

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

Získávání kyseliny tereftalové vysokofrekvenčním rozkladem odpadního polyethyltereftalátu

Přijato: 10. 2. 2009, recenzováno: 4. 3. 2009

Ověření čtvrt provozního vsádkového způsobu beztlakového, vysokofrekvenčního rozkladu odpadního polyethyltereftalátu (PET) za vzniku kyseliny tereftalové (TPA) a definování optimalizovaných podmínek rozkladného technologického postupu.

The extraction of terephthalic acid with high-frequency decomposition of waste polyethylterephthalate
Validation of the quarter operation using the waste polyethylterephthalate (PET) batch method of non-pressure high-frequency decomposition which generates terephthalate acid (TPA) and defining optimum conditions for the technological process.

Gewinnung der Terephthalsäure mithilfe der hochfrequenzmäßigen Zerlegung des Abfallpolyethylterephthalates

Überprüfung der viertelbetriebsmäßigen Beschickungsart der drucklosen Hochfrequenzzerlegung des Abfallterephthalates (PET), wobei Terephthalsäure (TPA) entsteht, und Definierung der optimierten Bedingungen des zersetzenden Technologieprozesses.

Klíčová slova: vysokofrekvenční beztlakový rozklad odpadního PET, technicko-technologické podmínky VF rozkladu: geometrie uspořádání, rozkladná nádoba, zrnitostní skladba zatěžkávadla, přípustné zahuštění suspenze, koncentrace kyseliny dusičné

Úvod

V roce 2004 byla výsledkem řešení Výzkumného záměru č. 4456918101 přihláška vynálezu "Způsob fyzikálně-chemické recyklace odpadního polyethyltereftalátu". V 01/2006 byl Úřadem průmyslového vlastnictví ČR tomuto technickému řešení udělen patent č. 296343. Následně byla navržena a sestavena čtvrt provozní stacionární aparatura vysokofrekvenčního (VF) rozkladu s instalovaným elektrickým výkonem 2000 W. Cílem dalšího řešení bylo ověření navrženého VF způsobu beztlakového rozkladu odpadního PET, definování optimálních technicko-technologických podmínek rozkladu, určení výtěžností rozkladného procesu, stanovení technických podkladů a veličin pro orientační ekonomické posouzení. Technologický postup VF rozkladu PET představuje perspektivní způsob materiálové, chemické recyklace odpadního PET, který v současnosti představuje největší podíl plastů v komunálním odpadu.

Experimentální zařízení vysokofrekvenčního rozkladu

Pro určení základních a optimalizovaných procesních podmínek rozkladu odpadního polyethyltereftalátu (PET) bylo použito vysokofrekvenčního rozkladného reaktoru typu MWG2k-07, postaveného specializovaným výrobcem podle požadavku VÚHU a.s. Most. Reaktor je kubického tvaru o velikosti hrany $a = 0,4$ m, v nerezovém provedení. Zdrojem vysokofrekvenční energie jsou dva magnetrony emitující vysokofrekvenční vlnění o výkonu 2×850 W, které je do pracovního prostoru reaktoru vedeno dvěma nerezovými vlnovody situovanými proti sobě. Vlnovody jsou na vstupu do reaktoru opatřeny clonami proti zpětnému úniku VF záření z prostoru reaktoru. VF vlnění, produkované magnetrony a vedené vlnovody dopadá na rozkladnou skleněnou nádobu z obou stran současně. Experimenty rozkladu odpadního PET na tomto zařízení bylo možné provádět pouze vsádkovým způsobem. Na obr. č.1 je celkový pohled na VF experimentální zařízení.

