

APLIKACE SOLVOLYTICKÝCH POSTUPŮ PRO PURIFIKACI ODPADNÍCH PLASTŮ Z AUTOBATERIÍ

PROJEKT REPOBAT DP016

Národního centra kompetence polymerních materiálů a technologií pro 21. století
TN02000051

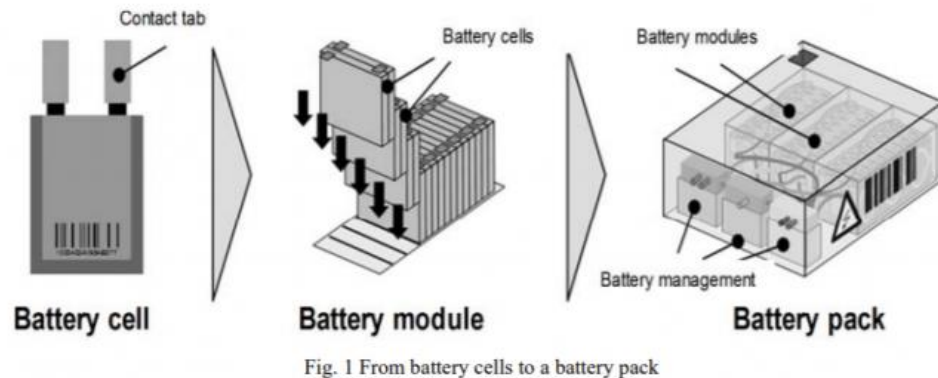


Ing. Ivana Barchánková, Ph.D., Ing. Lucie Oravová, Ph.D., doc. Dr. Ing. Pavel Kuráň

Cíle projektu

Primární cíl

- **Recyklace polymerů separovaných z dezintegrovaných autobaterií, které nelze v současné době efektivně recyklovat** - nevyužitý odpad, který představuje environmentální riziko (perzistentní polutanty, tvorba mikroplastů).



Použitá autobaterie

Dezintegrace
Separace plastů
Mletí



Plastová drť

mechanická
recyklace

regranulát

chemická
recyklace

kapalný produkt
s redukováným
obsahem
heteroatomů

Dílčí cíle

- Analýza heteroatomů v plastech separovaných z autobaterií
- Návrh a optimalizace postupů (solvolýza, pyrolýza) pro konverzi polymerů na produkty uplatnitelné v petrochemickém průmyslu

