



**Silesian University
of Technology**

DEPARTMENT OF THERMAL TECHNOLOGY
FACULTY OF ENERGY AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING
SILESIAAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLAND

Experimental analysis of the waste hydrothermal treatment process

Polish Summary of

Ph.D. thesis of

Hamza Mumtaz, MSc, Eng.

Supervisor:

Prof. Sebastian Werle, Silesian
university of Technology Poland

Auxiliary supervisor:

Dr. Szymon Sobek, Silesian university
of Technology Poland

Gliwice, 2025

1 Wprowadzenie ogólne

Pierwszy rozdział niniejszej pracy doktorskiej stanowi fundament do zrozumienia złożonych wyzwań współczesnego gospodarowania odpadami w kontekście globalnym. W ostatnich dekadach świat doświadczył bezprecedensowego wzrostu produkcji i konsumpcji materiałów plastikowych, kompozytów wzmacnianych włóknami oraz produktów elektronicznych. Wzrost ten był napędzany przez rozwój przemysłu, wzrastającą populację, urbanizację oraz rosnące wdrażanie infrastruktury odnawialnych źródeł energii. Choć materiały te przyczyniły się do postępu technologicznego i poprawy standardów życia, w tym samym czasie wprowadziły jedno z najbardziej palących problemów środowiskowych XXI wieku: zrównoważone zagospodarowanie i recykling heterogenicznych strumieni odpadów bogatych w polimery.

Sama produkcja tworzyw sztucznych przekroczyła rocznie 400 milionów ton metrycznych, a prognozy wskazują, że liczba ta może potroić się do 2050 roku, jeśli obecne tendencje się utrzymają. Znaczna część tych odpadów pochodzi z produktów jednorazowego użytku, w tym z osobistego sprzętu ochronnego (PPE), którego użycie gwałtownie wzrosło w trakcie pandemii COVID-19. Odpady kompozytowe, takie jak wycofane z eksploatacji łopaty turbin wiatrowych (WTB) czy zużyte panele fotowoltaiczne (PV), dodatkowo komplikują problem ze względu na połączenie polimerów, włókien szklanych i metali. Z kolei odpady komunalne (MSW), których ilość już przekracza 2 miliardy ton rocznie, wnoszą dodatkową trudność, gdyż zawierają mieszanek tworzyw sztucznych, biomasy, tekstyliów i składników nieorganicznych, które często nie są skutecznie separowane ani przetwarzane. Łącznie te strumienie odpadów stanowią ogromne obciążenie środowiskowe, gdyż trafiają na składowiska, do spalania lub są nieodpowiednio recyklingowane, prowadząc do utraty cennych zasobów, emisji gazów cieplarnianych i kumulacji trwałych zanieczyszczeń w ekosystemach.

Świadomość skali tych wyzwań sprawiła, że Unia Europejska (UE) uznała się za lidera w zakresie polityki zrównoważonego gospodarowania odpadami. Dyrektywa Ramowa w sprawie Odpadów (2008/98/EC) ustanowiła „hierarchię postępowania z odpadami”, nadając priorytet zapobieganiu powstawaniu odpadów, ich ponownemu użyciu, recyklingowi oraz odzyskowi energii przed ostatecznym unieszkodliwieniem. Komplementarnie, Dyrektywa w sprawie składowania odpadów wyznaczyła ambitne cele redukcji odpadów biodegradowalnych kierowanych na składowiska, mając na celu ograniczenie emisji metanu i degradacji środowiska. W ostatnich latach Europejski Zielony Ład oraz Plan Działań dla Gospodarki Obiegu Zamkniętego 2.0 poszerzyły tę wizję, oddzielając wzrost gospodarczy od konsumpcji zasobów, promując systemowe zmiany w sektorach przemysłowych oraz wspierając innowacyjne technologie w zakresie waloryzacji odpadów. W sektorze energetycznym Dyrektywy w sprawie Odnawialnych Źródeł Energii (REDII i REDIII) podkreślają znaczenie zrównoważonej bioenergii, zwiększonego recyklingu oraz wiążących celów w zakresie konsumpcji energii odnawialnej. Razem te ramy polityczne stanowią solidną podstawę do eksploracji zaawansowanych termochemicznych metod recyklingu, które nie tylko odprowadzają odpady z wysypisk, ale także generują wartościowe zasoby.

Pomimo istnienia tych ram prawnych, praktyczne gospodarowanie odpadami wciąż napotyka na ograniczenia technologiczne i ekonomiczne. Recykling mechaniczny, choć szeroko stosowany, jest możliwy jedynie w przypadku niektórych czystych i posortowanych termoplastów i często skutkuje „downcyclingiem”, w którym jakość materiału po recyklingu jest niższa niż pierwotna. Spalanie, choć skuteczne w redukcji objętości odpadów i

generowaniu energii, emituje szkodliwe związki, takie jak dioksyne, furany oraz CO₂, co czyni je kontrowersyjnym środowiskowo i coraz bardziej ograniczanym w ramach unijnych celów klimatycznych. Piroliza, inna metoda termiczna, przekształca tworzywa sztuczne w paliwa ciekłe, ale wymaga wysokich temperatur (400–800 °C) oraz znacznego nakładu energii, co budzi wątpliwości co do opłacalności ekonomicznej i efektywności środowiskowej. W konsekwencji tradycyjne metody są niewystarczające do zagospodarowania rosnących ilości złożonych strumieni odpadów, zwłaszcza kompozytów, takich jak WTB czy panele PV, które zawierają zarówno frakcje organiczne, jak i nieorganiczne.