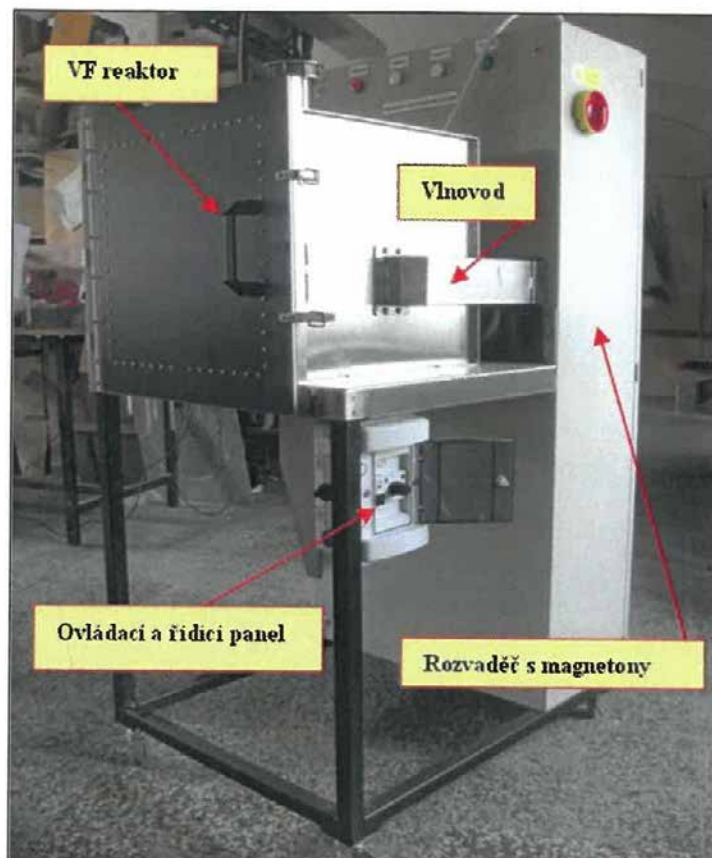
Základní technická data experimentálního rozkladného zařízení:

- napájení
230V/ 50Hz
- příkon
2,8 kW
- ovládací napětí
24 V AC
- mikrovlnný výkon
1700 W
- kmitočet
2,45 GHz
- napětí anod magnetonů
4 kV
- rozsah pracovních teplot
0 až +40°C

Geometrie uspořádání uvnitř reaktoru

Stanovení podmínek pro optimální průběh VF rozkladu PET bylo citlivé na geometrické umís-

tění rozkladné nádoby uvnitř reaktorové skříně ve vztahu k umístění energetických vlnovodů. Osa vlnovodů zaústěných do boků reaktoru leží cca 150 mm nade dnem rozkladné skříně. Vlnovody emitují energii VF záření proti sobě tak, že dopadá na rozkladnou nádobu z obou stran současně. Tvar a velikost rozkladné nádoby musí umožňovat eliminaci objemových změn suspenze, ke kterým během rozkladu dochází. Rozkladná nádoba byla válcového tvaru a měla poměr průměru válcové části k výšce válcové části 1 : 3. Po řadě ověřovacích rozkladných testů byla geometrie VF rozkladu upravena tak, aby dno rozkladné nádoby leželo ve výšce cca 110 mm nade dnem reaktorové skříně, tzn. v úrovni spodní hrany vnitřního vyústění vlnovodů do reaktorové skříně. Geometrie optimálního uspořádání VF rozkladu PET pro danou konstrukci experimentálního rozkladného zařízení je patrná z obr. č. 2.



Obr. č. 1 – Celkový pohled na VF rozkladný reaktor

Základní technicko – technologické podmínky VF rozkladu PET

Na podkladech prvotního ověřování funkčnosti postupu rozkladu odpadního PET pomocí VF energie byly stanoveny základní technicko – technologické podmínky rozkladu:

