

Mariola Jastrzębska¹, Wojciech Jurczak²

Recykling kompozytów z jednostek morskich

Wstęp

Kompozyty stanowią kombinację, co najmniej dwóch materiałów różniących się rodzajem lub składem chemicznym w skali makroskopowej. Pozwala to na uzyskanie właściwości, które nie mogą być uzyskane oddzielnie przez żaden z występujących składników. Bardzo popularne są kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami szklanymi lub węglowymi. Włókna spełniają podstawową rolę konstrukcyjną, a żywica polimerowa jest lepiszczem, wiążącym ze sobą elementarne włókna i chroniącym je przed czynnikami zewnętrznymi. Kompozyty mają bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe w porównaniu z innymi materiałami konstrukcyjnymi – szczególnie, gdy uwzględnia się ciężar właściwy porównywanych materiałów, stąd coraz większe nimi zainteresowanie.

W Europie w 2010 roku produkcja kompozytów wzmocnianych włóknem szklanym wynosiła 1,015 milionów ton, z tego 131 kton wyprodukowano w Europie Wschodniej³. Zaobserwowano wzrost produkcji o 25% w stosunku do roku 2009 (Tabela 1).

Tabela 1. Wielość produkcji kompozytów wzmocnianych włóknem szklanym w Europie w zależności od techniki / składników

	2010 [kilotony]	2010/09 [%]
SMC	198	23,8
BMC	69	23,2
Ręcznie otrzymane	160	30,1
Natryskowo otrzymane	92	24,3
RTM	113	20,2
Formowane arkusze	72	28,6
prasowane	47	20,5
Uzwojenia	82	18,8
Odlewanie odśrodkowe	66	20,0
Termoplasty (długie włókna oraz mata szklana)	100	33,3
Inne	16	14,3
Suma	1015	24,5

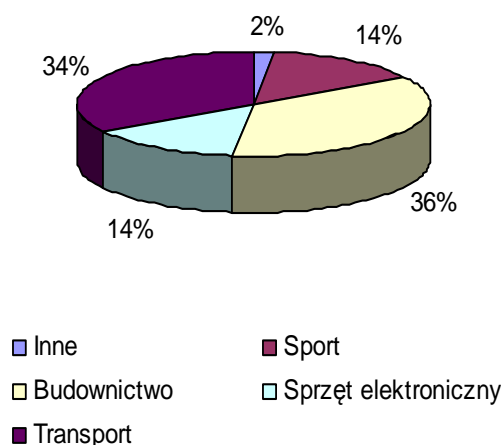
Źródło: Witten E., *Composites Market*, AVK, September 2010

¹ dr inż. Mariola Jastrzębska, Akademia Morska w Gdyni.

² dr inż. Wojciech Jurczak, Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni, Wydział Mechaniczno-Elektryczny.

³ Witten E., *Composites Market*, AVK, September 2010.

W Polsce jest około 500 przedsiębiorstw produkujących kompozyty, zatrudniających 8300 pracowników⁴. Kompozyty, ze względu na swoje unikalne właściwości znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki (Rys.1), również w przemyśle morskim.



Rys 1. Produkcja kompozytów wzmocnianych włóknami szklanymi w zależności od przeznaczenia w 2010 roku.

Źródło: Witten E., *Composites Market*, AVK, September 2010

Kompozyty w przemyśle morskim

Przed kryzysem w latach 2006-2007 rynek morski potrzebował kompozytów nawet 600 tys. ton, co stanowiło 10% całego rynku kompozytów. W związku z recesją w 2007 roku w USA oraz w 2008 w pozostałej części świata, zapotrzebowanie na kompozyty w przemyśle morskim spadło o 50%. Mniejsze było zapotrzebowanie na dobra luksusowe, co wiązało się z mniejszą produkcją łodzi z kompozytów i spadkiem zatrudnienia w przedsiębiorstwach w Polsce (np. redukcją zatrudnienia w pomorskiej firmie Galeon w 2009 roku). Obecnie rynek morski zużywa około 350 tys. ton kompozytów na świecie a 95% łodzi jest budowana z kompozytów wzmocnianych włóknem i zużywa ich 115 kton na rok do produkcji małych łodzi poniżej 25 m długości, co stanowi 7% całkowitego rynku kompozytów. Polska ma znaczący wkład w produk-