W tym kontekście niniejsze badania doktorskie wprowadzają oksydacyjne upłynnianie jako zrównoważoną i obiecującą alternatywę w przetwarzaniu odpadów polimerowych. Proces ten przebiega w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia w obecności środka utleniającego, selektywnie degradując macierz polimerową materiałów odpadowych. W odróżnieniu od pirolizy, oksydacyjne upłynnianie wymaga niższego zużycia energii i umożliwia wytwarzanie związków chemicznych zawierających tlen (OCC), lotnych kwasów tłuszczowych oraz innych produktów wtórnych. Co istotne, proces pozwala również na odzysk materiałowy, na przykład ekstrakcję czystych włókien szklanych z WTB, które w przypadku spalania lub składowania uległyby stratom. Dzięki połączeniu efektywności energetycznej z możliwością odzysku surowców, oksydacyjne upłynnianie jest w pełni zgodne z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym oraz celami polityki UE w zakresie zarządzania odpadami.

Rozdział ten identyfikuje także kilka kluczowych luk badawczych, które niniejsza praca ma na celu wypełnić. Po pierwsze, ograniczona jest wiedza na temat wpływu parametrów reakcji — takich jak temperatura, ciśnienie, stężenie utleniacza, czas reakcji oraz stosunek odpadów do cieczy — na efektywność procesu i rozkład produktów. Po drugie, dotychczasowe badania rzadko stosowały oksydacyjne upłynnianie do wysoce złożonych strumieni odpadów, takich jak WTB, panele PV czy mieszane MSW, które różnią się zachowaniem od jednorodnych tworzyw sztucznych. Po trzecie, brak jest badań porównawczych oceniających adaptowalność procesu dla różnych surowców, co utrudnia projektowanie uniwersalnych strategii. Po czwarte, optymalizacja procesu pod kątem wyższych wydajności i niższego zużycia energii jest wciąż w początkowej fazie. Wreszcie, większość dotychczasowych badań ogranicza się do skali laboratoryjnej, z istotnymi wyzwaniem z projektowaniem reaktorów, ekonomią procesu i akceptacją regulacyjną.

Aby wypełnić te luki, celem niniejszych badań doktorskich jest opracowanie i optymalizacja oksydacyjnego upłynniania jako zaawansowanej techniki recyklingu chemicznego dla różnorodnych strumieni odpadów zawierających polimery. Celem jest maksymalizacja degradacji polimerów, zwiększenie produkcji wartościowych związków chemicznych OCC oraz odzysk surowców wtórnych, przy jednoczesnej poprawie efektywności energetycznej. Realizacja tego celu nie tylko wzbogaca naukowe rozumienie procesów przetwarzania odpadów, ale także dostarcza praktycznej wiedzy do przyszłych zastosowań przemysłowych.

2 Materiały i Metody

Drugi rozdział niniejszej pracy szczegółowo opisuje badane materiały, zastosowane metody charakteryzacji oraz opracowane ramy eksperymentalne służące ocenie oksydacyjnego upłynniania jako ścieżki recyklingu dla złożonych strumieni odpadów. Ponieważ głównym celem badań było określenie potencjału oksydacyjnego upłynniania dla różnorodnych typów odpadów, konieczne było przyjęcie systematycznej i naukowo rygorystycznej metodologii, zapewniającej porównywalność, powtarzalność oraz rzetelną interpretację wyników.

2.1 Wybór materiałów odpadowych

Wybrano cztery odrębne kategorie odpadów, z których każda reprezentuje istotne i narastające wyzwanie środowiskowe. Jako pierwszy przykład wybrano zużyte łopaty turbin wiatrowych (WTB), stanowiące przykład odpadów kompozytowych pochodzących z sektora energii odnawialnej. Łopaty te, wykonane głównie z polimerów wzmacnianych włóknami (FRP), są trudne do recyklingu przy użyciu konwencjonalnych metod ze względu na połączenie włókien szklanych, żywic polimerowych i wypełniaczy.

Drugą kategorią był sprzęt ochrony osobistej (PPE), który znacząco przyczynił się do zanieczyszczenia tworzywami sztucznymi, szczególnie w trakcie i po pandemii COVID-19. PPE, takie jak maseczki, rękawice, fartuchy i respiratory, składają się głównie z polipropylenu (PP), polietylenu (PE) i poliestru (PES). Ich stosunkowo jednorodny skład polimerowy czyni je interesującym kontrastem dla heterogenicznych strumieni odpadów.

Trzeci typ materiału, zużyte panele fotowoltaiczne (PV), odzwierciedla rosnące wyzwanie związane z likwidacją infrastruktury energii odnawialnej. Panele PV zazwyczaj składają się ze szkła, warstw krzemowych, polimerów kapsulujących (np. etylenowo-winyłowego octanu, EVA) oraz śladowych ilości metali. Ich złożona, warstwowa struktura sprawia, że recykling bez zaawansowanych procesów jest szczególnie trudny.

Ostatnią kategorią były odpady komunalne (MSW), które reprezentują jeden z najbardziej rozpowszechnionych i heterogenicznych strumieni odpadów na świecie. MSW składa się typowo z tworzyw sztucznych, tekstyliów, odpadów organicznych, papieru, metali i szkła. Ich uwzględnienie zapewniło, że oksydacyjne upłynnianie było testowane w wysoce realistycznych i złożonych warunkach, pozwalając tym samym ocenić jego adaptowalność w scenariuszach rzeczywistych.

2.2 Charakteryzacja surowców

Aby zrozumieć właściwości fizykochemiczne każdego strumienia odpadów, przeprowadzono podstawowe analizy proksymalne i ultimate. Analiza proksymalna dostarczyła informacji o zawartości wilgoci, popiołu i substancji lotnych, podczas gdy analiza ultimate określiła skład pierwiastkowy, w tym zawartość węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu. Wyniki te były kluczowe do określenia potencjału energetycznego, zachowania w procesie degradacji oraz możliwości odzysku chemicznego dla każdego surowca.