- Rozklad odpadního PET vyvolaný dopadem VF energie probíhá v kapalně suspenzi drceného nebo mletého odpadního PET v koncentrované kyselině dusičné HNO_3 tj. 68 % (14 M).
- Rozkladná nádoba musí mít dostatečný volný prostor nad hladinou rozkládané suspenze, aby mohly být eliminovány změny objemu suspenze vyvolané rozkladem za varu a byl zajištěn odvod vznikajících plyných
- zplodin oxidů dusíku mimo rozkladnou nádobu.
- Plyné dusíkaté zplodiny rozkladu jsou z rozkladné nádoby vedeny přes vodní chladič do tří sériově zapojených promývaček naplněných 10 % roztokem NaOH, kde dochází k jejich částečnému zachytu.
- Geometrie uspořádání VF rozkladu odpovídá dané rozkladné aparatuře, je středová.
- Výkonové parametry magnetronů jsou stavitelné po 200 W do konečného maxima el. výkonu 2 000 W, tomu odpovídá vysokofrekvenční výkon 1 700 W s nastavitelným časovým spínačem přívodu VF energie.



Obr. č. 2 – Geometrie optimálního uspořádání VF rozkladu PET pro danou konstrukci experimentálního zařízení

Odpadní polyetylentereftalát (PET)

Pro testování a optimalizaci podmínek VF rozkladu PET byly připraveny vzorky z použitých, odpadních PET materiálů v několika zrnitostních třídách a odlišné materiálové skladbě. První

skupinu tvořil barevný PET z netříděných, nemytých obalů sypkých materiálů či kapalin. Vzorek obsahoval materiál PE uzávěrů, potištěných papírových či PE etiket, včetně zbytků lepidel. Druhou skupinu tvořil odpadní PET neznečištěný, bezbarvý nebo mléčný,

z použitých obalů průmyslových či potravinářských výrobků (žárovky, lodičky na ovoce či zeleninu atp.). Vzorke vsázkového PET byly upraveny drcením v nožových drtičích v jednom nebo více stupních s následným mletím v nožových mlýnech za sucha na požadované zrnitostní třídy. Pro testování bylo připraveno pět zrnitostních tříd ve dvou kvalitativních mate-

riálových druzích vzorků s rozsahem zrnitosti od 0,3 mm do 30 mm, jak ukazuje tabulka č. 1. Odpadní PET je po mechanické stránce surovinou vysoce pevnou, abrazivní a houževnatou. Úprava zrnitosti vsázkového PET na technologicky nutnou velikost zrna klade zvýšené nároky na spotřebu elektrické energie.

Tabulka č. 1 – Charakteristika, technologická příprava a zrnitostní skladba vzorků vhodných pro přípravu pracovní suspenze.

Technologická úprava vzorku odpadního PET	Kvalitativní skupina vzorku PET	Výstupní zrnitost vzorku [mm]
Jednostupňové, hrubé drcení	Nápojový, odpadní PET, víčka, etikety	0 - 30
Dvoustupňové drcení hrubé a střední	Nápojový, odpadní PET, víčka, etikety	0 - 4
Dvoustupňové drcení a mletí	Nápojový, odpadní PET, víčka, etikety	0 - 0,3
Jednostupňové drcení	Obaly průmyslových výrobků – PET	0 - 8
Dvoustupňové drcení a mletí	Obaly průmyslových výrobků – PET	0 - 0,5

Suspenze odpadního PET v koncentrované HNO_3 a její parametry

Rozkladná reakce PET v prostředí koncentrované kyseliny dusičné pod vlivem přiváděné VF energie probíhá v suspenzi. Suspenze je tvořena zrnitou tuhou látkou, která je dispergována v kapalině. V technologických úpravářských aplikacích bývá tuhá látka (fáze) označována jako zatěžkávadlo. Vlastnosti suspenzí jsou posuzovány podle kvantitativních veličin {množství zatěžkávadla v suspenzi [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$], měrná hmotnost zatěžkávadla [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], zrnitostní složení zatěžkávadla [mm] a veličin kvalitativních (stabilita a viskozita suspenze)}. Z rozhodujících veličin hodnotících vhodné vlastnosti suspenzí PET bylo posuzováno technologicky maximálně přípustné množství (koncentrace pevné fáze) a zrnitostní skladba zatěžkávadla. V průběhu ověřování vhodné koncentrace pevné fáze zrnitostně upraveného vsázky v kyselině dusičné byly testovány oba vzorky odpadního PET a všechny zrnitostní třídy vzorků uvedených v tabulce č. 1.

