

RNDr. Ing. Josef Valeš, Jaroslav Kusý, Ing. Lukáš Anděl, Ing. Marcela Šafářová – Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most

## Odpadní plasty – zdroj uhlíkatých materiálů specifických vlastností

Přijato: 7. 8. 2007, recenzováno: 10. 9. 2007

### Odpadní plasty – zdroj uhlíkatých materiálů specifických vlastností

Obtížně recyklovatelnou skupinu tvoří odpadní plasty, syntetické látky, u kterých je doba přirozeného rozkladu odhadována na stovky let. Plasty jsou ve většině případů zdrojem uhlíku. Uhlík specifických vlastností je pevným produktem tepelného rozkladu odpadního PET. Uhlíkatý skelet je modifikován následnými tepelnými postupy do formy nauhličovadla ocelí nebo aktivován za vzniku tvrdých adsorbentů velmi specifických vlastností. Plyným produktem rozkladu je směs organických kyselin tereftalové a benzoové. Recyklační postup je možno označit za totální, dvou produktový s minimální produkcí vlastních odpadů. Obtížně odstranitelný odpad (nízká hmotnost, velký objem) je přepracován na průmyslově využitelné meziprodukty a uhlíkaté produkty specifických vlastností.

### Plastikmüll – Quelle von Kohlestoffmaterialien mit spezifischen Eigenschaften

Eine schwer verwertbare Gruppe bildet der Plastikmüll, d.h. synthetische Stoffe deren Zeit des natürlichen Zerfalles auf Hunderte Jahre geschätzt wird. Die Kunststoffe sind am meisten die Quelle des Kohlestoffes. Der Kohlestoff spezifischer Eigenschaften ist ein festes Produkt des Wärmezzerfalles des Plastikmülls. Das Kohlestoffskelett wird durch anschließende Wärmeverfahren in die Form des Einsatzhärter für Stahl modifiziert oder unter Entstehung harter Adsorbents sehr spezifischer Eigenschaften aktiviert. Ein Gasprodukt des Zerfalles ist eine Mischung organischer Säuren – Terephthalatsäure und Benzoesäure. Das Recycling kann als das Total- und Zweiproduktenverfahren gezeichnet werden, mit einer minimalen Produktion eigener Abfälle. Der schwer abbaubare Abfall (niedrige Masse, großes Volumen) wird auf industriell verwertbare Zwischenprodukte und Kohlenstoffprodukte spezifischer Eigenschaften überarbeitet.

### Waste Plastics – Source of Carbon Materials of Specific Features

Waste plastics, synthetic form a group recycled with difficulties for which the period of natural decomposition is estimated to hundreds of years. Plastics are, in most cases, the source of carbon. The carbon of specific features is a solid product of waste PET thermal decomposition. Carbonaceous skeleton is modified with consequent thermal procedures into a form of steel carburizer or activated generating hard adsorbents of very specific features. A mixture of organic terephthalic and benzenecarboxylic acids is a gaseous product of the decomposition. The recycling procedure can be denoted as a total, two-product process with minimum waste generation. Low-disposable waste (low weight, big volume) is recycled to industrially-usable intermediate products and carbonaceous products of specific features.

### 1.0 Úvod

Kvalitativně pestrou a obtížně recyklovatelnou skupinu odpadů představují plasty. V drtivé většině případů nejsou přírodními biologickými procesy rozložitelné. Předpokládaná délka rozkladu v přírodních podmínkách je odhadována v řádu stovek let. Nezanedbatelný podíl vznikajících plastových odpadů tvoří PET – polyethylentereftalát, uměle vytvořená látka vzniklá transesterifikací dimethyltereftalátu ethylenglykolem. Synteticky vytvořený materiál má řadu výborných vlastností, které předurčují jeho využití zejména v průmyslu obalové techniky a potravinářství. Minimální biologická degradace

plastových odpadů v přírodních podmínkách následně spouští řetězec činností spojených s jejich likvidací. Jsou hledány efektivní a schůdné postupy recyklace vedoucí k opětovné využitelnosti těchto materiálů. Průmyslové aplikace těchto postupů přispívají ve svém důsledku k šetrnému využívání primárních surovinových zdrojů, v tomto případě ropy, jejichž zásoby jsou konečné a čerpání časově omezené na desítky let.

Odpadní plasty jsou tvořeny třemi hlavními skupinami, podle způsobu jejich využití – jednodruhové např. PE (polyethylen), směsné o známém složení např. PET láhve s příměsí PE

víček a směsné náhodného složení. Zhruba polovinu odpadních plastových odpadů tvoří PET. Jde především o láhve a fólie. Ročně v ČR vzniká okolo 60 000 t odpadu PET, z čehož je cca 20 000 t recyklováno a recyklát je z velké části vyvážen, zejména do Asie. V závislosti na technicko-technologické úrovni a hloubce přepracování tvoří recyklát PET surovinu pro výrobu tkanin, nových obalů, fólií atp. Zbytek je spalován nebo ukládán na skládkách.

