko wymiana ciepła bez jakiegokolwiek emisji. Wsad reakcyjny podlega dokładnej selekcji przez zewnętrznych dostawców odpowiednio do tego przygotowanych ze względu na procedury i dostępne technologie. W planowanej instalacji do przetwarzania odpadowych opon pneumatycznych i odpadowych tworzyw sztucznych, przetwarzane będą więc tylko poliolefiny, czyli polimery zawierające wyłącznie węgiel i wodór. Nie zawierają one w swoim składzie żadnego z atomów z grupy fluorowców, ani innych substancji chloropochodnych. Dlatego też nie powstają w tym przypadku związki chloroorganiczne i tym samym unika się tworzenia niepożądanych zanieczyszczeń w całym procesie, które to po prostu nie występują z uwagi na brak chloru. Opony składają się z: kauczuku butadienowego (BR), kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), kauczuku izoprenowy(IR), oraz bardzo rzadko kauczuków naturalnych, napelniaczy (sadza, krzemionka) żywic, olejów, antyutleniaczy (środki przeciwdziałające starzeniu), przyspieszaczy wulkanizacji. Wulkanizacja kauczuku polega na utworzeniu mostków sulfidowych z atomów siarki pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi i wieloma innymi dodatkami. Dla przeliczenia proporcji 100 kg mieszanki opony osobowej potrzeba 50 kg kauczuku syntetycznego, 15kg sadzy, 15 kg krzemionki, 10 kg olejów, 2 kg żywicy, 2 kg siarki i inne dodatkowe składniki. Podobnie z odpadowymi tworzywami sztucznymi takimi jak PE, PP, PS. Składają się one z długich łańcuchów C-C-C-C-C-C w proporcji - 86% węgla i 14% wodoru. Mogą być proste lub rozgałęzione, w swojej masie zawierają barwniki, wypełniacze, dodatki uszlachetniające. Natomiast nie zawierają żadnych związków chloropochodnych - w tego typu instalacjach nie odnotowano występowania PCDFs i PCDDs ani tym podobnych związków toksycznych i uznanych jako kancerogenne.

Odnosząc się do możliwości występowania w gazie pirolitycznym związków z siarką, takich jak np siarczek karbonylu (tlenosiarczek węgla OCS): jest to nieorganiczny związek chemiczny, bezbarwny gaz o nieprzyjemnym zapachu. Jego cząsteczka ma budowę liniową wynikającą z obecności podwójnych wiązań atomów węgla do tlenu i siarki, jest najbardziej rozpowszechnionym związkiem siarki, naturalnie występującym w atmosferze, w powietrzu spala się do dwutlenku węgla i dwutlenku siarki. Gaz ten powstaje w reakcji tlenu węgla z parami siarki. Instalacja do pirolizy z faktu

Wojciech Wajgert  
Panzenon Technolog  
tel. 791 787 855  
e-mail: panzenon@poczta.fm

log  
ert  
5  
poczta.fm

szczelności i braku tlenu do reakcji nie daje możliwości powstania tlenku węgla (produkt półspalania węgla) a zatem nie spełniają się warunki do powstania siarczku karbonylu. We wnętrzu reaktora, z powodu niedoboru atomów wodoru, zachodzi zjawisko powstawania z atomów węgla pierścieni benzenu, złożonych z sześciu atomów węgla, stabilizowanych przez rezonans. Spełnia rolę zasady, jest źródłem elektronów, a związki z którymi reaguje mają niedobór elektronów lub są elektroujemne - tak jak siarka w skali 2,5. A zatem cała siarka znajdująca się w składzie chemicznym opon powinna być związana i pozostać w suchej pozostałości węglowej czyli w koksie popirolitycznym.