Barevný PET, nesešparovaný - vzorky drceného PET ve třídě 0 - 30 mm se pro přípravu suspenze ukázaly jako nevhodné. Materiál vykazuje dobré smočení, ale již hustota 50 % roztoku kyseliny způsobuje, že dochází k rozdělení pevné fáze suspenze na podíl plovoucí a kleslé frakce. V plovoucí frakci jsou zastoupeny hmotnostně lehčí, znečišťující podíly etiket, papíru a zbytků plastových fólií a víček. V plovoucí frakci je uzavřena i řada čistých zrn PET. Při

mechanickém míchání suspenze nedochází k jejich uvolnění a přechodu do kleslé frakce. Kleslá frakce obsahuje čistá zrna PET, ale i podíl podrcených PE víček. Rozdružení vsázky dle hustoty v 50 % roztoku HNO_3 ukazuje obr.č. 3. Zrnitostní třída 0 - 4 mm barevného PET je dobře smočitelna a rozmíchatelná, ale i u ní se projevuje samorozdružovací efekt podle rozdílných hustot pevné fáze zatěžkávadla. Zrnitostní třída 0 - 0,3 mm po smočení koncentrovanou kyselinou dusičnou vytvoří shluk zrn („spečenec“) jemně zrnitého PET, který je pružný, má houbovitě-porézní charakter a má značnou mechanickou soudržnost. Zrna nejsou volná a ve vzhledu, ale vázána do shluku zrn, který plave po hladině kyseliny. Nesešparovaný PET není vhodnou vsázkovou surovinou pro přepracování VF rozkladem. Nečistoty obsažené v zatěžkávadle snižují výtěžnost technologického procesu rozkladu a je nezbytné je ekologicky odstraňovat a likvidovat jako odpad.

Separovaný, jednobarevný PET s upravenou zrnitostní skladbou neobsahuje znečišťující podíly (zbytky papíru, fólií etiket a PE víček) a je v zrnitostních třídách 0 - 8 mm a 0 - 6 mm a 0 - 4 mm v kyselině dobře smočitelna a rozmíchatelná. Vzniklá suspenze má vhodné technicko-technologické vlastnosti. Zrnitostní třída 0 - 0,5 mm po smočení koncentrovanou kyselinou vytvoří shluk zrn (speče se), který je pružný, houbovitý a odolný proti mechanickému rozmíchání. Shluk zrn plave na hladině kyseliny viz obr. č. 4.



Obr. č. 3 – Samorozdružovací efekt v suspenzi PET, zrnitost zatěžkávadla 0 – 30 mm

Pro další testování parametrů VF rozkladu PET bylo používáno vzorků PET v zrnitostních třídách 0,0 – 10 mm. Nepřítomnost znečišťujících podílů umožňovala exaktnější stanovení výtěžku vzniklé kyseliny tereftalové (TPA). V dalším postupu bylo hledáno maximální zahuštění suspenze, tj. poměru podílu pevné fáze (zatěžkávadla) PET v zrnitostním rozmezí 0 – 8 mm a kapalné fáze, kterou tvoří koncentrovaná kyselina dusičná, u něž dojde působením VF energie k úplnému rozkladu PET na kyselinu tereftalovou. Zahuštění je vyjádřeno hmotnostně, tzn. v gramech zatěžkávadla na 1 l vytvořené suspenze. Ověřování zahuštění suspenze zrnitostně upraveného PET v koncentrované HNO_3 bylo ukončeno při dosažení hmotnostní koncentrace zatěžkávadla v suspenzi $300 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, kdy se hmotnost jednoho litru suspenze pohybovala v rozmezí hmotnosti $1,316 - 1,398 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$ (v závislosti na použité zrnitostní třídě PET). Vyšší hodnoty zahuštění suspenze používané k VF rozkladu mají za následek neúměrný nárůst hustoty rozkladem vzniklé suspenze kyseliny TPA v rozkladné nádobě. Vyniklá suspenze TPA v rozkladné nádobě působením zbytkového tepla doznívající samovolné rozkladné reakce rychle vysychá a houstne.