Do identyfikacji grup funkcyjnych w strukturach polimerowych materiałów zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Technika ta ujawniła wiązania chemiczne podatne na atak oksydacyjny, dostarczając wglądu w możliwe ścieżki degradacji. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) w połączeniu ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (EDS) dostarczyła wizualnych dowodów morfologii materiału oraz zmian powierzchni, a także potwierdziła skład pierwiastkowy w pozostałościach stałych.

Aby dodatkowo zbadać zachowanie termiczne, przeprowadzono analizę termogravimetryczną (TGA). Profile TGA ujawniły wzorce degradacji różnych materiałów, pokazując, czy ulegają one rozkładowi w jednym czy w kilku etapach. Na przykład PPE wykazały jednolity, jednofazowy rozkład, podczas gdy WTB i panele PV charakteryzowały się wieloetapowymi procesami z uwagi na ich kompozytową strukturę. Wyniki te posłużyły do określenia parametrów pracy reaktora.

2.3 Projekt reaktora i ramy eksperymentalne

Rdzeniem eksperymentalnym pracy było opracowanie wsadowego reaktora wysokotemperaturowego i wysokociśnieniowego, zdolnego do przeprowadzenia procesu oksydacyjnego upłynniania. Reaktor zaprojektowano tak, aby wytrzymał ciśnienia do kilku MPa oraz temperatury w zakresie 250–400 °C, tworząc środowisko sprzyjające rozkładowi polimerów w obecności utleniaczy. Kluczowe cechy konstrukcyjne obejmowały wytrzymałą komorę ze stali nierdzewnej, precyzyjną kontrolę temperatury oraz instrumenty monitorujące profile temperatury wewnętrznej podczas każdej próby.

Próbki odpadów, po uprzednim pocięciu i ujednoliceniu do określonych rozmiarów cząstek, były ładowane do reaktora w zdefiniowanym stosunku utleniacza do rozpuszczalnika. Systematycznie zmieniano stosunek odpadów do cieczy (W/L), stężenie utleniacza, temperaturę, ciśnienie i czas przebywania w reaktorze, aby zbadać ich wpływ na efektywność degradacji i wydajność produktów.

2.4 Projekt eksperymentu i metody statystyczne

Ze względu na wieloczynnikowy charakter procesu, istotne było zastosowanie statystycznie rygorystycznego projektu eksperymentalnego. Przyjęto metodologię powierzchni odpowiedzi (RSM) do badania interakcji między zmiennymi oraz identyfikacji optymalnych warunków procesu. Macierz eksperymentalna została wygenerowana przy użyciu centralnego projektu złożonego z uwzględnieniem środkowego punktu, co umożliwiło efektywne badanie nieliniowych efektów i interakcji parametrów przy ograniczonej liczbie eksperymentów.

Dodatkowo zastosowano analizę wariancji (ANOVA) do statystycznej oceny istotności poszczególnych czynników i ich interakcji. Podejście to zapewniło, że obserwowane różnice w wynikach, takich jak całkowita redukcja masy stałej (TSR) lub wydajność OCC, były wynikiem zmiennych procesu, a nie szumów eksperymentalnych.

2.5 Analiza produktów

Po każdej próbie eksperymentalnej produkty rozdzielano na frakcje stałe i ciekłe. Obliczano TSR oraz całkowitą degradację polimerów (TPD) jako wskaźniki efektywności rozkładu matrycy polimerowej. Produkty ciekłe poddawano analizie chromatografii gazowej z

detektorem jonizacji płomieniowej (GC-FID), technice umożliwiające ilościowe oznaczenie poszczególnych związków tlenowych, lotnych kwasów tłuszczowych oraz innych produktów wtórnych. Etap ten był kluczowy dla oceny potencjału ekonomicznego i przemysłowego oksydacyjnego upłynniania, gdyż produkcja wartościowych OCC stanowi centralny element wykonalności tej technologii recyklingowej.

3 Oksydacyjne upływnianie łopat turbin wiatrowych i analiza produktów

WTB stanowią jedną z najszybciej rosnących kategorii odpadów kompozytowych. W miarę jak globalna moc zainstalowana turbin wiatrowych rośnie, demontaż turbin stwarza pilne wyzwania w zakresie gospodarki odpadami, a prognozuje się, że w nadchodzących dekadach do strumienia odpadów trafią miliony ton materiału z łopat. Łopaty te, głównie wykonane z polimerów wzmacnianych włóknami szklanymi (FRP), łączą wysokowytrzymałe włókna szklane z żywicami polimerowymi utwardzalnymi termicznie. Ich trwałość jest korzystna w eksploatacji, ale problematyczna po zakończeniu użytkowania, gdyż sieciowane żywice opierają się topnieniu i ponownemu przetworzeniu. Konwencjonalne metody utylizacji, takie jak składowanie, spalanie czy mechaniczne rozdrabnianie, są szkodliwe dla środowiska lub generują jedynie produkty o niskiej wartości. W tym kontekście niniejsza praca proponuje oksydacyjne upływnianie jako innowacyjną metodę termochemiczną, umożliwiającą degradację żywicy, odzysk włókien oraz produkcję wartościowych związków chemicznych.

Rozdziały 3 i 4 dokumentują eksperymentalne zastosowanie oksydacyjnego upływniania do WTB oraz przeprowadzają szczegółową charakteryzację powstałych produktów. Rozdział 3 koncentruje się na zachowaniu degradacyjnym, odzysku włókien i optymalizacji procesu, podczas gdy Rozdział 4 oferuje dogłębną analizę frakcji ciekłej i stałej w celu oceny ich potencjału do ponownego wykorzystania w przemyśle.