Główny Technolog  
Zenon Wajgert  
tel. 791 787 855  
e-mail: panzenon@poczta.fm

Główny T  
Zenon W  
tel. 791 78  
mail: panzenon

# Wytwarzanie paliw ciekłych z odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych w Polsce – przetwarzanie, recykling, odzysk czy unieszkodliwianie odpadów?

nolog  
gert  
55  
pocza.f

*Beata B. Kłopotek: Wytwarzanie paliw ciekłych z odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych w Polsce – przetwarzanie, recykling, odzysk czy unieszkodliwianie odpadów.*

W Polsce już kilka firm oferuje technologie otrzymywania paliw ciekłych z odpadów z tworzyw sztucznych. Prowadzone są badania naukowe, ale brakuje jeszcze danych na temat bilansu energetycznego, co utrudnia obiektywną ocenę oferowanych technologii.

*Beata B. Kłopotek: Production of liquid fuel from plastics packaging waste in Poland – processing, recycling, recovery or rendering waste harmless?*

Some companies in Poland already offer technologies of liquid fuel production from plastics waste. Research is being carried out but data concerning energetic balance are still lacking what makes difficult an objective evaluation of offered technologies.

W Unii Europejskiej trwają prace nad przygotowaniem strategii zapobiegania powstawaniu oraz recyklingu odpadów (informacje na ten temat dostępne są na stronie internetowej: <http://europa.eu.int/comm/environment/waste/strategy.htm>)

Równolegle są prowadzone prace nad nowelizacją dyrektywy ramowej o odpadach (dyrektywa Rady 75/442/EWG z 15 lipca 1975r. w sprawie odpadów – Dz. Urz. WE L 194 z 25.07.1975, str. 39, z późn. zm.). Jedną z dyskutowanych kwestii są definicje, w tym przeniesienie do dyrektywy ramowej o odpadach definicji, które występują w innych dyrektywach.

Jedną z nich jest definicja recyklingu. Pojęcie to wprowadzicie występuje w dyrektywie ramowej o odpadach, ale w niej nie zostało zdefiniowane. Po raz pierwszy zostało zdefiniowane w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 94/62/WE z 20 grudnia 1994r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (Dz. Urz. WE L 365 z 31.12.1994, str. 10, z późn. zm.) w następujący sposób: recykling oznacza przeróbkę w procesie produkcyjnym odpadów w celu otrzymania materiałów o przeznaczeniu pierwotnym lub innym, włączając w to recykling organiczny, ale wyłączając odzysk energii. Najbardziej sporną kwestią wydaje się rozstrzygnięcie w przypadku tworzyw sztucznych, które procesy należy zaliczyć do recyklingu, a które nie.

Pomiędzy mechanicznym recyklingiem tworzyw sztucznych a odzyskiem energii można wyróżnić kilka procesów: przekształcenie polimeru w polimer (np. proces Vinyloop, polegający na odzyskaniu polichloru winylu zarówno suspensyjnego, jak i emulsyjnego z kompozytów za pomocą selektywnego rozpuszczania), przekształcenie polimeru w monomer (np. depolimeryzacja PET), proces typu kraking (np. realizowany w instalacji Schwarze Pumpe), czy też proces wielkopięcowy. Część z nich opiera się na substytucji tego samego lub innego materiału, inne zaś na substytucji nośników energii. Pozostaje otwarte pytanie, gdzie przebiega granica pomiędzy recyklingiem a innymi rodzajami odzysku.

Można byłoby stwierdzić, że pewne rozstrzygnięcie zapadło już w nowelizacji dyrektywy o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, a mianowicie w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/12/WE z 11 lutego 2004 r. zmieniającej dyrektywę 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (Dz. Urz. WE L 47 z 18.02.2004, str. 91), w której do poziomu recyklingu odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych zalicza się wyłącznie te procesy, w których ostatecznym produktem jest tworzywo sztuczne.

W Polsce trwa natomiast dyskusja, czy proces krakingu katalizycznego tworzyw sztucznych, prowadzący do wytworzenia szerokiej frakcji węglowodorów należy uznać za proces recyklingu czy też przetwarzania prowadzący do odzysku

energii, czy wręcz za proces unieszkodliwiania. Opinie są bardzo rozbieżne, a związane jest to z bardzo odmiennymi danymi na temat otrzymywanych substancji w tym procesie.