Postup prací

1. Identifikace vstupního materiálu
2. Solvolytické pokusy
3. Pyrolýzní pokusy

Analýza vstupního materiálu

STA analýza

FTIR analýza

CHN analýza

Analýza fluoridů pomocí ISE

ICP-MS analýza



Dezintegrované separátory o hmotnosti 30 g

Složení dezintegrovaných separátorů

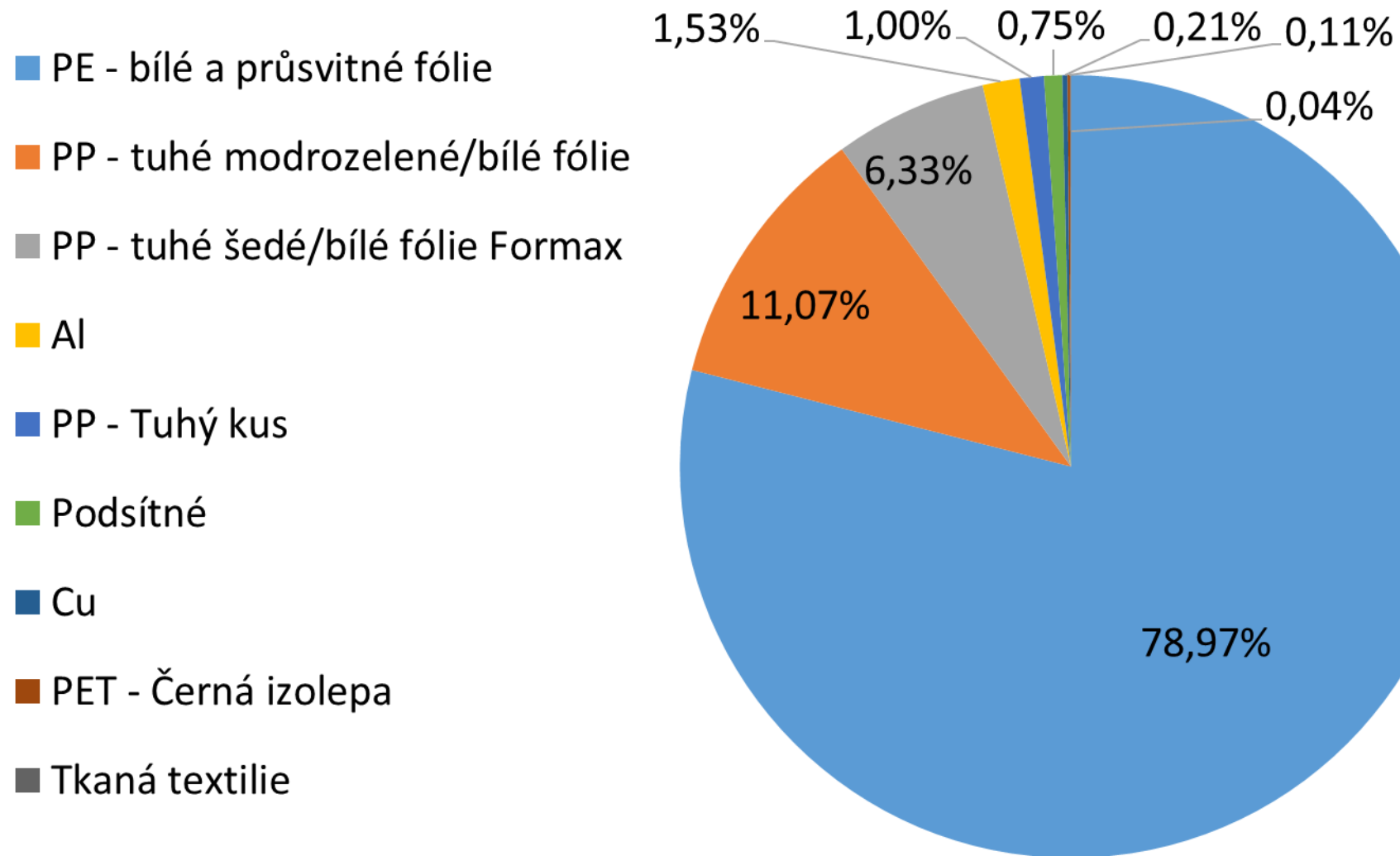


Dezintegrované separátory

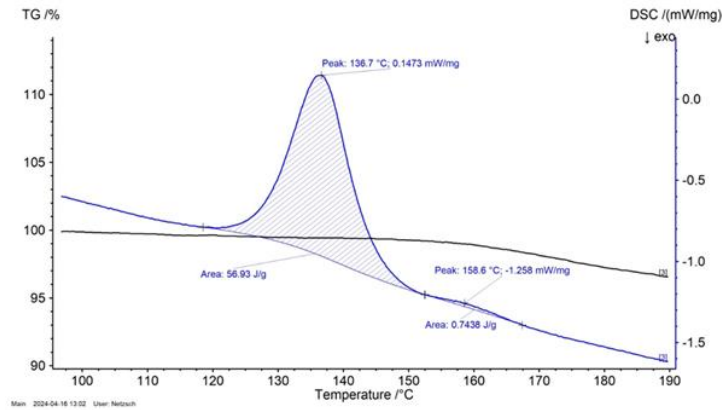


Dezintegrované separátory po vytrídění

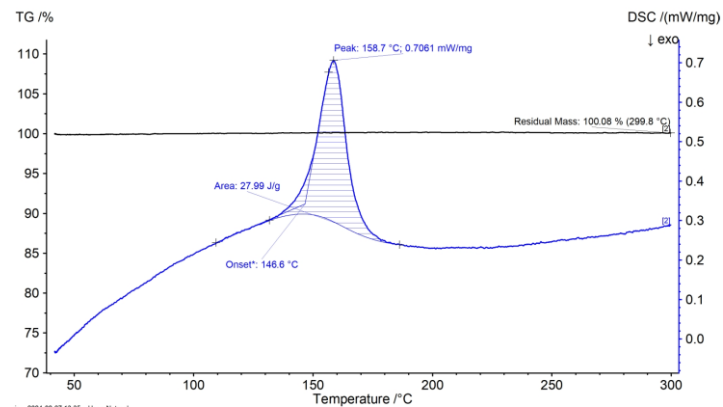
Složení dezintegrovaných separátorů



STA analýza

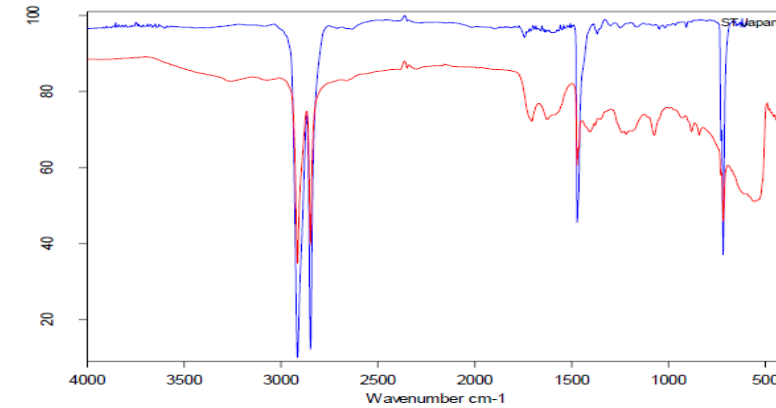


STA analýza vstupního vzorku



STA analýza PVDF

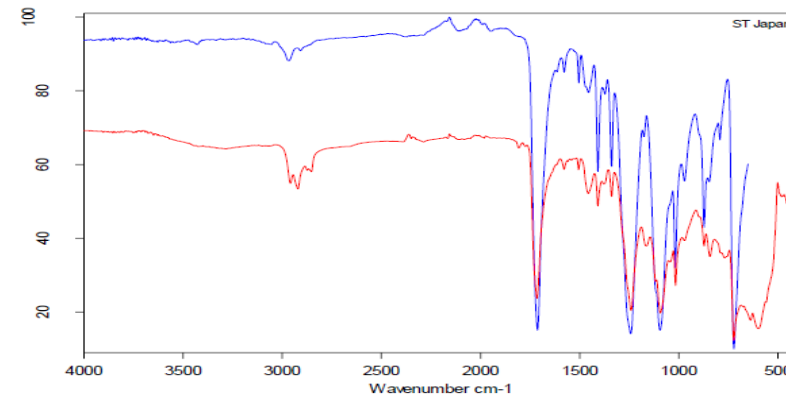
FTIR analýza



FTIR spektrum vstupního vzorku

červená linie – analyzovaný vzorek

modrá linie – standard HDPE výše, PET níže



FTIR spektrum izolepy

CHN analýza vstupní směsi

Vzorek	Navážka (mg)	% N	% C	% H
Vstupní směs	4,0990	-	65,99	10,84

ICP-MS analýza

Prvek	Obsah prvku ve vzorku (mg/kg)	Prvek	Obsah prvku ve vzorku (mg/kg)	Prvek	Obsah prvku ve vzorku (mg/kg)
Li	5700	Mn	3430	Ni	4760
Na	698	Fe	558	Cu	17600
Mg	56,1	Co	4040	Zn	21,9
Al	12900	Ca	1100	Mo	3,61
P	20900	Ti	23,8	Cd	0,620
K	163	Cr	89,1	Pb	3,41