3.1 Badania eksperymentalne oksydacyjnego upływniania WTB

Początkowe badania obejmowały przygotowanie próbek WTB w postaci jednolitych wiórów, które następnie poddano obróbce w reaktorze wsadowym wysokociśnieniowym i wysokotemperaturowym opracowanym w ramach tego projektu. Proces prowadzono w temperaturach 250–350 °C i pod ciśnieniem kilku MPa, wprowadzając utleniacze w celu selektywnej degradacji matrycy żywicznej. Kluczowe parametry operacyjne — temperatura, ciśnienie, stężenie utleniacza, czas przebywania i stosunek odpadów do cieczy (W/L) — były systematycznie modyfikowane przy użyciu statystycznego projektu eksperymentu.

Głównymi wskaźnikami wydajności były TSR i TPD, mierzące stopień rozkładu żywicy, wraz z wydajnością OCC w frakcji ciekłej. Zastosowanie Metodologii Powierzchni Odpowiedzi (RSM) i Analizy Wariancji (ANOVA) pozwoliło zoptymalizować warunki w celu maksymalizacji efektywności degradacji i odzysku produktów.

3.1.1 Degradacja żywicy i odzysk włókien

Wyniki wykazały, że oksydacyjne upływnianie skutecznie degraduje matrycę żywicy epoksydowych i poliestrowych, odsłaniając czyste, nienaruszone włókna szklane. SEM pokazał usunięcie resztek żywicy, ujawniając powierzchnie porównywalne z włóknami pierwotnymi. Wynik ten jest istotny, ponieważ konwencjonalne metody, takie jak piroliza, często uszkadzają włókna lub pozostawiają je zanieczyszczone węglem, ograniczając możliwość ponownego użycia. Środowisko oksydacyjne nie tylko ułatwiało konwersję chemiczną, ale także zachowało integralność włókien, pozycjonując proces jako podwójną ścieżkę przekształcania odpadów w zasoby.

Wartości TSR znacząco wzrastały w wyższych temperaturach i przy umiarkowanym stężeniu utleniacza, co potwierdza wrażliwość żywic polimerowych na działanie termiczno-oksydacyjne. Nadmierne stężenia utleniacza powodowały jednak częściowe trawienie włókien szklanych, podkreślając konieczność precyzyjnej optymalizacji.

3.1.2 Zużycie energii i efektywność

Częstą krytyką recyklingu termochemicznego jest jego wysokie zapotrzebowanie energetyczne. W celu oceny tego aspektu, zużycie energii było dokładnie monitorowane. Analiza porównawcza wskazała, że oksydacyjna upłynnianie wymaga znacznie mniej energii niż piroliza (zwykle prowadzona powyżej 400 °C). Analiza odwrotnego nagrzewania ujawniła odrębne etapy reakcji: wstępne zmiękczenie polimeru, rozszczepienie łańcuchów i pełny rozkład oksydacyjny. Identyfikacja tych etapów dostarczyła wglądu w możliwości minimalizacji nakładu energetycznego bez utraty efektywności degradacji żywicy. Całościowo proces wykazał korzystny stosunek energii do wydajności, sugerując potencjał skalowalności przemysłowej.

3.2 Analiza produktów oksydacyjnej upłynnianie WTB

Podczas gdy Rozdział 3 ustalił wykonalność degradacji i odzysku włókien, Rozdział 4 rozszerza badanie poprzez analizę chemicznego i strukturalnego składu produktów. Zrozumienie jakości produktów jest kluczowe do oceny, czy oksydacyjna upłynnianie może dostarczyć materiały i związki chemiczne o wartości komercyjnej.

3.2.1 Frakcja stała: jakość włókien

Odzyskane włókna szklane poddano badaniu SEM-EDS, które potwierdziło niemal całkowite usunięcie resztek żywicy. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDS) ujawniła obecność krzemu, wapnia i glinu typowych dla czystych włókien szklanych, przy znikomym zanieczyszczeniu węglem organicznym. Sugeruje to możliwość ponownego wykorzystania włókien w produkcji kompozytów, zamykając cykl materiałowy. Wartość ekonomiczna odzyskanych włókien — choć niższa niż włókien pierwotnych — stanowi istotny krok w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym w sektorze energii wiatrowej.

3.2.2 Frakcja ciekła: tlenowe związki chemiczne (OCC)

Frakcję ciekłą poddano analizie GC-FID. Wyniki wykazały bogaty rozkład związków tlenowych, w tym lotnych kwasów tłuszczowych (VFA), aldehydów, ketonów i pochodnych fenoli. VFA, takie jak kwas octowy i propionowy, były wśród najważniejszych produktów, co wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w przemyśle chemicznym i biochemicznym.

Wydajność i skład OCC były wysoce wrażliwe na warunki procesu. Wyższe temperatury sprzyjały pełnemu rozkładowi polimeru, dając niskocząsteczkowe VFA, podczas gdy niższe temperatury preferowały częściowo utlenione związki. Taka regulacja procesu pozwala na dostosowanie wyników w zależności od celu — maksymalizacji degradacji żywicy, odzysku włókien lub produkcji chemikaliów ciekłych.

3.2.3 Wnioski strukturalne z FTIR

FTIR dodatkowo potwierdził zmiany chemiczne w matrycy polimerowej. Kluczowe pasma absorpcyjne odpowiadające grupom funkcyjnym C=O, C–O i O–H wzrosły po obróbce, zgodnie z tworzeniem tlenowych produktów degradacji. Redukcja pasm C–H i aromatycznych wskazywała na depolimeryzację żywicy. Obserwacje te potwierdziły wyniki GC-FID i uzasadniły oksydacyjną upłynnianie jako selektywny proces oparty na utlenianiu.