Wydaje się, że rozstrzygnięcie, który proces należy zaliczyć do recyklingu powinno zapaść po przeanalizowaniu procesów dla różnych rodzajów materiałów, np. szkła, metali czy papieru. W tym przypadku za recykling uważa się te procesy technologiczne, w których nie następuje zmiana składu chemicznego i struktury materiału stanowiącego odpad, w których otrzymuje się możliwy do zastosowania produkt spełniający określone wymagania. Przez analogię w przypadku tworzyw sztucznych jako recykling należałoby uważać te procesy technologiczne, w których zachowywany jest polimer (celowo nie jest zmieniana jego budowa chemiczna), a więc obok tzw. recyklingu mechanicznego również procesy typu Vinyloop. Generalnie w recyklingu wykorzystywane są właściwości materiałów odpadów.

## Odpady tworzyw sztucznych w Polsce

W Polsce wytwarza się rocznie ok. 140 mln Mg odpadów, w tym ok. 13 mln Mg odpadów komunalnych. Szacuje się, że w przypadku odpadów komunalnych – według krajowego planu gospodarki odpadami (M.P. z 2003 r. Nr 11, poz. 159) – w 2000 r. wskaźnik generowania poszczególnych strumieni odpadów komunalnych, zawierających odpady z tworzyw sztucznych był następujący:

- a) tworzywa sztuczne (nieopakowaniowe): 48,27 kg/M/r w miastach; 21,03 kg/M/r na wsi,
- b) opakowania z tworzyw sztucznych: 15,53 kg/M/r w miastach; 6,77 kg/M/r na wsi.

W 2000 r. zostało wytworzonych zatem 1 472 000 Mg odpadów tworzyw sztucznych (nieopakowaniowych) oraz 474 000 Mg opakowań z tworzyw sztucznych. Ponadto pewne ilości tworzyw sztucznych znajdują się w strumieniu odpadów wielkogabarytowych (do których zalicza się m.in. niektóre rodzaje zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz meble) oraz odpadów budowlanych.

W wielu przypadkach, jednym z warunków efektywnego zagospodarowania odpadów jest ich selektywne zebranie. Według danych GUS, w 2000 r. ok. 30% gmin w Polsce prowadziło selektywne zbieranie odpadów, czego efektem było wydzielenie z ogólnej masy odpadów 17 000 Mg tworzyw sztucznych, które poddano recyklingowi. Jest to ilość w wysokim stopniu niesatysfakcjonująca, szczególnie wobec wymagań unijnych osiągnięcia coraz wyższych poziomów odzysku i recyklingu opakowań, w tym opakowań z tworzyw sztucz-



nych, jak również w zakresie pojazdów wycofanych z eksploatacji oraz odpadów sprzętu elektrycznego i elektronicznego, który w niektórych asortymentach zawiera znaczącą ilość tworzyw sztucznych.

Wobec powyższego, jednym z zadań zawartych w krajowym planie gospodarki odpadami w zakresie odpadów komunalnych jest rozbudowa systemu selektywnego zbierania odpadów, szczególnie odpadów opakowaniowych, wielkogabarytowych, budowlanych i niebezpiecznych.

Kolejnym zadaniem jest osiągnięcie wymaganych poziomów odzysku i recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych, co pociąga za sobą konieczność wdrażania odpowiednich technologii. W przypadku opakowań z tworzyw sztucznych, krajowy plan gospodarki odpadami stwierdza, że powinien być rozbudowywany przede wszystkim recykling materiałowy – głównie dla odpadów jednorodnych polimerowo (PE, PP, PET), z których można uzyskać surowce wtórne o odpowiednich standardach jakościowych, znajdujące zbyt na rynku. Popierane są również inicjatywy budowy i rozbudowy technologii tzw. recyklingu chemicznego (który zalicza się do odzysku, ale raczej nie do typowego recyklingu) – uzasadnione ekonomicznie i ekologicznie – np. produkcja nienasyconych żywic poliestrowych z odpadów PET lub przetwarzanie odpadów poliolefin (depolimeryzacja katalityczna) w celu uzyskania parafiny i oleju parafinowego lub dodatków paliwowych. Należy przy tym podkreślić, że w ostatnich latach w prawodawstwie Unii Europejskiej rysuje się wyraźna tendencja większego poparcia dla recyklingu niż dla innych rodzajów odzysku, jak np. odzysk energii, do którego zalicza się wytwarzanie paliw płynnych. Jednak kwestie klasyfikacji poszczególnych metod (ich zaliczenia do recyklingu, czy też innych rodzajów odzysku) są w dalszym ciągu przedmiotem dyskusji.