Stanovení fluoridů

Vzorek	Navážka (mg)	% F
Vstupní směs	14,8840	6,37 ± 0,07

Solvolýza

odstranění PVDF, PET, kovů, fosforu

testování řady rozpouštědel

PVDF polární aprotická
rozpouštědla

kovy roztok kyseliny

PET NaOH



Aparatura
pro
solvolytické
experimenty

Solvolýza

testování řady rozpouštědel a teplot solvolýzy

1. odstranění PVDF

DMF, DMSO, DMAA, NMP, DMC, ethyllaktát

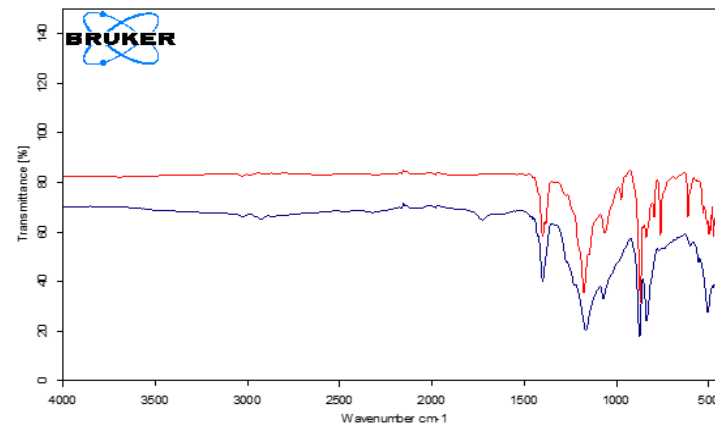
Solvolýza

1. odstranění PVDF

DMF, ~~DMSO~~, DMAA, NMP, ~~DMC~~, ethyllaktát



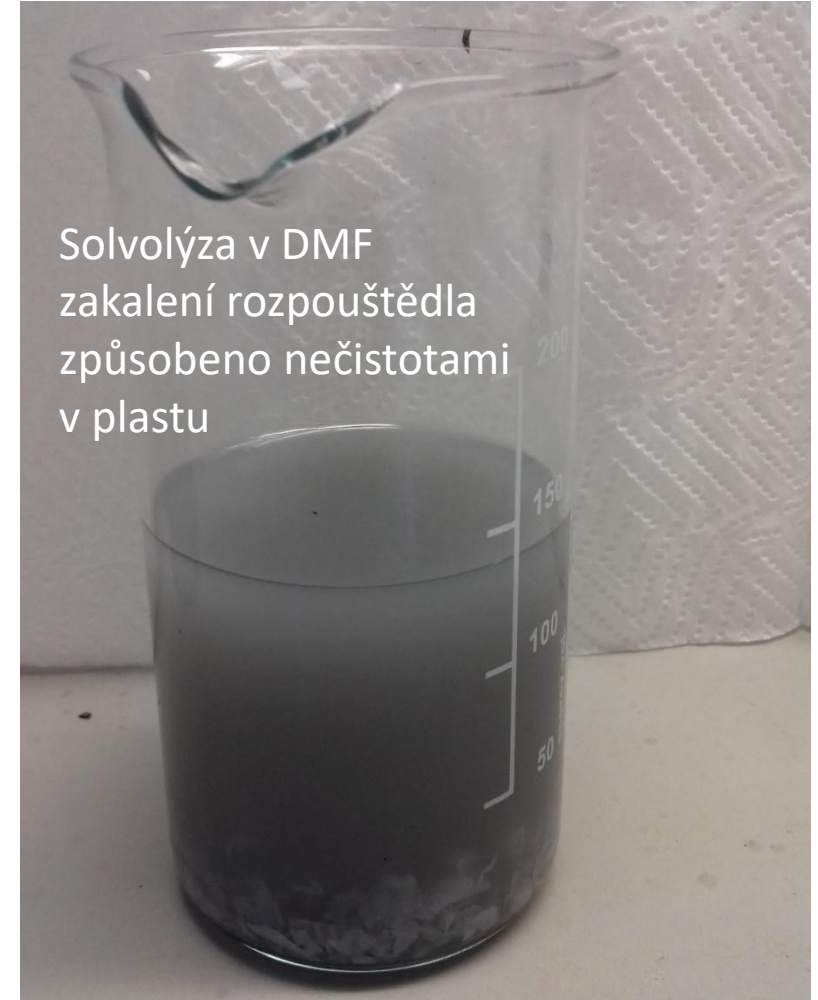
PVDF po rozpuštění a
filtraci z DMF



PVDF

červená linie – vzorek
modrá linie - standard

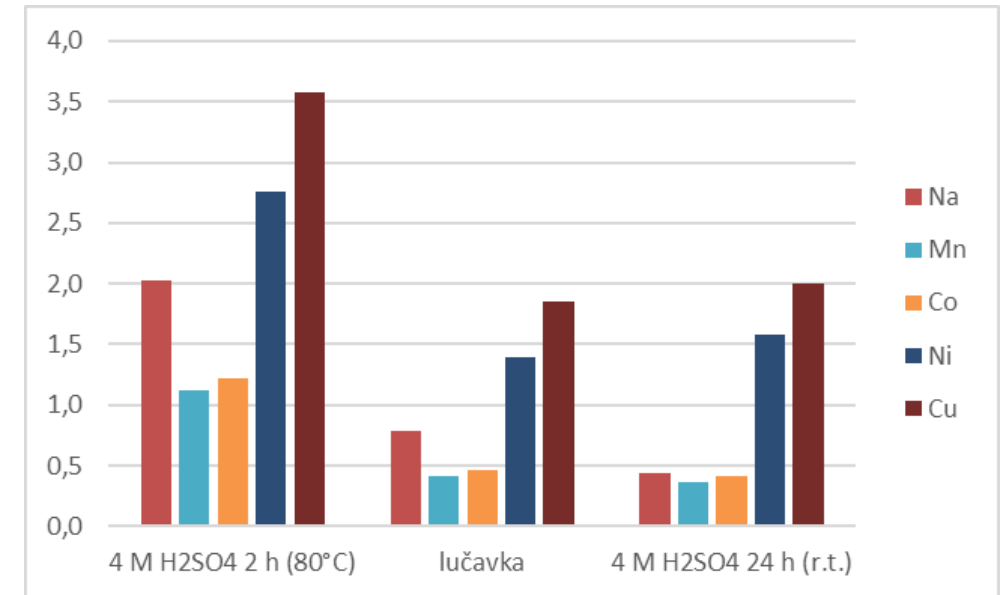
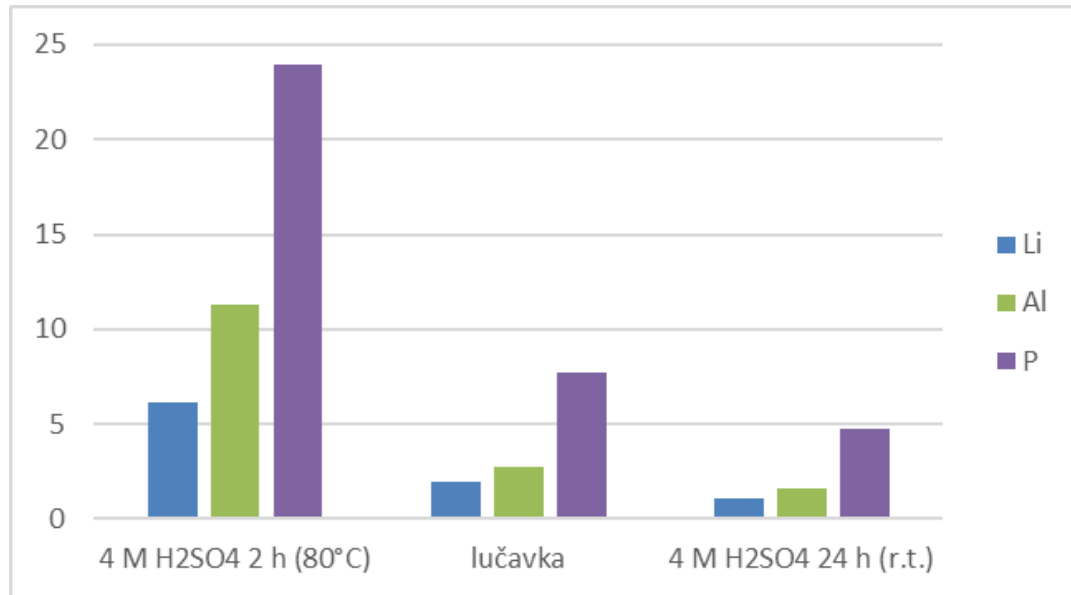
Solvolýza v DMF
zakalení rozpouštědla
způsobeno nečistotami
v plastu