K výrobě plastů je používáno ropných derivátů a vzniklý odpad, který je bohatý na obsah uhlíku, představuje jeho nezanedbatelný sekundární zdroj. Výzkumné a vývojové práce ve VÚHU a.s. byly zaměřeny na získání uhlíku a jeho následné využití.

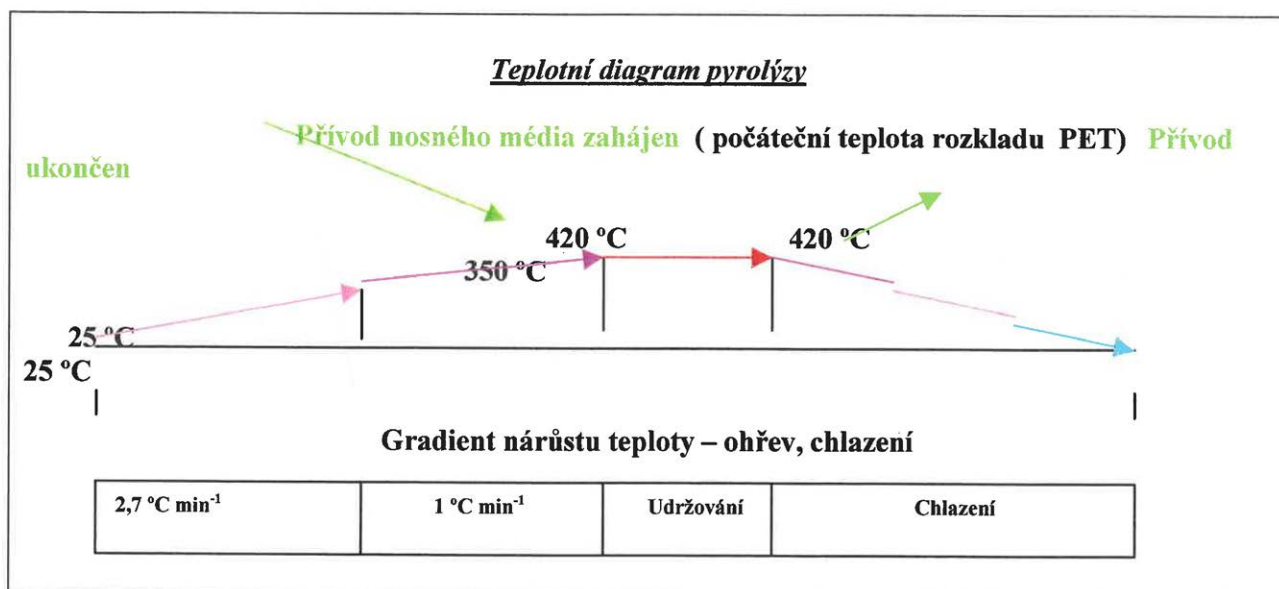
## 2.0 Vyspělé postupy recyklace odpadního PET

V posledních dvou letech byly vyvinuty dva odlišné postupy recyklace odpadního PET, u kterých probíhá technicko-technologické ověřování. První využívá k destrukci struktury molekul polyethylentereftalátu energie vysokofrekvenčního záření působícího ve vodném kyselém prostředí za vzniku suspenze technicky vysoce čisté kyseliny tereftalové. Postup je jednoduktoý a je chráněn patentem CZ 296343. Druhý postup recyklace odpadního PET je víceproduktový a je chráněn patentem CZ 296379. Jeho podstatou je tepelný rozklad odpadního PET v pyrolýzní

jednotce bez přístupu vzduchu za definovaných procesních podmínek. Polyethylentereftalátová vsázka se tepelně rozkládá za vzniku plyné směsi organických kyselin (SOK) tereftalové a benzoové. Pevným produktem tepelného rozkladu je uhlíkatý zbytek s obsahem uhlíku okolo 90 %.