**Wytwarzanie paliw ciekłych z odpadów tworzyw sztucznych**

W Polsce już kilka firm oferuje w skali przemysłowej technologie otrzymywania paliw ciekłych z odpadów z tworzyw sztucznych. Prowadzone są również badania naukowe nad nowymi katalizatorami oraz optymalizacją procesów. Jednak wydaje się, że w dalszym ciągu brakuje wielu rzetelnych danych, m.in. na temat bilansu energetycznego, które pozwoliłyby na obiektywną oceną oferowanych technologii, również z punktu widzenia ochrony środowiska.

Stosowane jest różnorodne nazewnictwo dla procesu depolimeryzacji poliolefin (głównie polietylenu, polipropylenu, polistyrenu), m.in. transformacja termokatalityczna, termokatalityczny kraking, a główny element ciągu technologicznego, gdzie zachodzi reakcja może mieć różną konstrukcję, np.: topielnika tworzywa, destylarki do recyklingu odpadowych tworzyw sztucznych, destylarki ciekłometalicznej lub reaktora ciekłometalicznego, który zapewnia równomierny rozkład pożądanej temperatury w przestrzeni reakcyjnej. W procesie obok odpadów tworzyw sztucznych (m.in. o kodach 02 01 04 Odpady tworzyw sztucznych (z wyłączeniem opakowań), 12 01 05 Odpady z toczenia i wygładzania tworzyw sztucznych, 15 01 02 Opakowania z tworzyw sztucznych), mogą być stosowane np. oleje przepracowane. Dopuszczalna jest obecność pewnych zanieczyszczeń mineralnych (typu: piasek, kurz, szkło, drobne elementy metalowe). W procesie mogą być zastosowane opakowania o dowolnej barwie wraz z nadrukami, folie z napyleniami aluminium, natomiast są niewskazane zanieczyszczenia substancjami organicznymi zawierającymi chlor, azot czy siarkę. Jako katalizator w niektórych procesach stosowane jest silnie pasywowane aluminium, a temperatura procesu wynosi 200–340°C. Proponowane są instalacje wielomodułowe, przy czym wydajność jednego modułu wynosi przeciętnie 160 l/h (dla miękkiej folii PE), co odpowiada ok. 1500 Mg/rok.

Przykładowy przebieg procesu jest następujący. Rozdrobnione odpady z tworzyw sztucznych przemieszczane są ślimakiem do przestrzeni reakcyjnej i opadają na katalizator rozłożony warstwą na powierzchni stopu ciekłometalicznego. Tworzywa sztuczne w odpowiedniej temperaturze przekształcają się w pary, które kierowane są do skraplacza, a dalej jako ciecz do zbiornika. Zbiornik oleju jest przewietrzany za pomocą wentylatora, który produkty gazowe przekształca w tworzywa

sztucznych i pozostałości par poprzez przewód kominowy – po spaleniu – usuwa do atmosfery. Czujniki temperatury umieszczone w złożu ciekłometalicznym i przestrzeni reakcyjnej kontrolują pracę urządzenia.