Solvolýza

2. roztok kyselin

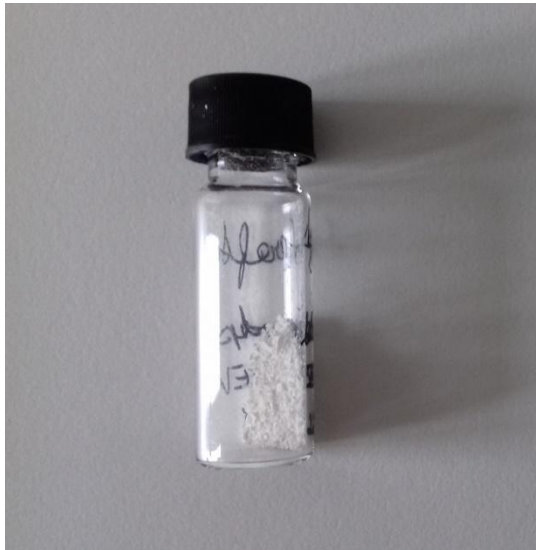
lučavka, kyselina sírová



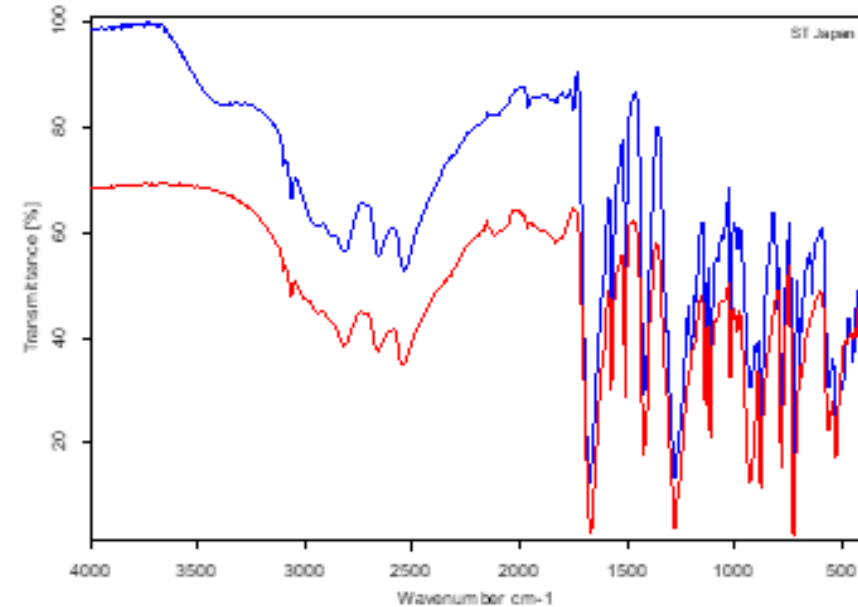
Graf zobrazení koncentrace analytů ve filtrátech po loužení v různých rozpouštědlech (na svislé ose mg/kg)

Solvolýza

3. roztok hydroxidu sodného



kyselina tereftalová
po rozpuštění
následném vysrážení
z NaOH



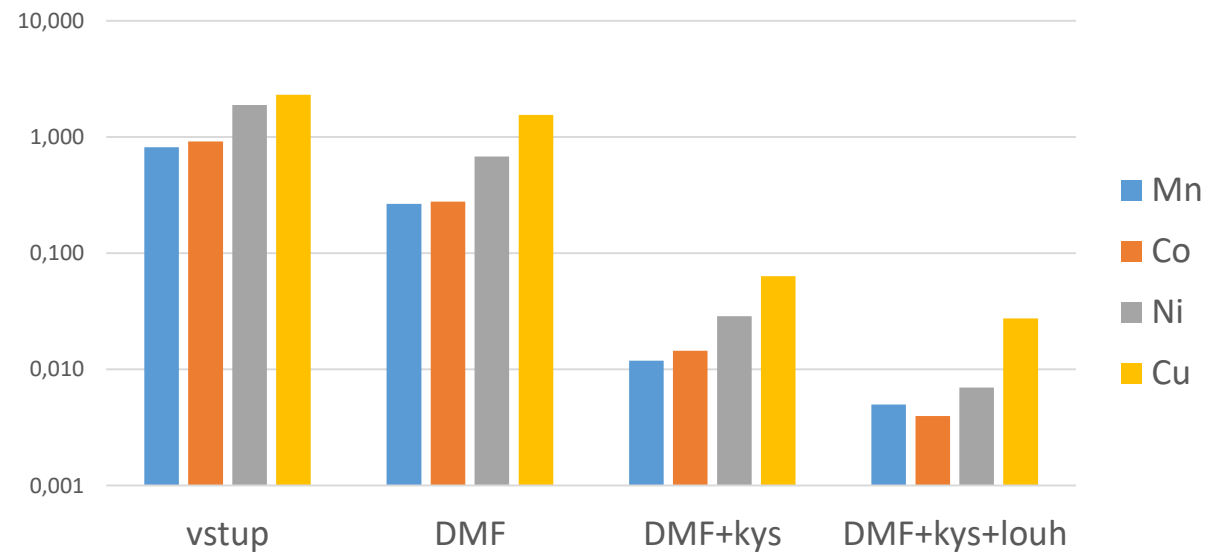
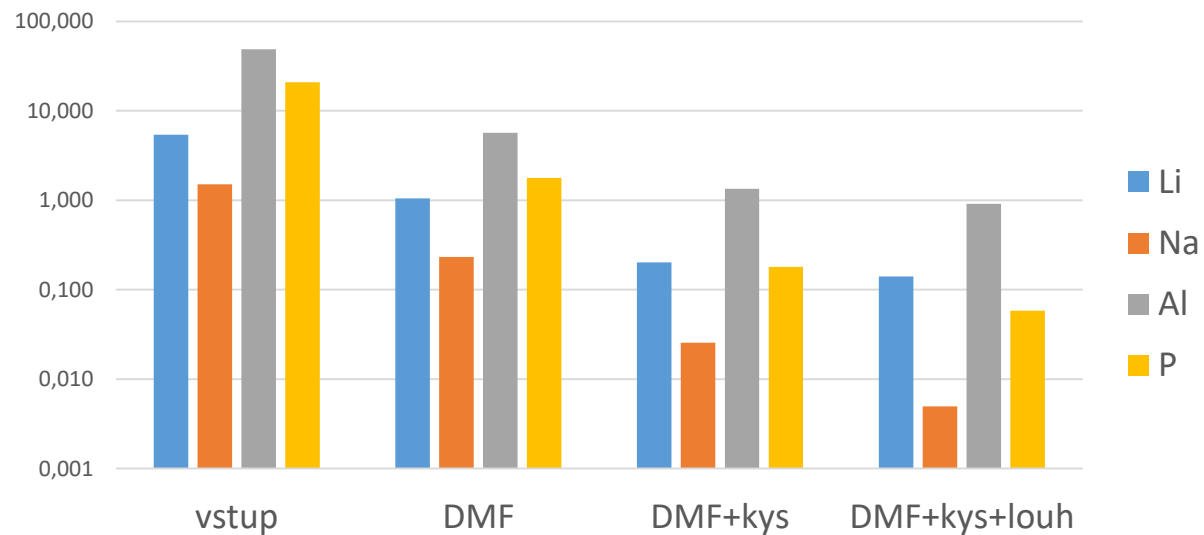
kyselina tereftalová