## 3.0 Recyklace polyethylentereftalátu tepelným rozkladem - 1. stupeň pyrolýzy

Při zahřívání odpadního polyethylentereftalátu za nepřístupu vzduchu probíhá proces označovaný jako pyrolýza. V zahříváních materiálech dochází ke změnám, které nejsou v odborné literatuře příliš podrobně uváděny a popisovány. Při nižších teplotách, do cca 250 °C, dochází ke změnám fyzikálního charakteru (konzistence, objem). Ke změnám v chemickém složení, které jsou charakterizovány uvolňováním organických látek a jsou doprovázeny oxidačně – redukčními pochody, většinou dochází až při vyšších teplotách. Při teplotách okolo 350 °C již začínají probíhat pochody a reakce, které mají za následek změny původních vlastností materiálů. Polyethylentereftalátová vsázka je tepelně rozložena za vzniku plyné směsi kyseliny tereftalové a benzoové a uhlíkatého zbytku vyloučeného na dně retorty.



Netříděná vsázka odpadního polyethylentereftalátu je upravena v drtiči na velikost zrna 10 -30 mm a vložena do pyrolýzní pece (retorty). Pyrolýzní pec je vhodné konstrukce (šachtová, nebo rotační) s nepřímým

ohřevem a s možností tepelné regulace pro vytvoření homogenního tepelného pole v potřebných technologických mezích. Vsázka, uzavřená v pyrolýzní peci, je postupně zahřívána s vyšším gradientem nárůstu teploty až do doby

dosažení pracovní teploty 350 °C. Při dosažení pracovní teploty je snížen gradient nárůstu teploty na hodnotu okolo 1°C min<sup>-1</sup> a zahájen přívod vody - vodní páry, nebo jiného vhodného nosného plynu do prostoru pyrolýzní pece. Při dosažení pracovní teploty 420 °C je teplota v pyrolýzní peci udržována po dobu 60 min. Po této době je pyrolýzní proces ukončen a současně je ukončen přívod nosného média.

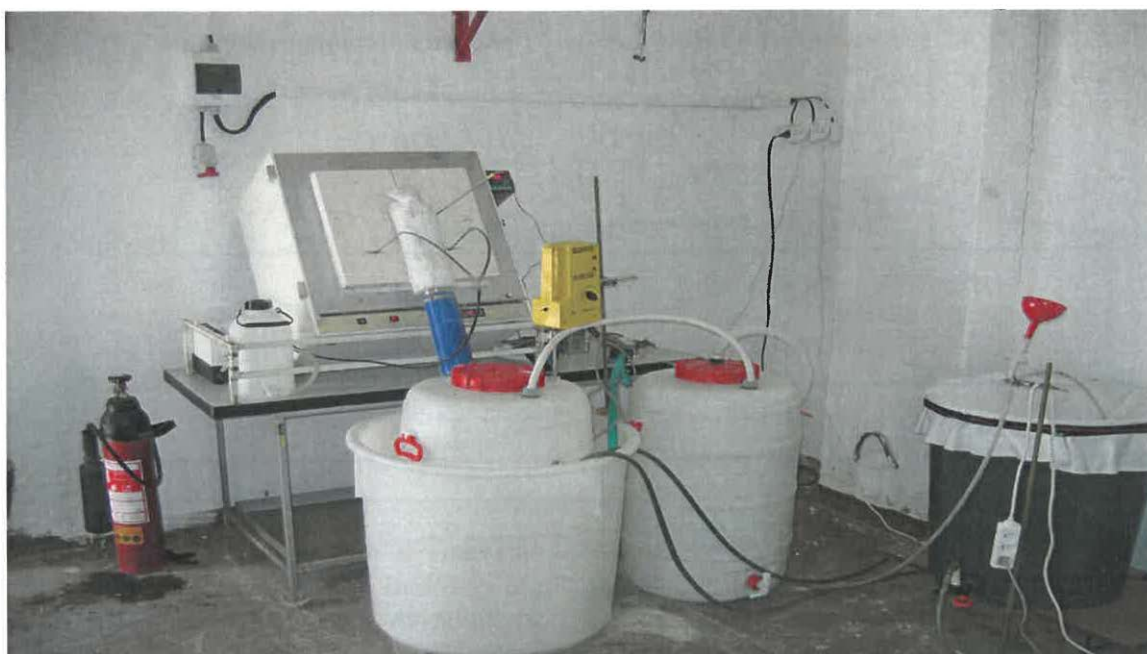
Experimentální zkoušky tepelného rozkladu PET byly zaměřeny především na zkoumání, ověřování a optimalizaci procesních podmínek probíhajících rozkladných procesů uvnitř retorty a jejich vzájemných vazeb. Dále na zpřesňování technicko-technologických informací nutných pro zjištění materiálových toků a bilancí, pro dimenzování a výběr vhodných strojně technologických zařízení.