Zhodnocení dílčích výsledků VF rozkladu odpadního PET pro získávání kyseliny tereftalové (TPA)

Testování rozkladu odpadního PET bylo prováděno na VF aparatuře podle vlastního návrhu, která má středovou geometrii rozkladu a max. VF mikrovlnný výkon 1700 W . Cílem testování bylo stanovení a prověření optimálních procesních podmínek rozkladu PET, včetně získání potřebných technických a technologických dat, informací a podkladů, umožňujících komplexnější posouzení celého procesu. Získané výsledky lze shrnout do následujících bodů:

1. Geometrie každé VF aparatury je dána jejím provedením a bude sehrávat v procesu převodu technologického postupu rozkladu PET VF energií do praktické aplikace podstatnou roli. Aplikaci musí předcházet poloprovozní ověření. V případě vsádkového technologického procesu VF rozkladu se středovou geometrií uspořádání musí být dopad VF energie směřován do prostoru dna rozkladné nádoby. Ohřevem je tak zajištěn pohyb a promíchávání rozkládané vsádkové suspenze PET i odvod rozkladem vznikající plynné fáze NO_x v době ohřevu a při nástupu samovolné rozkladné reakce.



Obr. č.4 – Plovoucí „spečená“ vrstva jemnozrnného PET, zrnitost zatěžkávadla 0 – 0,5 mm

2. Rozkladná nádoba vsázkové suspenze odpadního PET musí mít dostatečný volný prostor nad úrovní hladiny suspenze, aby umožňovala eliminaci tepelně-objemových změn vsázkové suspenze v době ohřevu a zejména po nástupu samovolného rozkladu. Konstrukce rozkladné nádoby musí mít zajištěno chlazení a odvod vznikajících, kyselých reakčních dusíkatých plynů. Objem volného prostoru u rozkladné nádoby by měl činit cca 100 % objemu zpracovávané vsázkové suspenze.

3. Zatěžkávadlo vsázkové suspenze připravované z odpadního PET nesmí být znečištěno zbytky etiket a PE uzávěry z obalových materiálů sypkých nebo kapalných materiálů. Při přípravě vsázkové suspenze ze znečištěného PET se uplatňuje rozduřovací efekt podle rozdílných hustot materiálů. Vhodnější je příprava zatěžkávadla z odpadního PET obalů průmyslových výrobků a některých potravin. Podíl znečištění ve vsázce snižuje výtěžnost TPA a vyvolává nutnost likvidace vzniklých odpadů silně kyselé povahy. Pro přípravu zatěžkávadla je možné používat i PET barevný z obalů kapalných či sypkých látek, ale musí být separovaný, zbavený etiket a uzávěrů, předupravený (praný).

4. Vhodná zrnitostní skladba zatěžkávadla pro přípravu vsázkové suspenze leží v zrnitostním rozmezí 0,0 – 10 mm. Jemně zrnitá vsázková surovina pro přípravu zatěžkávadla není vhodná. Smočením jemně zrnitého zatěžkávadla koncentrovanou kyselinou dusičnou vzniká „slepenec“

zrn, který je pružný, houbovitého charakteru, mechanicky obtížně rozmíchatelný a plave na povrchu rozkladné nádoby (mimo přímý dopad VF energie). Příprava jemně zrnitého zatěžkávadla mletím z houževnatého a vysoce abrazivního odpadního PET je energeticky náročná a musí probíhat v několika technologických krocích, což nepříznivě zatěžuje výrobní náklady a konečnou cenu zatěžkávadla.