červená linie – vzorek

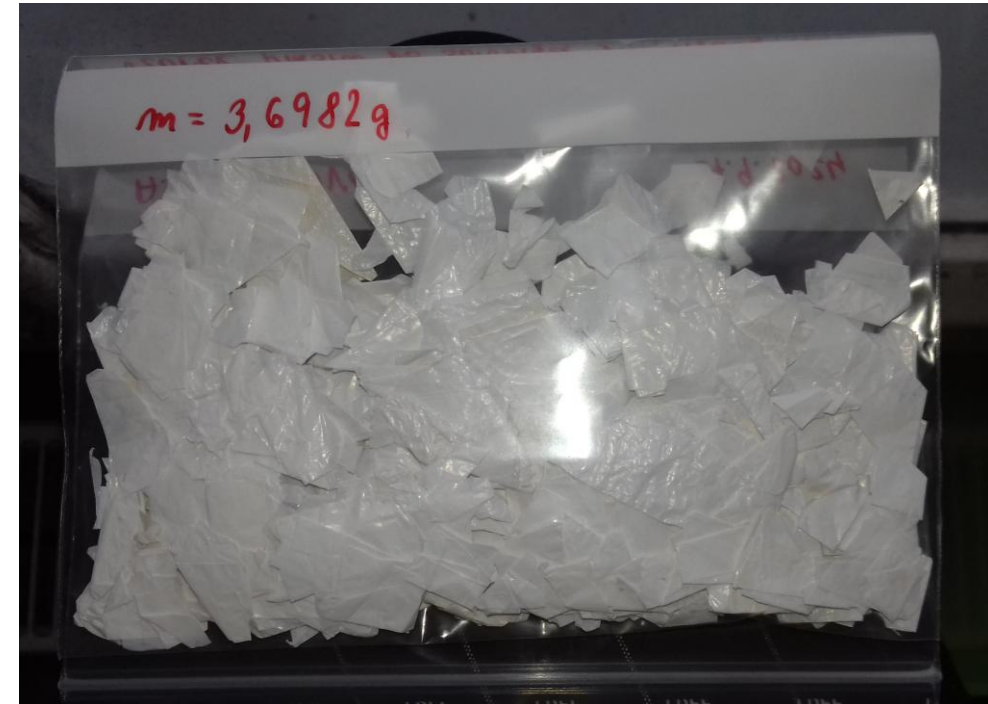
modrá linie - standard

Výsledky solvolýzy

- optimalizací solvolytických postupů bylo dosaženo dostatečné vyčištění vstupního odpadního plastu pro pyrolytické aplikace
- obsah vybraných kovů po solvolytických krocích (3 čistící operace, na svislé ose g/kg)