Podstatou procesu tepelného rozkladu odpadního PET je destrukce vazeb strukturních řetězců polyethyltereftalátu dodávanou vnější tepelnou energií. Uvolněné molekuly kyseliny tereftalové sublimují a okolní teplotou retorty jsou udržovány v plynné fázi. Zásadním faktorem pro převod kyseliny tereftalové do plynné fáze je funkce teploty a nutnost jejího udržení ve velmi úzkých, přípustných mezích teplotního intervalu uvnitř retorty.

V závislosti na probíhající fázi tepelného režimu v pyrolýzní jednotce dochází při najíždění pece nejprve ke vzniku vodních par, které následně kondenzují ve vodní pračce. Rozhodujícím předpokladem pro max. výnosy poloproduktů tepelného rozkladu a

minimalizaci tvorby nežádoucího množství a kvalitativní skladby vznikající plynné fáze je udržení předepsaného úzkého optimálního teplotního intervalu uvnitř retorty. Nárůst teploty v retortě nad horní mez předepsaného teplotního intervalu vede k rozkladu již vzniklých produktů základní pyrolýzy, tj. kyseliny tereftalové a pevného uhlíkatého zbytku (snížují se jejich výtěžky na úkor ztrát v plynné fázi). Vznikající plynná směs obsahuje: vodík, dusík, metan, oxid uhelnatý a uhličitý, ethen, ethan a malé množství methanu. Parciální složení směsi plynů není v průběhu pyrolýzy konstantní, ale je funkcí teploty. S jejím nárůstem dochází k poklesu obsahu vodíku a dusíku. Naopak narůstá obsah oxidů uhelnatého a uhličitého. Parciální obsah metanu, ethenu a etanu zůstává zhruba stejný. Bylo ověřeno, že při pyrolýze PET **nevznikají žádné kapalné produkty rozkladu** což potvrdilo, že se v zásadě jedná o štěpné pochody.

Vznikající plyny směsi organických kyselin jsou z prostoru pyrolýzní jednotky transportovány přetlakem vodní páry výstupním potrubím do vodní pračky. Výstupní potrubí pro odvod plynných podílů z pyrolýzní jednotky musí být dostatečně dimenzované, co do průměru, vyhřívané, izolované a ne nadměrně dlouhé, aby nedocházelo v průběhu transportu k vykrystalizování směsi organických kyselin na chladnějších vnitřních stěnách. Krystalizace na vnitřních stěnách potrubí má za následek jeho zarůstání (zmenšování vnitřního průměru) a mohla by vést až k havarijnímu stavu (ucpání celého vnitřního profilu potrubí).



Obr. 1 - Poloprovozní jednotka tepelného rozkladu odpadního PET

Kal směsi organických kyselin je zbavován přebytečné prací vody za vzniku filtračního koláče, který je meziproduktem směsi organických kyselin. Ze směsi kyselin je provedena separace kyseliny benzoové a tereftalové na základě jejich rozdílné rozpustnosti ve vhodných organických rozpouštědlech a ve vodě. Jako organické rozpouštědlo je možno přednostně použít methanol, ethanol, případně nižší alifatické alkoholy, chloroform, benzen atp. Separace směsi organických kyselin byla provedena dekantací v methanolu. Do roztoku přechází kyselina benzoová, která je v něm rozpustná. Nerozpustný zbytek tvoří kyselina tereftalová, která je po oddělení filtrací rozpouštěna ve vodném roztoku amoniaku za přídavku aktivního uhlí k odstranění nečistot. Z roztoku je následně vysrážena kyselinou chlorovodíkovou. Vzniklá suspenze kyseliny tereftalové je filtrována a filtrační koláč pak promýván vodou k odstranění zbytků solí a rozpouštědla a v konečné fázi je promývání methanolem. Po promytí je filtrační koláč sušen při teplotě 40°C. Získaná kyselina tereftalová je bílá krystalická látka. Identifikace pomocí infračervené spektrometrie jednoznačně potvrzuje kyselinu tereftalovou vysoké čistoty. Výtěžnost kyseliny tereftalové ze směsi organických kyselin dosahuje cca 79 % hm.

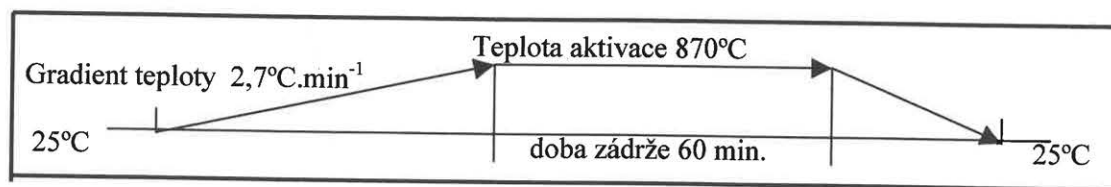
Dalším produktem separace ze směsi organických kyselin je kyselina benzoová, jejíž výtěžnost je cca 11 % hm., vztaženo na vsázku. Identifikace pomocí infračervené spektrometrie potvrzuje směs kyseliny benzoové a dalších příměsí. Tento produkt je nutné přecistit vhodnou metodou.