5. Zahuštění vsázkové suspenze VF rozkladu je technologickou veličinou, která bude mít rozhodující vliv na hodinový výkon celého procesu. Snaha po dosažení max. zahuštění je limitována požadovanými technologickými vlastnostmi vsázkové suspenze. Suspenze musí umožňovat smočení všech zrn zatěžkávadla, zrna musí být volná a v částečném vznosu. Za hraniční zahuštění vsázkové suspenze připravené ze zatěžkávadla PET v zrnitostní skladbě 0 – 10 mm pro VF rozklad lze považovat hodnotu $300 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Při vyšších zahuštěních suspenze vzniká VF rozkladem poměrně velmi hustá suspenze TPA, která má vysokou viskozitu a tomu odpovídá snížená tekutost. Při vsádkovém technologickém procesu VF rozkladu PET musí být vzniklá suspenze TPA následně ředěna technologickou vodou před vyjmutím z rozkladné nádoby. Při kontinuálním procesu VF rozkladu by nebyl umožněn její dostatečný a potřebný pohyb uvnitř technologického zařízení kontinuálního rozkladu.

6. Pro přípravu vsázkové suspenze musí být použito pouze koncentrované 68 % (14 M) kyseliny dusičné. Ověřovací testy potvrdily, že při použití zředěné kyseliny nedojde k rozkladu PET ani při maximálním elektrickém výkonu magnetronů 2 000 W a neúměrně dlouhé expoziční době VF energetického toku, až 70 min.

Určení orientační výtěžnosti TPA rozkladného procesu PET

Ze vzorku vzniklé suspenze kyseliny tereftalové ve směsi se zbytkem kyseliny dusičné po vysokofrekvenčním rozkladu byl odebrán cca 20 g vzorek do filtrační nálevky s papírovým filtrem. Vzorek byl promýván destilovanou vodou do pH 5-6. Takto získaná kyselina tereftalová zbavena obsahu kyseliny dusičné byla následně vysušena při 105°C do konstantní hmotnosti. Z vysušené kyseliny tereftalové byly odebrány 2,00 g do kádinky a poté bylo přidáno 150 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 2 mol. l⁻¹.

Po promíchání byla směs zahřívána až k dosažení varu, který byl udržován po dobu 5 minut, kdy došlo k úplnému rozpuštění kyseliny tereftalové za vzniku tereftalátu sodného. Úplné rozpuštění v daném případě znamenalo, že ve směsi nezůstal žádný zbytek nerozloženého polyethylentereftalátu. Po vychladnutí směsi byla provedena neutralizace hydroxidu za současného vytěsnění kyseliny tereftalové kyselinou chlorovodíkovou. Neutralizace byla prováděna až k dosažení pH 5. Vzniklá směs se poté nechala odstát. Filtrací a následným promýváním na filtru byla oddělena kyselina tereftalová. Promývání destilovanou vodou oddělilo chlorid sodný, vzniklý neutralizací hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové, a též nadbytek kyseliny chlorovodíkové. Filtrační koláč získané, přečištěné TPA byl pak sušen při 105°C až do konstantní hmotnosti.

Shrnutí a závěr

Provedené testy prokázaly, že způsob recyklace odpadního PET VF rozkladem je realizovatelný vsádkovým i kontinuálním způsobem. Minimálně dosažitelná výtěžnost technologického procesu získávání TPA z odpadního PET se pohybuje v intervalu výtěžnosti 81,5– 88 %.

Poděkování MŠMT ČR

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.

Literatura:

- [1] Kusý J., Anděl L., Šafářová M., Valeš J., Patent CZ 296343 Způsob fyzikálně-chemické recyklace odpadního polyethylentereftalátu,
- [2] J. Kozák, Z. Cagaš, : Hodnocení upravitelnosti a způsobů úpravy nerostných surovin, SNTL/SVTL, Praha 1965,
- [3] Kusý V., a kol.: Analytika petrochemických surovin, závěrečná zpráva, oborový úkol – 165, CHZ ČSSP – VÚCHVU Litvínov, 1975.