Solvolýza

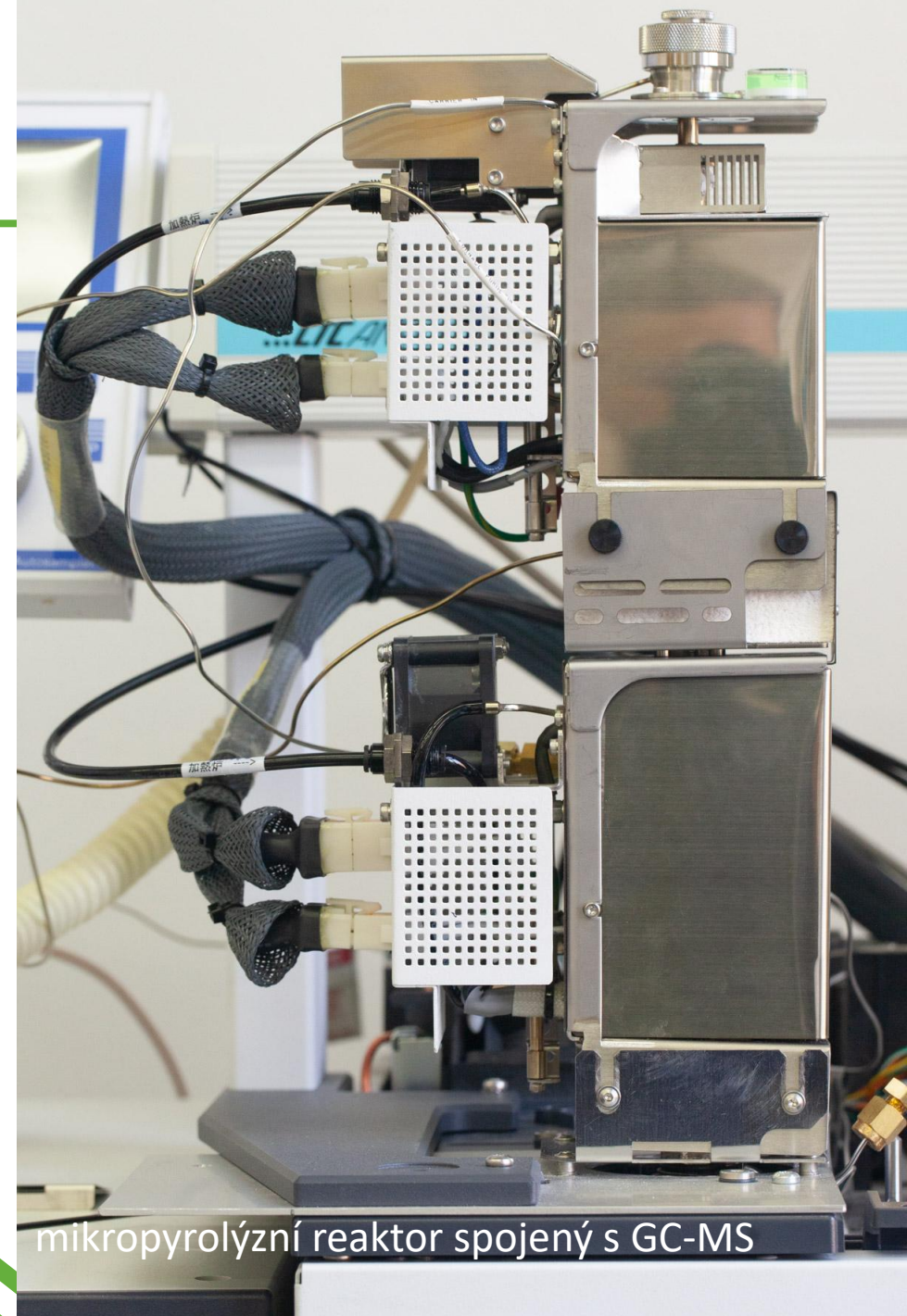


optimalizací solvolytických postupů bylo dosaženo dostatečné
vyčištění vstupního odpadního plastu pro pyrolýzní experimenty