⁴ European Composites Industry Association, *Industry Position on the impact of potential anti-dumping measures on glass fibre products originating in China*, Documents, 2010.

cję jednostek pływających z kompozytów, eksportowała w 2009 roku 10101 sztuk jachtów i łodzi za kwotę 411 tys. złotych⁵, w czasie produkcji których powstają odpady poprodukcyjne. Natomiast mimo, że dziś pływa po morzu pod polską banderą tylko około 150 jachtów wyprodukowanych z kompozytów, natomiast po polskim śródlądziu ponad 60 tys. jachtów (według szacunku PRS), to z czasem będą one też stanowiły odpady do zagospodarowania. W latach 1982-1990 dla potrzeb Marynarki Wojennej w Polsce wykonano 17 trałowców, przeznaczonych do poszukiwania i niszczenia min, o kadłubach o masie 203 t, wykonanych z materiałów kompozytowych.

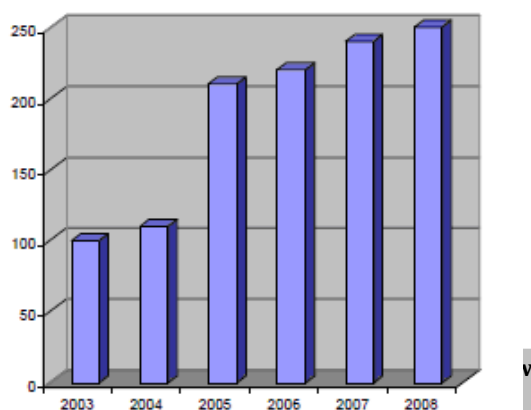
Masowa produkcja i popularność wyrobów z kompozytów wzmocnionych włóknami generuje problem ich odpadów. Najczęściej trafiają one na składowiska. W 2015 spodziewana jest ilość 304 tys. ton odpadów kompozytów wzmocnianych włóknami (Tabela 2)⁶. Wzrasta też koszt zagospodarowania tych odpadów (Rys.2).

Tabela 2. Wielkość odpadów kompozytów wzmocnianych włóknem w konkretnych latach na świecie

w 1000 MT	2000	2005	2010	2015
Poużytkowe odpady	111	170	212	251
Poprodukcyjne odpady	46	47	50	53
Suma	156	216	262	304

Źródło: www.nordic-composite.com/admin/common/getimg.asp?FileID=1131

Koszt [€/MT]



Źródło: www.nordic-composite.com/admin/common/getimg.asp?FileID=1131

więc jak najszybciej znaleźć najbardziej optymalną metodę zagospodarowania tych odpadów.

Recykling kompozytów

Obecnie odpady kompozytów trafiają na składowiska lub są spalane w komunalnych spalarniach. Spodziewany jest wzrost kosztów składowania i spalania odpadów kompozytów w nadchodzących latach. W przyszłości zostaną wprowadzone też zaostrzone wymagania i przedsiębiorstwa produkujące kompozyty powinny znaleźć inne metody zagospodarowania odpadów kompozytów. Istnieje kilka sposobów zagospodarowania tych odpadów, można poddać je materiałowemu lub chemicznemu recyklingowi albo odzyskowi energii. Składowiska są najtańszą metodą pozbywania się odpadów kompozytów, ale jest to ostateczność według Ramowej Dyrektywy o odpadach 2008/98/EC. Już zabronione jest składowanie odpadów kompozytów w Niemczech i prawdopodobnie inne kraje europejskie też podążą tą drogą. Spalanie jest inną popularną metodą (tylko nie w Polsce), a w związku z tym, że typowe wzmocnione poliestrowe czy epoksydowe kompozyty zawierają około 50-60% włókien szklanych. Jeżeli takie materiały są spalane w typowych spalarniach odpadów komunalnych to szkło trafia do żużlu, który zawiera metale ciężkie i musi być składowany na bezpiecznych powierzchniach, aby nie zanieczyścić środowiska. Aby uniknąć takiego marnotrawstwa odpady z kompozytów powinny być poddane chemicznemu recyklingowi poprzez solwolizę, co pozwala zmniejszyć jedynie 50% wytrzymałości włókien szklanych i zastosować je, jako nowy surowiec. Jednakże spalanie nie zawsze jest możliwe, limituje go wartość opała odpadów.