#### 4.0 Pevný uhlíkatý zbytek

Pevným produktem rozkladu je uhlíkatý skelet s obsahem C v rozmezí 90 - 94 % hm., ledvinovitého tvaru, silně porézní, černé barvy, nízké měrné hmotnosti, pevný, ale křehký, na lomu kovově lesklý. Výzkum uhlíku probíhal v modifikovaných pyrolyzních postupech a rozmezí teplot 550 - 900 °C. Byly hledány vztahy a závislosti vedoucí ke zvýšení měrného povrchu a objemu pórů při použití různých aktivačních činidel, rozdílné doby aktivace a zrnitostního složení vsázky. Testování umožnilo definovat závislosti velikosti specifického povrchu, objemu pórů a ztrátu hmotnosti aktivátu na celkové době aktivace. Modifikované postupy přepracování pevného uhlíku z rozkladu PET umožňují připravit sorbenty s měrným povrchem okolo 1350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a objemem pórů vyšším než 0,65 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> a nauhličovadla ocelí s nízkým obsahem prchavé hořlaviny V<sup>daf</sup>, dusíku N a síry S při obsahu C<sup>d</sup> okolo 95 %, která vykazují výrazně příznivější hodnoty stupně nauhličení  $\alpha_c$  a využití uhlíku  $\epsilon_c$  než standardně průmyslově používaná nauhličovadla.

#### 4.1 Nauhličovadlo ocelí

Uhlíkatý skelet vzniklý tepelným rozkladem PET v 1. stupni pyrolyzy do teploty 550 °C s upravenou zrnitostní skladbou je v retortě zahříván na teplotu 870 °C při současně aktivaci vodní parou. Okrajové podmínky aktivace, teplotní gradient dosažení pracovní teploty, doba zadržetí na pracovní teplotě odpovídají následnému pracovnímu schématu pyrolyzy.



Takto připravený produkt byl laboratorně testován pro nauhličení ocelí na VŠB-TU Ostrava, Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství. Výsledky jsou uvedeny v tab.1.

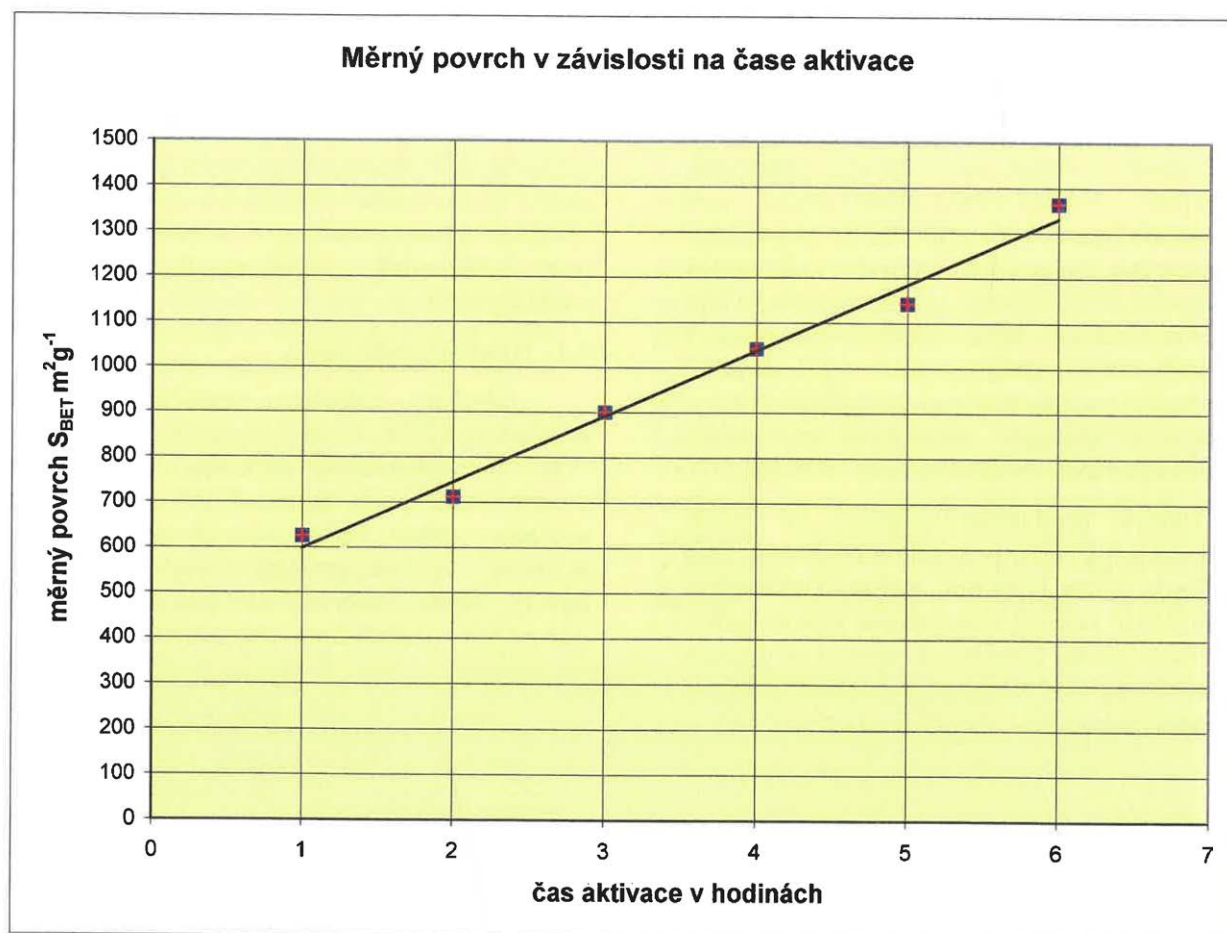
Tab. 1 – Základní kvalitativní parametry – výchozí surovina, produkt