Mikropyrolýza

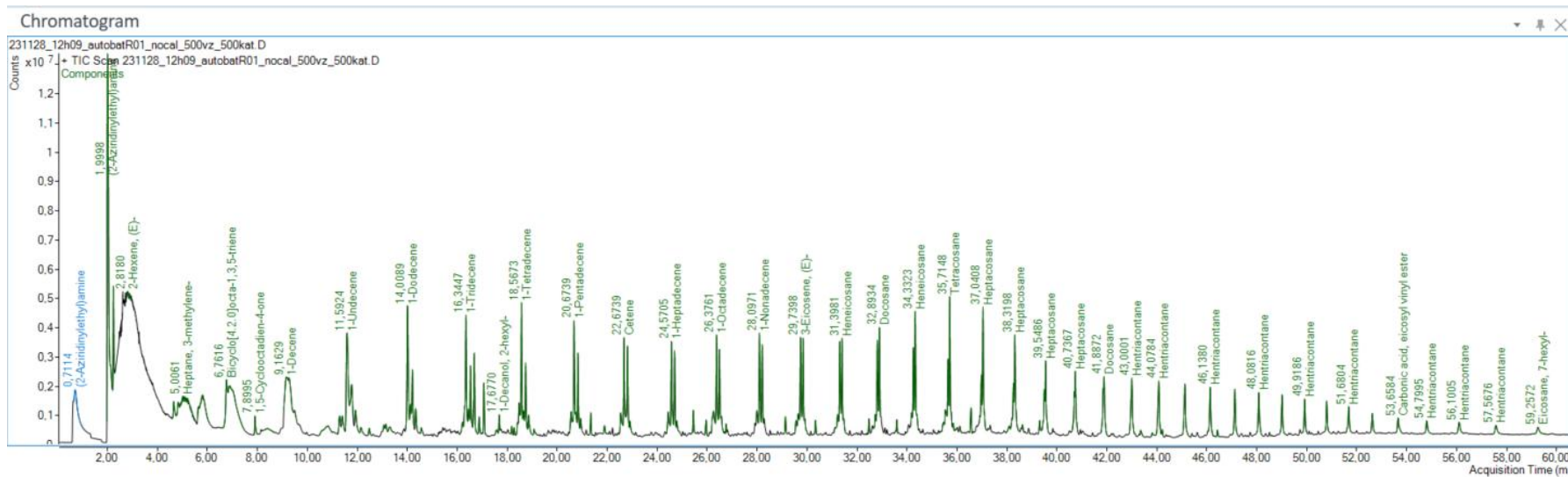


množství vzorku pro mikropyrolýzu

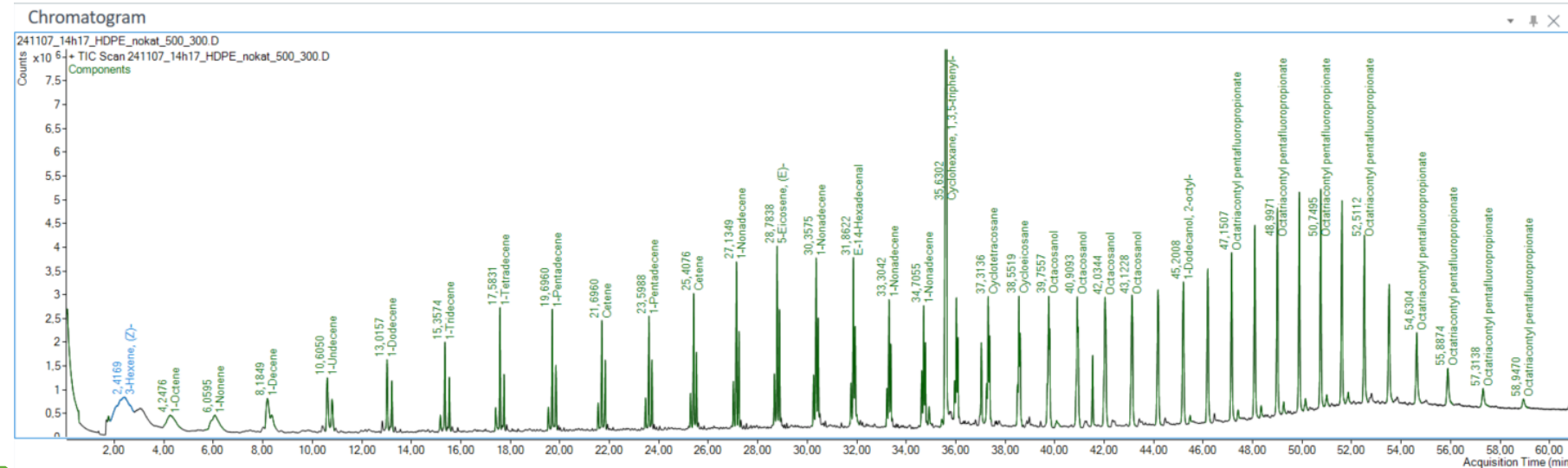


mikropyrolýzní reaktor spojený s GC-MS

Analýza produktů mikropyrolýzy



Pyrogram separátorů
z autobaterií



Pyrogram HDPE

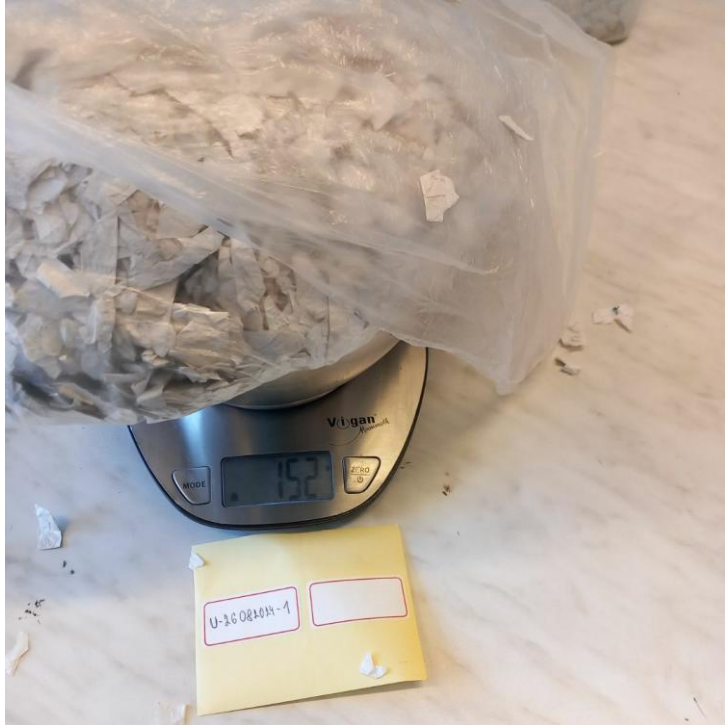
Poloprovozní pyrolýza

zařízení pro termický
rozklad látek
TDU 2000[®] - LP-5.3 ENRESS

- vsázka 150 g materiálu
- maximální teplota 480 °C
- rychlost ohřevu 20 °C/min



Poloprovozní pyrolýza



navážka vsázky



získaný pyrolýzní olej



pevný pyrolýzní zbytek

Výsledky poloprovozní pyrolýzy

výsledky analýz pyrolýzních produktů laboratorní pyrolýzy

elementární analýza

Vzorek	% N	% C	% H
nečištěné separátory	-	65,6 ± 0,9	10,9 ± 0,1
purifikované separátory	-	81,2 ± 0,7	13,8 ± 0,1

obsah fluoru

Vzorek	% F
nečištěné separátory	6,37 ± 0,07
purifikované separátory	0,31 ± 0,01

balance pyrolýzy

pyrolýzní frakce	nečištěné separátory	purifikované separátory
pevná frakce	62 %	18 %
kapalná frakce	8 %	62 %
plynná frakce	30 %	20 %

Výsledky poloprovozní pyrolýzy