W wyniku procesu otrzymuje się mieszaninę węglowodorów, którą można rozdzielić na poszczególne frakcje: frakcję benzynową, frakcję olejową i parafinę (z 1 kg odpadów tworzyw sztucznych otrzymuje się 1 l, czyli średnio 0,8 kg mieszaniny o średniej zawartości 86% węgla i 14% wodoru). W skład mieszaniny wchodzi prostoańcuchowe i rozgałęzione parafiny, olefiny, węglowodory aromatyczne, w tym nafteny. Mieszanina może służyć jako paliwo rozpalikowe w energetycznych kotłach węglowych, jako paliwo dla kotłów energetycznych opalanych mazutem i olejem opałowym, jako paliwo do zasilania agregatów prądotwórczych wyposażonych w silnik diesla, dodatek do paliw. Trwają prace nad wykorzystaniem mieszaniny do wytwarzania innych typów paliw (stałych) – z udziałem innych rodzajów odpadów. Poszczególne frakcje mieszaniny mogą być wykorzystywane w przemyśle petrochemicznym do produkcji paliw. Możliwe jest uzyskanie frakcji benzynowej (do 210°C) mieszalnej z benzyną bezołowiową, a frakcji olejowej (210–350°C) – mieszalnej z olejem napędowym. Parafina – po oczyszczeniu i odwodnieniu (np. w termokatalitycznym procesie uwodorniania) – może być stosowana do produkcji lampek ozdobnych, aerozoli technicznych (np. odrzewiacze do drób, środki do oliwienia zawiasów, preparaty kosmetyki samochodowej) i gospodarczych (np. środki nabyszczające, środki czystości) oraz impregnatów (np. do drewna, zapalek, papieru, skóry).

Według opisu innej technologii, odpady w stanie surowym z dodatkiem katalizatora podawane są do urządzenia pierwszego stopnia – topielnika. Z topielnika po wstępnym podgrzaniu tworzywa sztuczne przemieszczane są do wymiennika, skąd stopiony surowiec ścieka do stabilizatora, w którym w wyniku reakcji termokatalitycznej transformacji powstają węglowodory o długości łańcucha C<sub>2</sub> do C<sub>24</sub> występujące w temperaturze procesu w postaci par, które są odprowadzane z obszaru reakcji rurociągiem odprowadzającym. Pary po przejściu przez stabilizator i zespół chłodnic przechodzą do zbiornika. Mieszanina w postaci ciekłej jest przepompowywana do zbiornika magazynowego. W wyniku procesu uzyskuje się 72–83% substancji ciekłych, 18–23% gazowych oraz ok. 3% odpadu stałego (koksiku). Otrzymane substancje ciekłe mogą być wykorzystane jako surowiec w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym, chemii gospodarczej lub jako paliwo do stacjonarnych silników skojarzonych z generatorami energii elektrycznej.

Jak widać z powyższego zestawienia, w większości przypadków wykorzystywane są właściwości energetyczne odpadów, przy czym wiele informacji wskazuje na to, że otrzymywane produkty charakteryzują się niską jakością i pogarszają jakością paliw. Aby zatem można było je ostatecznie wykorzystywać, niezbędne są dalsze przekształcenia.

**Podsumowanie**

Na obecnym etapie brak jest w dalszym ciągu wielu informacji pozwalających na obiektywną ocenę technologii wytwarzania paliw ciekłych z odpadów tworzyw sztucznych. Z tego też względu ich jednoznaczna klasyfikacja nie jest możliwa. Zainteresowanie tymi technologiami wynika głównie z wymagań w zakresie osiągnięcia poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych zawartych w ustawie z 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej (Dz. U. Nr 63, poz. 639, z późn. zm.), jak również możliwości do otrzymania ulg w podatkach. W większości przypadków ostatecznie są wykorzystywane właściwości energetyczne odpadów. Można się więc skłaniać do zakwalifikowania krakingu katalitycznego do procesów przetwarzania odpadów, których celem jest wykorzystanie energetyczne otrzymanych odpadów „wtórnych”. Jednakże w przypadkach, gdy nie osiągnięto zakładanych parametrów, będzie to ostatecznie unieszkodliwianie odpadów.