| Parametr (%)                      | Výchozí surovina | Nauhličovadlo (%) | Parametr (%)                  | Výchozí surovina | Nauhličovadlo (%) |
|-----------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| Obsah C <sup>d</sup>              | 93,59            | 95,85             | Obsah A <sup>d</sup>          | 1,53             | 3,6               |
| Obsah H <sub>t</sub> <sup>d</sup> | 3,27             | 0,35              | Obsah V <sup>daf</sup>        | 8,69             | 1,6               |
| Obsah S <sub>t</sub> <sup>d</sup> | 0,24             | 0,10              | Stupeň nauhličení $\alpha_c$  | -                | 1100              |
| Obsah N <sub>t</sub> <sup>d</sup> | 0,01             | 0,12              | Stupeň využití C $\epsilon_c$ | -                | 91,81             |

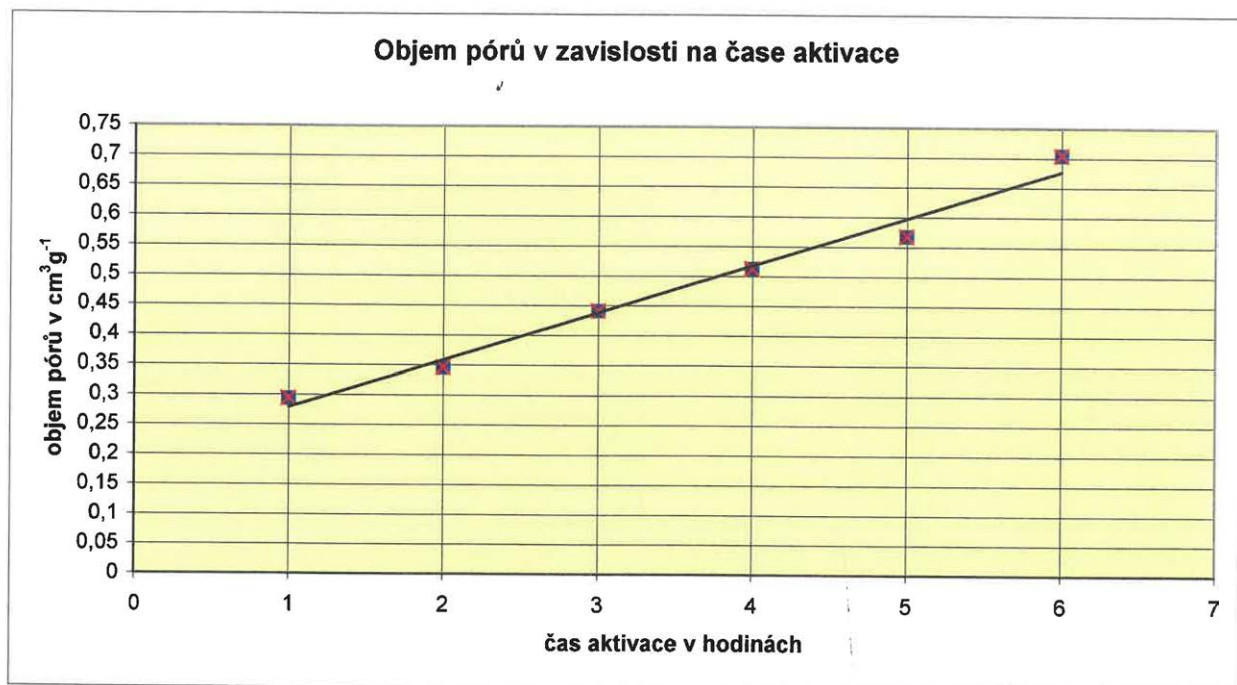
Postup přípravy uhlíkatého skeletu ze znečištěného odpadního PET je chráněn užitným vzorem UVz 16171 – Nauhličovadlo pro použití při výrobě oceli. Nauhličovadlo naplňuje obecné požadavky ocelářského průmyslu na snižování obsahu  $N_t^d$ ,  $V_{daf}$  a  $S_t^d$ . Hodnota stupně nauhličení  $\alpha_c$  charakterizující přechod uhlíku do taveniny dosahuje příznivě vysoké hodnoty 1100 a stupeň využití uhlíku  $\varepsilon_c$  se blíží 92 %.