výsledky analýz pyrolýzních produktů laboratorní pyrolýzy – ICP-MS

			Li	Na	Al	P	Mn	Co	Ni	Cu
vstupní separátory	pyrolýzní olej	mg/kg	<DL	99,3	259,2	50,7	20,7	2,1	31,0	1,8
purifikované separátory		mg/kg	<DL	3,4	2,2	2,2	1,3	<DL	6,3	<DL
vstupní separátory	pevný zbytek	g/kg	6,1	1,7	27,4	25,2	0,8	0,6	2,4	3,9
purifikované separátory		g/kg	0,25	0,06	14,94	0,68	0,05	0,03	0,07	0,21

Výsledky poloprovodní pyrolýzy



Závěr

úspěšné odstranění významného množství kovů pomocí solvolytických postupů

testování řady rozpouštědel

zvoleno optimální pořadí solvolytických operací

- 1. odstranění PVDF a řady kovů, především alkalických prvků, pomocí DMF**
- 2. odstranění dalších kovů (především mědi) pomocí roztoku kyselin**
- 3. odstranění zbytků kovů a PET pomocí NaOH**

**postup je prováděn jak s menším množstvím vstupního materiálu (odpadního plastu),
tak v poloprovozním měřítku**



Děkuji vám za pozornost



Tato práce byla vytvořena díky dílčímu projektu TN02000051/016 Repobat v rámci Projektu TN02000051 Národní centrum kompetence polymerních materiálů a technologií pro 21. století, který je spolufinancován se státní podporou