3.2.4 Optymalizacja wydajności produktów

Łącząc analizy strukturalne, chemiczne i statystyczne, badania zidentyfikowały optymalne zakresy parametrów, które równoważą wiele wyników: (i) maksymalny TSR, (ii) wysokie wydajności OCC i VFA oraz (iii) minimalne zużycie energii. Optymalizacja ujawniła kompromisy — np. wyższy TSR wiązał się z większą produkcją VFA, lecz czasem obniżał jakość włókien z powodu nadutleniania. Elastyczność operacyjna jest więc kluczowa do dopasowania procesu do specyficznych celów przemysłowych.

3.3 Łączne wyniki i implikacje

Razem Rozdziały 3 i 4 dostarczają przekonujących dowodów, że oksydacyjna upłynnianiestanowi kompleksowe rozwiązanie recyklingowe dla WTB. W odróżnieniu od tradycyjnych metod, oferuje jednocześnie:

- Degradację żywicy – rozkład polimerów utwardzalnych termicznie, które w przeciwnym razie nie podlegają recyklingowi.
- Odzysk włókien – uzyskanie czystych, nadających się do ponownego użycia włókien szklanych, które mogą zostać wprowadzone ponownie do produkcji kompozytów.
- Produkcję chemikaliów – wytwarzanie tlenowych związków o znaczeniu przemysłowym, w tym VFA, stosowanych m.in. w bioplastikach, dodatkach spożywczych i zielonych rozpuszczalnikach.
- Efektywność energetyczną – osiąganie znaczących wyników przy niższym zużyciu energii niż w przypadku konwencjonalnych metod gospodarki odpadami.

Wyniki te ściśle odpowiadają celom polityki UE dotyczącym redukcji odpadów, waloryzacji zasobów i rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym. Jednocześnie demonstrują potencjał skalowalności technologii, chociaż wyzwania wciąż istnieją w zakresie projektowania reaktora, pracy ciągłej oraz oczyszczania frakcji ciekłej.

4 Studium porównawcze: oksydacyjne upływnianie odpadów PPE i WTB

Niniejszy rozdział przedstawia porównawczą ocenę oksydacyjnego upływniania stosowanego do odpadów PPE i WTB, dwóch odmiennych, lecz istotnych z punktu widzenia środowiska strumieni odpadów. Celem analizy było zbadanie, jak różnice w składzie surowca wpływają na zachowanie degradacyjne, wydajność produktów i potencjał odzysku, a tym samym ocena elastyczności oksydacyjnego upływniania jako uniwersalnej strategii recyklingowej.

4.1 Charakterystyka surowców i zachowanie termiczne

Do badania ścieżek degradacji wykorzystano termograwimetrię (TGA). Odpady PPE, składające się głównie z polipropylenu (PP), polietylenu (PE) i poliestru (PES), wykazały jednofazowy profil degradacji. Zachowanie to odpowiada relatywnie jednorodnemu i termoplastycznemu charakterowi PPE, gdzie łańcuchy polimerowe ulegają rozszczepieniu w wąskim zakresie temperatur, prowadząc do całkowitej lotności frakcji organicznej.

Dla porównania, WTB – złożone z polimerów wzmocnionych włóknem szklanym (FRP) – wykazały wieloetapową degradację. Początkowe etapy odpowiadały rozkładowi żywicy polimerowych, następnie postępowało rozkładanie wypełniaczy i częściowa degradacja powłok powierzchniowych. Ostatni etap związany był ze stabilnością pozostałości nieorganicznych, co odzwierciedla heterogeniczną strukturę kompozytu. Różnice te podkreślają znaczenie dostosowania parametrów procesu do chemicznych i strukturalnych właściwości każdego typu odpadów.

4.2 Degradacja żywicy i odzysk włókien

Oksydacyjne upływnianie WTB skutkowało skutecznym usunięciem żywicy i odzyskiem czystych włókien szklanych, co potwierdzono analizą SEM-EDS. Odzysk włókien jest jednym z najcenniejszych rezultatów obróbki FRP, gdyż zapewnia surowce wtórne do produkcji nowych kompozytów. Natomiast odpady PPE nie zawierały włókien wzmacniających, a pozostałość stała po obróbce była minimalna i składała się głównie z popiołu. Brak możliwości odzysku materiału w przypadku PPE upraszczał degradację i przyczyniał się do wyższych wydajności chemicznych.

4.3 Skład frakcji ciekłej i wydajność OCC

Analiza GC-FID ujawniła wyraźne różnice w składzie chemicznym frakcji ciekłych. Odpady PPE generowały wyższe wydajności związków chemicznych zawierających tlen (OCC), w szczególności lotnych kwasów tłuszczowych (VFAs) takich jak kwas octowy i propionowy, a także ketonów i aldehydów. Wynik ten wynika z jednorodnego składu polimerowego PPE, który sprzyjał pełniejszemu rozkładowi do niskocząsteczkowych produktów utlenionych.

Natomiast WTB wytwarzały bardziej zróżnicowaną mieszaninę produktów. Chociaż OCC były obecne w znacznych ilościach, ich wydajność była niższa niż w przypadku PPE. Obecność wypełniaczy i włókien szklanych mogła odciągać część utleniacza, zmniejszając efektywność konwersji żywicy na OCC. Niemniej odzysk wartościowych włókien stałych przy

umiarkowanej wydajności chemicznej stanowi zrównoważony wynik, umożliwiający jednoczesną waloryzację materiałową i chemiczną.

4.4 Elastyczność i optymalizacja procesu

Studium porównawcze wykazało elastyczność oksydacyjnego upłynniania w odniesieniu do bardzo różnych typów odpadów. W przypadku PPE metoda doskonale maksymalizuje odzysk chemiczny, przekształcając niemal całą frakcję organiczną w użyteczne związki tlenowe. Dla WTB zapewnia podwójne korzyści – odzysk chemiczny i włókien – przy czym optymalizacja jest konieczna, aby wyważyć te rezultaty. Analiza statystyczna z wykorzystaniem RSM i ANOVA potwierdziła, że choć temperatura i stężenie utleniacza były kluczowymi czynnikami dla obu typów odpadów, wartości optymalne różniły się znacząco między PPE a WTB.