W Danii w 2006 roku wybudowano fabrykę o wydajności 5000 ton/rok opartą na technologii ReFiber (Rys. 3)⁸, która polega na następujących procesach:

- cięcie odpadów kompozytów do rozmiarów zasobnika (max. 25*25 cm) za pomocą hydraulicznych nożyc,
- rozdrobnione odpady są w sposób ciągły podawane do beztlenowego obrotowego pieca o temperaturze 500°C, gdzie ulegają pirolizie na syntetyczny gaz
- gaz jest używany do ogrzewania obrotowego pieca
- w drugim obrotowym piecu włókna szklane są oczyszczane w obecności tlenu
- metal jest usuwany za pomocą magnesów

⁵

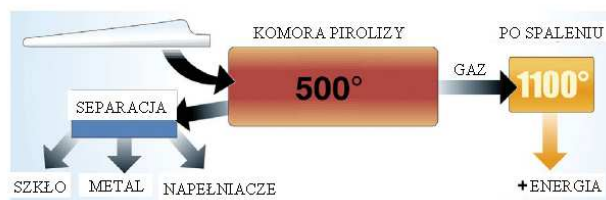
http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbr/gus/PUBL_chu_obroty_towarowe_handlu_zagranicznego_ex_01-12-2009.xls

⁶ www.nordic-composite.com/admin/common/getimg.asp?FileID=1131.

⁷ Biuletyn Informacji Publicznej Raport województwa pomorskiego, Wytwarzanie odpadów, 2009.

⁸ Larsen K. *Recycling wind*, "Reinforced Plastics", 2009, 53,1, 20-23,25.

- pyły są usuwane w czasie czyszczenia włókien szklanych
- włókna szklane są mieszane z małą ilością włókien polipropylenowych i przepuszczane przez piec, w którym włókna polipropylenowa są topione na włóknach szklanych tworząc trwałą izolację.



Rys.3. Schemat ReFiber's technologii

Źródło: Larsen K. *Recycling wind, Reinforced Plastics*, 2009, 53,1, 20-23,25

Końcowy produkt otrzymany w pirolizie ReFibre's jest głównie termo-odpornym materiałem (Fot.1). Włókna mogą być użyte, jako wzmocnienie w klejach, farbach, termoplastach, asfalcie, betonie oraz jako nowe materiały z włókien szklanych. Energia otrzymana z tego procesu może być użyta do ogrzewania pieców. Otrzymane włókna szklane nie mogą być ponownie użyte do otrzymywania łopat do elektrowni wiatrowych ze względu na ich niską wytrzymałość. Inaczej jest dla włókien węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy kompozytów epoksydowych. Moduł Younga dla włókien węglowych zmniejsza się tylko o 5%.



Fot. 1. Łopata wiatrowej turbiny przed i po pirolizie

Źródło: Larsen K. *Recycling wind, Reinforced Plastics*, 2009, 53,1, 20-23,2

Włókna szklane po pirolizie w ostateczności mogą służyć, jako izolacyjne materiały w budownictwie (Fot.2). W tej technologii wymagana jest ciągła dostawa odpadów i przy wydajności 5000 tonowej

na rok w duńskiej fabryce to około 4000 ton odpadów pochodzi z duńskiego przemysłu, 500 ton z zużytych łopatek turbin wiatrowych oraz 500 ton z innych odpadów włókien szklanych. Istnieje jednak ryzyko braku odpadów i mniejszej opłacalności procesu. Przewodniczący Europejskiego Towarzystwa Recyklingu Kompozytów, twierdzi, że brakuje odpadów w stosunku do zdolności ich zagospodarowania. Należy pamiętać, że za 15 lat znacznie zwiększy się rynek zużytych łopat turbin wiatrowych, dlatego tak ważne jest rozwijanie technologii recyklingu kompozytów.