#### 4.2 Aktivace uhlíkatého skeletu, příprava sorbentů

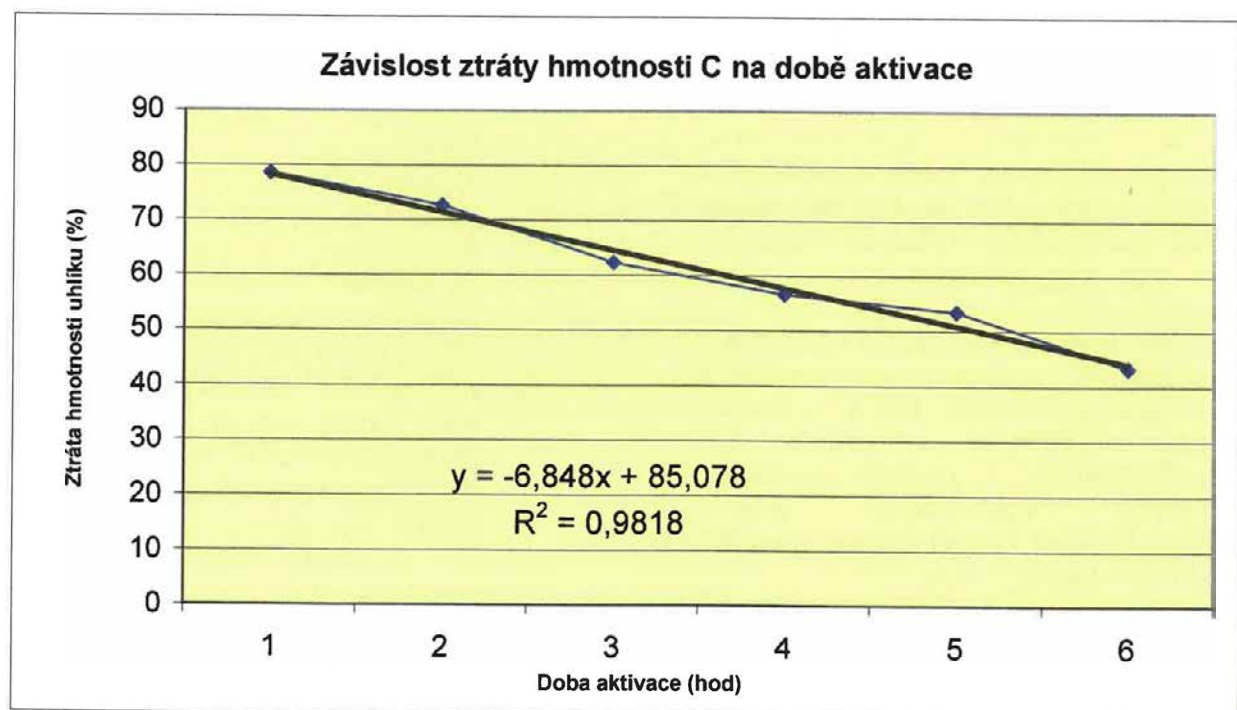
Výzkum uhlíkatého skeletu byl zaměřen na studium vztahů a pochodů aktivace vedoucích ke zvýšení měrného povrchu a objemu mikropórů pyrolyzátu. Schéma procesů a okrajové podmínky byly shodné jako v případě přípravy nauhličovadla. Testována byla aktivační média – vodní pára, dusík při různých průtocích, vliv doby aktivace a zrnitostního složení na velikost měrného povrchu, objem pórů a ztráty uhlíku při aktivaci. Stanovené závislosti zobrazují grafy 1, 2, 3. Kontrolní měření bylo provedeno na VŠCHT Praha.