5 Generowanie odpadów komunalnych

Niniejszy rozdział porusza rosnący problem odpadów komunalnych (MSW), jednego z najbardziej rozpowszechnionych i wymagających strumieni odpadów na świecie. MSW obejmuje odpady domowe i miejskie, składające się zazwyczaj z tworzyw sztucznych, tekstyliów, resztek żywności, papieru, tektury, metali oraz szkła. Według szacunków Banku Światowego, globalna produkcja MSW przekracza 2 miliardy ton rocznie, a prognozy przewidują dalszy wzrost do 3,4 miliarda ton do 2050 r., jeśli obecne trendy utrzymają się. Dynamiczny wzrost wynika z rosnącej urbanizacji, ekspansji populacji oraz zmieniających się wzorców konsumpcji, czyniąc zarządzanie MSW centralnym wyzwaniem zarówno dla krajów rozwiniętych, jak i rozwijających się.

Skład MSW różni się geograficznie, ale generalnie charakteryzuje się dużą zawartością materii organicznej, znacznymi ilościami tworzyw sztucznych oraz heterogenicznymi mieszaninami, które utrudniają recykling. W Unii Europejskiej, a szczególnie w Polsce, selektywna zbiórka odpadów u źródła poprawiła się w ostatnich latach dzięki regulacjom prawnym i kampaniom świadomości publicznej. Niemniej jednak duże frakcje MSW pozostają nierozdzielne lub są skażone w stopniu uniemożliwiającym ich przetwarzanie metodami konwencjonalnymi, zarówno mechanicznymi, jak i biologicznymi. Tworzywa sztuczne, opakowania wielowarstwowe i przedmioty kompozytowe są szczególnie problematyczne, ponieważ opierają się biodegradacji i często omijają istniejącą infrastrukturę recyklingową.

Obecne strategie zarządzania MSW obejmują recykling mechaniczny, kompostowanie frakcji biodegradowalnych, spalanie z odzyskiem energii oraz składowanie na wysypiskach. Chociaż spalanie zmniejsza objętość odpadów i wytwarza energię elektryczną lub ciepłą, jest procesem energochłonnym i generuje szkodliwe emisje. Składowanie, choć nadal szeroko stosowane, wiąże się z długoterminowymi zagrożeniami środowiskowymi, takimi jak skażenie odciekami czy emisja metanu. Recykling mechaniczny, choć skuteczny dla niektórych tworzyw sztucznych i frakcji papierowych, jest ograniczony przez zanieczyszczenia i obniżenie jakości materiału (downcycling).

Biorąc pod uwagę te ograniczenia, rozdział wskazuje oksydacyjne upłynnianie jako potencjalną alternatywną drogę przetwarzania nierozdzielnych frakcji MSW. Konwersja heterogenicznych odpadów w wartościowe związki chemiczne zawierające tlen przy jednoczesnym ograniczeniu pozostałości stałych wpisuje się w cele gospodarki o obiegu zamkniętym UE i stanowi obiecującą metodę przezwyciężenia ograniczeń obecnych strategii zarządzania odpadami komunalnymi

6 Oksydacyjne upłynnianie MSW w porównaniu z PPEs

Niniejszy rozdział przedstawia eksperymentalne zastosowanie oksydacyjnego upłynniania do odpadów komunalnych (MSW) oraz przeprowadza analizę porównawczą z wynikami uzyskanymi wcześniej dla odpadów PPEs. Celem tego porównania było sprawdzenie adaptowalności procesu w odniesieniu do dwóch odmiennych kategorii substratów – heterogenicznego MSW, charakteryzującego się złożoną mieszaniną frakcji organicznych i nieorganicznych, oraz jednorodnych odpadów PPEs, składających się głównie z polimerów jednego typu. Wyniki podkreślają zarówno wyzwania, jak i możliwości rozszerzenia oksydacyjnego upłynniania poza jednolite strumienie odpadów do rzeczywistych, wysoce zróżnicowanych MSW.

6.1 Charakterystyka MSW vs PPEs

Analizy wstępne wykazały wyraźne różnice między dwoma rodzajami substratów. MSW charakteryzowały wysokie udziały popiołu, wynikające z obecności szkła, metali, ziemi i materiałów obojętnych. Analizy proksymalne i elementarne potwierdziły znaczną heterogeniczność, z zmiennymi frakcjami tworzyw sztucznych, biomasy i papieru. Z kolei PPEs wykazywały niski udział popiołu i jednorodny skład polimerowy, dominowany przez polipropylen (PP) i polietylen (PE). Różnice te w znaczący sposób wpływały na wzorce degradacji oraz uzyski produktów.

Analiza TGA potwierdziła, że PPEs ulegały degradacji w jednym, wyraźnym etapie termicznym, co jest zgodne z jednorodną strukturą ich polimerów. MSW natomiast wykazało wieloetapowy przebieg degradacji, odzwierciedlający jego zróżnicowany skład. Etapy początkowe odpowiadały rozkładowi frakcji organicznych i polimerowych, natomiast późniejsze obejmowały wolniejszą dekompozycję frakcji lignocelulozowych oraz bogatych w minerały pozostałości. Taki wieloetapowy profil wymagał starannego dostosowania parametrów procesu w celu zapewnienia skutecznego przetworzenia.