Fot.2. Materiał izolacyjny otrzymany z recyklingu kompozytów

Źródło: <http://www.refiber.com/technology.html>

W celu zmniejszenia uciążliwości odpadów kompozytów na środowisko dąży się do ich jak największego wtórnego wykorzystania, dlatego wiele prac badawczych dotyczy mechanicznego recyklingu tych odpadów^{9 10}. Rozdrobnione odpady mogą być mieszane z innymi włóknami, żywicą i użyte do produkcji innych produktów np. jako wypełniacze w tłoczywach SMC i BMC, w asfalcie lub w betonie. Zorganizowanie jednak zbiórki, transportu i przetwórstwa stanowi poważne wyzwanie. Mechaniczny recykling wydaje się efektywny, zastępuje do 15% nowych materiałów. Techniczne rozwiązania recyklingu SMC i BMC opracowano w Niemczech i Francji. W latach 1999-2004 działała instalacja niemieckiej firmy ERCOM Composites Recycling GmbH, przetwarzająca odpady z tłoczyw poliestrowych i proponowała dodawanie ich w ilości 20% wag. do nowych tłoczyw. Duże zużycie energii w procesie mielenia odpadów oraz brak rynków

⁹ Conroy A., Halliwell S., Reynolds T., *Composite recycling in the construction industry*, "Composites Part A", 2006, 37, 8, 1216-1222.

¹⁰ Asokan P., Osmani M., Price A.D.F., *Assessing the recycling potential of glass fibre reinforced plastic waste in concrete and cement composites*, "Journal of Cleaner Production", 2009, 17, 821- 829.

zbytu recyklatów zmniejszało opłacalność technologii.

Inną metodą zagospodarowania odpadów kompozytów jest zastosowanie ich w cementowniach¹¹. W tym procesie około 2/3 odpadów stanowi materiał do produkcji cementu, natomiast około 1/3 odpadów, część organiczna, służy do wytworzenia energii. To jest stosunkowo prosta i tania metoda, z 100% odzyskiem (bez popiołów), ale odpady muszą być rozdrobnione do małych rozmiarów oraz wolne od chloru w celu uniknięcia korozji pieca. Proces ten jest zgodny z definicją o odzysku, zawartą w art. 3(15) Dyrektywy 2008/98/EC, którego głównym zadaniem jest, to, aby odpady służyły użytecznemu zastosowaniu, poprzez zastąpienie innych materiałów, które w przeciwnym wypadku zostałyby użyte do spełnienia danej funkcji. Użycie odpadów kompozytów, jako alternatywny materiał w przemyśle cementowym, obniży globalną emisję CO₂ i nie wpłynie negatywnie na emisję procesu produkcji ani jakość środowiska, czy techniczne właściwości końcowego produktu. Od 2009 roku Zajons Zerkleinergungs GmbH we współpracy z Holcim AG (Niemcy) opracowywali recykling materiałowy i termiczny kompozytów wzmocnianych włóknami⁹. W Melbeck (Niemcy) w 2010 roku powstała pierwsza fabryka recyklingu kompozytów wzmocnianych włóknem ze 100% odzyskiem, o wydajności 60 tys. ton. W tej fabryce odpady poprodukcyjne kompozytów rozdrabniane są na małe części, poniżej 60 mm, a następnie trafiają do cementowni Holcim's Lagerdorf, gdzie stanowią alternatywę dla paliwa i surowców do produkcji cementu. W ten sposób obniżone jest zużycie paliwa oraz surowców do produkcji cementu. Odpady są mieszane z kredą w procesie wypalania w ilości 1-11 ton/h ze średnią wartością opałową wynoszącą 15MJ/kg. Ten proces nie wytwarza pyłów (popiołów, żużli), co redukuje emisję CO₂. CompoCycle jest dobrowolnym znakiem dla firmy, które chcą zagospodarować swoje odpady zgodnie z licencją Zajons. Koszt wynosi 114 Euro za tonę odpadów bez kosztów transportu odpadów do fabryki Zajons⁹.

Metody chemicznego recyklingu wymagają ciągłej dostawy odpadów kompozytów i dużych nakładów finansowych.