Graf 1 - Závislost specifického povrchu  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na době aktivace



Graf 2 - Závislost změny objemu pórů na době aktivace



Graf 3 - Závislost ztráty hmotnosti uhlíkatého skeletu na době aktivace

Základní kvalitativní parametry uhlíkatého skeletu připravené pyrolýzou PET a následnou aktivací vodní párou jsou

uvedeny v tab. 2. Tab. 3 uvádí obsahy vybraných stopových prvků uhlíkatého skeletu.

Tab. 2- Kvalitativní parametry uhlíkatého skeletu s dobou aktivace 3 hod.

| Parametr (%)   | Uhlíkatý skelet | Parametr (%)                                               | Uhlíkatý skelet |
|----------------|-----------------|------------------------------------------------------------|-----------------|
| W <sup>a</sup> | 0,47            | N <sup>d</sup>                                             | 0,04            |
| A <sup>d</sup> | 2,60            | O <sup>d</sup>                                             | 0,54            |
| S <sup>t</sup> | 0,10            | V <sup>daf</sup>                                           | 1,25            |
| C <sup>d</sup> | 96,50           | Povrch S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | 804             |
| H <sup>d</sup> | 0,22            | Objem pórů (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )             | 0,441           |

Tab. 3 – Obsahy stopových prvků uhlíkatého skeletu aktivovaného vodní parou

| Parametr (mg.kg <sup>-1</sup> ) | Uhlíkatý skelet | Parametr (mg.kg <sup>-1</sup> ) | Uhlíkatý skelet |
|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
| As                              | <0,003          | Cu                              | 14,2±2,9        |
| Pb                              | 0,69±0,14       | Ni                              | 115±21          |
| Cd                              | <0,1            | Hg                              | 0,006±0,001     |
| Cr                              | 700±78          | Se                              | 0,153±0,0018    |
| Fe                              | 3900            | V                               | 3,30±0,41       |

Symbole a zkratky: horní index : a - analytický, d - sušina, r - původní stav, daf - hořlavina

spodní index : i - výhřevnost, s - spalné teplo, t - celkový obsah,

V - prchavá hořlavina, S<sub>BET</sub> - specifický povrch, W - voda, A - popel

Postupy zušlechťování uhlíkatého skeletu připraveného tepelným rozkladem odpadního PET jsou chráněny přihláškou užitého vzoru „Sorbent typu aktivního uhlíku“ č. PUvz-2005-17293 u ÚPV Praha.

## 5.0 Závěr

Cílem prací bylo ověřit přípravu uhlíkatého skeletu z odpadního polyethylentereftalátu (PET), stanovit jeho kvalitativní a kvantitativní charakteristiky a posoudit možnosti využití v průmyslové praxi. Experimentálně získaná data lze shrnout do následujících závěrů:

- Optimální teplotní interval tepelného rozkladu odpadního znečištěného PET je 400-420°C, neboť zajišťuje maximální výtěžnosti organických kyselin a uhlíkatého zbytku při minimálním vzniku hořlavých plynných produktů. Vhodným transportním médiem směsi par organických kyselin z prostoru retorty je vodní pára.
- Kvalitu uhlíkatého skeletu lze významně ovlivnit aktivací vodní parou při optimální teplotě 870°C.

Dochází k významnému zvýšení specifického povrchu pyrolyzátu a modifikaci pórovité struktury. Vzniklý produkt má vynikající sorpční vlastnosti a odpovídající čistotu.

- Produkt má kvalitativní parametry na stejné úrovni jakou mají produkty zahraničních dodavatelů pro oblast adsorbentů laboratorní techniky a příslušenství.
- Produkt je jednoznačně použitelný pro nauhličování oceli.
- Meziprodukt směsi organických kyselin po přečištění poskytuje čistou kyselinu tereftalovou použitelnou pro syntézu nového PET a podíl kyseliny benzoové.
- Při tepelném rozkladu odpadního PET nyní odpadá nutnost vsázku barevně třídit, odstraňovat PE víčka a etikety ani odmašťovat a prát ve vodní lázni.
- Způsob tepelného rozkladu odpadního PET je možno považovat za totální recyklační technologii s víceproduktovým výstupem a minimalizací odpadu.

Práce je dílčím výstupem řešení výzkumného záměru MSM 4456918101“ Výzkum fyzikálně chemických vlastností hmot dotčených těžbou a užitím uhlí a jejich vlivů na životní prostředí v regionu severozápadních Čech“ a vznikla za finanční podpory MŠMT ČR.