6.2 Wyniki eksperymentalne

Podczas oksydacyjnego upłynniania MSW wykazało niższe wartości TSR w porównaniu do PPEs. Wysoka zawartość popiołu ograniczała zakres degradacji frakcji organicznych, gdyż materiały niepalne rozcieńczały substrat. Mimo to osiągnięto znaczący rozkład polimerów, a proces skutecznie przekształcił złożone frakcje w fazę ciekłą bogatą w związki tlenowe (OCCs).

Analiza GC-FID wykazała, że PPEs generowały wyższe ogólne wydajności OCCs, szczególnie kwasów tłuszczowych lotnych (VFAs), dzięki prostszemu składowi. MSW produkowało bardziej zróżnicowaną mieszaninę produktów, obejmującą VFAs, związki fenolowe oraz częściowo utlenione produkty pośrednie. Chociaż wydajność na jednostkę masy była niższa niż dla PPEs, wyniki pokazują, że nawet wysoce zróżnicowane odpady można przekształcić w wartościowe strumienie chemiczne.

6.3 Efektywność energetyczna i optymalizacja procesu

Analiza zużycia energii wykazała, że przetwarzanie MSW było mniej efektywne niż upłynnianie PPEs, głównie ze względu na energię potrzebną do pokonania heterogeniczności i zawartości minerałów. Jednak optymalizacja przy użyciu metody RSM oraz analizy ANOVA pozwoliła zidentyfikować okna operacyjne, które znacząco poprawiły TSR oraz wydajność OCCs. Dla MSW nieco wyższe temperatury i dłuższe czasy przebywania były konieczne w porównaniu do PPEs, co odzwierciedlało bardziej złożony profil degradacji. Stężenie utleniacza również okazało się krytycznym czynnikiem, wymagającym precyzyjnego wyważenia, aby uniknąć nadmiernej oksydacji już mineralizowanych pozostałości.

6.4 Adaptowalność oksydacyjnego upłynniania

Analiza porównawcza ilustruje elastyczność oksydacyjnego upłynniania jako metody przetwarzania odpadów. Dla PPEs proces wykazuje wysoką skuteczność w maksymalizacji odzysku chemicznego z odpadów polimerowych, jednorodnych. Dla MSW, mimo niższego TSR i zmniejszonej efektywności, oksydacyjne upłynnianie wykazało zdolność przekształcania heterogenicznych odpadów w wartościowe związki tlenowe. Taka adaptowalność jest szczególnie istotna w kontekście rosnącej potrzeby zrównoważonego zarządzania odpadami komunalnymi.

7 Oksydacyjne upłynnianie paneli fotowoltaicznych

Niniejszy rozdział omawia zastosowanie oksydacyjnego upłynniania do paneli fotowoltaicznych (PV) po zakończeniu okresu eksploatacji, będących nowym i rosnącym problemem odpadów na skalę światową. Wraz z szybkim rozwojem energetyki słonecznej, miliony modułów PV osiągną koniec swojego życia użytkowego w ciągu najbliższych dwóch dekad. Szacuje się, że do 2050 roku kumulacyjna ilość odpadów PV może przekroczyć 60–70 milionów ton globalnie.

Panele PV są złożonymi, wielowarstwowymi strukturami, zwykle składającymi się ze szkła (70–75%), polimerów, takich jak etylen-octan winylu (EVA), ogniw krzemowych, ram aluminiowych oraz śladowych ilości metali, w tym srebra i cyny. Ich heterogeniczny skład i wysoka zawartość popiołu sprawiają, że recykling przy użyciu konwencjonalnych metod jest trudny. Procesy mechaniczne umożliwiają odzysk szkła i metali w dużej ilości, ale nie skutecznie traktują polimerowe kapsuły, które stanowią znaczną część odpadu. Dlatego oksydacyjne upłynnianie jest badane jako potencjalna metoda waloryzacji organicznej frakcji paneli PV przy jednoczesnym zmniejszeniu objętości odpadów.

7.1 Charakterystyka materiału i zachowanie podczas degradacji

Kompleksowa charakteryzacja odpadów PV potwierdziła ich heterogeniczny charakter, z dużą frakcją nieorganiczną zdominowaną przez szkło i metale, wraz z polimerowymi kapsułami i materiałami tylnej warstwy (backsheet). Analiza TGA wykazała wieloetapowy profil degradacji, z wyraźnymi fazami odpowiadającymi rozkładowi warstw polimerowych, wolnej degradacji dodatków i utrzymywaniu się resztek bogatych w minerały. W porównaniu z PPEs lub jednorodnymi tworzywami sztucznymi, panele PV wykazały większą stabilność termiczną, co odzwierciedla ochronną rolę szkła i komponentów metalowych.

Analiza SEM-EDS pozostałości po obróbce wykazała zmiany strukturalne i składu chemicznego. Próbkę po procesie wykazały usunięcie polimerowych powłok i powierzchniową oksydację cząstek szkła, a spektra EDS potwierdziły spadek pików węgla organicznego. Wyniki te dostarczają wyraźnych dowodów, że oksydacyjne upłynnianie skutecznie degradowało frakcję polimerową w warstwowej strukturze paneli PV.

7.2 Powstawanie produktów ciekłych

Pomimo wysokiej zawartości popiołu w odpadach PV, oksydacyjne upłynnianie wytworzyło wartościowe frakcje ciekłe bogate w OCCs. Analiza GC-FID wykazała mieszaninę VFAs, aldehydów i częściowo utlenionych produktów pośrednich. Chociaż wydajności w przeliczeniu na jednostkę masy były niższe niż dla PPEs czy WTBs, produkcja VFAs, takich jak kwas octowy, pokazuje, że nawet złożone odpady PV mogą generować chemikalia o znaczeniu przemysłowym. Różnorodność produktów ciekłych wskazuje również na możliwość dalszego rozdziału i ulepszania do związków o wyższej wartości.