Wnioski

Mimo, że istnieją technologie zagospodarowania odpadów kompozytów wzmocnianych włóknami, to w Polsce żadna nie znalazła praktycznego

zastosowania. Znalezienie równowagi pomiędzy wymaganiami rynku, przestrzeganiem środowiskowych regulacji, obniżaniem kosztów stanowi wyzwanie dla polskiego przemysłu.

Europejski Parlament wprowadza wiele regulacji chroniących środowisko naturalne w najlepszej intencji, ale potem następuje nadmierne obciążenie biurokracją przedsiębiorstw, szczególnie małych, zamiast lepszej ochrony środowiska. Nakładanie coraz to nowych ograniczeń i obowiązków na producentów nie sprzyja wprowadzaniu nowych technologii w dziedzinie zagospodarowania odpadów. Politycy nie ufają uczestnikom rynku kompozytów i prowadzą działalność anty-przemysłową. Decyzja o wprowadzaniu innowacji w dziedzinie zagospodarowania odpadów powinna wpływać od przedsiębiorstw a nie być polityczną decyzją. A równocześnie przedsiębiorstwa prowadzące recykling odpadów powinny być dofinansowywane, w związku z dodatkowymi kosztami na ochronę środowiska, wzrastającymi z wymaganiami stawianym przez ustawodawstwo. Oprócz możliwości wykorzystania odpadów kompozytów w przemyśle cementowym, recykling materiałowy nadal wydaje się interesującą metodą zagospodarowania tych odpadów, szczególnie tam gdzie powstaje niewielka ilość odpadów kompozytów. Pomimo tego, iż jakość materiału wtórnego jest nieco gorsza niż materiału pierwotnego, a operacje i procesy recyklingu wymagają nakładów finansowych, ten sposób zagospodarowania odpadów powinien być wykorzystywany wszędzie tam, gdzie jest to ekonomicznie i ekologicznie uzasadnione np. w małych zakładach produkujących kompozyty.

Streszczenie

Obecnie wzrasta udział kompozytów wzmocnianych włóknem na rynku materiałów, szczególnie w przemyśle morskim do produkcji łodzi, a w związku z tym powstają znaczne ilości odpadów kompozytów, zarówno poprodukcyjnych jak i poużytkowych. W Polsce odpady kompozytów trafiają na składowiska, co jest marnotrawstwem wartościowych materiałów. Znalezienie równowagi pomiędzy potrzebami rynku, coraz bardziej rygorystycznymi przepisami, dotyczącymi ochrony środowiska i obniżeniem kosztów staje się coraz większym wyzwaniem dla producentów kompozytów.

Abstract

Composites reinforced fiber are applied more extensively especially in marine industry, where they are used particularly in leisure boats so generated after-production and post-used waste of com-

¹¹ Jacob A., *Composites can be recycled*, "Reinforced Plastics", 2011, 55, 3, 45-46.

posites. In Poland the current disposal methods of composites waste are landfills, which is loss of valued materials. Finding the right balance between market demands, stricter environmental regulations and reducing costs has become a growing challenge for the composites industry.

Literatura

1. Witten E., *Composites Market*, AVK, September 2010.
2. European Composites Industry Association, *Industry Position on the impact of potential anti-dumping measures on glass fibre products originating in China*, Documents, 2010.
3. http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/PU_BL_chu_obroty_towarowe_handlu_zagranicznego_ex_01-12-2009.xls.
4. www.nordic-composite.com/admin/common/getimg.asp?FileID=1131.
5. Biuletyn Informacji Publicznej Raport województwa pomorskiego, Wytwarzanie odpadów, 2009.
6. Larsen K. *Recycling wind*, "Reinforced Plastics", 2009, 53,1, 20-23,25.
7. Conroy A., Halliwell S., Reynolds T., *Composite recycling in the construction industry*, "Composites Part A", 2006, 37, 8, 1216-1222.
8. Asokan P., Osmani M., Price A.D.F., *Assessing the recycling potential of glass fibre reinforced plastic waste in concrete and cement composites*, "Journal of Cleaner Production", 2009, 17, 821-829.
9. Jacob A., *Composites can be recycled*, "Reinforced Plastics", 2011, 55, 3, 45-46.