7.3 Optymalizacja warunków procesu

Optymalizacja procesu została przeprowadzona przy użyciu metody Response Surface Methodology (RSM), aby ocenić wpływ temperatury, stężenia utleniacza i czasu przebywania. Wyniki wskazały, że w porównaniu z PPEs wymagane były nieco wyższe temperatury i dłuższe czasy przebywania, aby osiągnąć znaczący rozkład polimerów w odpadach PV. Warunki optymalne balansowały degradację polimerów kapsułujących z uniknięciem nadmiernego zużycia energii. Chociaż wartości TSR były niższe niż dla innych strumieni odpadów ze względu na wysoką zawartość nieorganicznych komponentów, proces nadal osiągnął znaczące redukcje frakcji polimerowej oraz konwersję do OCCs.

Wykonalność i wyzwania

Wyniki potwierdzają techniczną wykonalność zastosowania oksydacyjnego upłynniania do paneli PV. Proces skutecznie przetwarza organiczną frakcję odpadów PV, oferując uzupełniający tor przetwarzania obok mechanicznego odzysku szkła i metali. Niemniej jednak pozostaje kilka wyzwań:

- Wysoka zawartość popiołu ogranicza całkowity TSR i zmniejsza wydajność chemiczną, co może wpłynąć na opłacalność ekonomiczną.
- Skalowanie procesu do poziomu przemysłowego będzie wymagało projektów reaktorów zdolnych do obsługi heterogenicznych, abrazyjnych i bogatych w minerały substratów.
- Konieczne jest dalsze doskonalenie rozdziału i oczyszczania produktów ciekłych, aby zmaksymalizować ich wartość komercyjną.

Podsumowanie i wnioski z badań

Niniejsza praca doktorska systematycznie badała oksydacyjne upłynnianie jako zaawansowaną strategię recyklingu różnorodnych odpadów bogatych w polimery, w tym WTBs, PPE, MSW i panele PV. Badania wykazały, że oksydacyjne upłynnianie może jednocześnie prowadzić do degradacji polimerów, odzysku materiałów oraz produkcji związków chemicznych zawierających tlen (OCCs), oferując wszechstronną i energooszczędną alternatywę wobec konwencjonalnych metod mechanicznych i termicznych.

Kluczowe ustalenia:

1. Skuteczność w różnych rodzajach odpadów:

- WTBs, złożone z polimerów wzmocnionych włóknami, przeszły wieloetapową degradację żywicy, umożliwiając odzysk czystych włókien szklanych nadających się do ponownego użycia w kompozytach.
- Odpady PPE, w dużej mierze jednorodne, wykazały degradację jednopoziomową i wytworzyły wysokie ilości OCCs, zwłaszcza lotnych kwasów tłuszczowych (VFAs).
- MSW, charakteryzujące się heterogenicznością i wysoką zawartością popiołu, wymagało optymalizacji dostosowanej do rodzaju odpadów, ale skutecznie przekształcono je w ciekłe OCCs, co potwierdza elastyczność procesu.
- Panele PV, mimo skomplikowanej, wielowarstwowej struktury, wykazały znaczną degradację polimerów i produkcję OCCs, podkreślając możliwość zastosowania metody do odpadów wielowarstwowych.

2. Charakteryzacja produktów i waloryzacja:

- Analizy SEM-EDS i FTIR potwierdziły selektywną degradację polimerów i zachowanie wartościowych materiałów stałych.
- Analiza GC-FID zidentyfikowała szeroki zakres OCCs, w tym VFAs, aldehydy, ketony i związki fenolowe, posiadające potencjał jako surowce chemiczne.
- Optymalne parametry procesu były zależne od rodzaju odpadów, przy czym kluczową rolę odgrywały temperatura, stężenie utleniacza oraz czas przebywania w reaktorze.

3. Efektywność energetyczna i optymalizacja procesu:

- Oksydacyjne upłynnianie działało w niższych temperaturach niż piroliza (250–400 °C), co redukuje zużycie energii.
- Metody statystyczne RSM i ANOVA umożliwiły określenie zakresów operacyjnych, które równoważą całkowitą redukcję substancji stałych, wydajność OCCs, odzysk włókien i efektywność energetyczną.

4. Elastyczność procesu i znaczenie dla gospodarki o obiegu zamkniętym:

Proces nadaje się zarówno dla odpadów jednorodnych, jak i heterogenicznych, oferując elastyczną platformę do zastosowań przemysłowych.

Odzysk włókien z WTBs oraz produkcja wartościowych chemicznie cieczy wpisuje się w zasady gospodarki o obiegu zamkniętym i cele UE dotyczące zrównoważonego zarządzania odpadami.

Wnioski:

Badania wykazały, że oksydacyjne upłynnianie jest solidną i wszechstronną technologią recyklingu odpadów bogatych w polimery. Skutecznie przewyższa ograniczenia konwencjonalnych metod mechanicznych, spalania i pirolizy, oferując jednocześnie korzyści w zakresie odzysku materiałów i waloryzacji chemicznej przy zachowaniu efektywności energetycznej. Optymalizacja procesu dostosowana do rodzaju odpadów jest kluczowa dla maksymalizacji wyników, jednak wszechstronność metody czyni ją obiecującym rozwiązaniem do zastosowań przemysłowych.

Przyszłe badania powinny koncentrować się na projektowaniu reaktorów do pracy ciągłej, skalowaniu procesu oraz przetwarzaniu produktów ciekłych w celu zwiększenia ich czystości i opłacalności ekonomicznej. Ogólnie rzecz biorąc, niniejsze badania stanowią kompleksową podstawę do rozwoju zaawansowanych strategii recyklingu chemicznego, wspierając transformację w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym, efektywnej w wykorzystaniu zasobów i przyjaznej dla środowiska.