

Modelowanie procesu separacji elektrostatycznej wybranych mieszanin polimerowych

Tomasz Żuk¹⁾, Jacek Pietraszak²⁾, Marian Żenkiewicz^{3), *}

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.519](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.519)

Streszczenie: Przedstawiono wyniki badań procesu separacji elektrostatycznej mieszanin polilaktydu (PLA) z poli(ϵ -kapolaktonem) (PCL), PLA z poli(chlorkiem winylu) (PVC) i PLA z poli(tereftalanem etylenu) (PET). Oceniono cztery wielkości wejściowe procesu, mające podstawowy wpływ na efekty separacji elektrostatycznej badanych mieszanin: udział masowy poszczególnych składników mieszaniny, czas elektryzowania fluidyzacyjnego, różnicę potencjałów między elektrodami oraz prędkość obrotową elektrody walcowej. Opracowano, a następnie przeanalizowano modele matematyczne procesu separacji elektrostatycznej badanych mieszanin. Stwierdzono, że otrzymane modele matematyczne separacji elektrostatycznej mieszanin PLA, PCL, PVC i PET można wykorzystać praktycznie do analizy efektywności rozdzielania tych mieszanin.

Słowa kluczowe: separacja elektrostatyczna, tworzywa biodegradowalne, planowanie doświadczeń, PLA, PCL, PVC, PET.

Modeling of electrostatic separation process for some polymer mixtures

Abstract: The results of investigations of electrostatic separation of mixtures of polylactide (PLA) with poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and PLA with poly(vinyl chloride) (PVC) or poly(ethylene terephthalate) (PET) are presented. Four input quantities of the process, having a basic influence on the effects of electrostatic separation of the investigated mixtures, were examined: (a) mass fraction of the individual components, (b) fluidized-bed charging time, (c) potential difference between the electrodes, (d) rotational speed of the roll electrode. The mathematical models of electrostatic separation process of PLA, PCL, PVC and PET mixtures were developed and analyzed. It was found that these models can be used in practice for analysis of separation of these mixtures.

Keywords: electrostatic separation, biodegradable polymers, design of experiments, PLA, PCL, PVC, PET.

Szeroki zakres zastosowań tworzyw polimerowych w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w motoryzacji, budownictwie, medycynie, opakownictwie lub elektronice, wpływa na wszechobecność artykułów wykonanych z tych materiałów w życiu codziennym każdego człowieka. Systematyczny wzrost światowej produkcji tworzyw polimerowych, która w 2014 roku wyniosła ok. 311 mln ton, prowadzi jednocześnie do rosnącej masy ich odpadów. Duża objętość tworzyw w stosunku do ich masy, przekładająca się na znaczne powierzchnie składowania odpadów, oraz długi czas ich rozkładu powo-

dują, że odpady polimerowe stanowią istotny składnik zanieczyszczenia środowiska naturalnego [1–4].

Skutecznymi metodami zagospodarowania zalegających na składowiskach odpadów tworzywowych jest m.in. recykling – materiałowy lub chemiczny. Recykling materiałowy, będący preferowaną formą zagospodarowania odpadów w krajach Unii Europejskiej, polega na ich ponownym przetwórstwie. Recykling chemiczny natomiast obejmuje odzyskiwanie surowców pierwotnych, wykorzystywanych następnie w procesach polimeryzacji. Jedną z ważniejszych operacji jednostkowych recyklingu materiałowego mieszanin tworzywowych jest ich separacja na poszczególne rodzaje tworzyw. Przeprowadzenie separacji jest niezbędne ze względu na niemieszalność tworzyw na poziomie cząsteczkowym oraz ich zróżnicowane właściwości przetwórcze. Operacja ta determinuje ilość i jakość odzyskiwanego materiału, nadającego się do ponownego zagospodarowania [5–12].

Proces separacji można realizować wieloma metodami, różniącymi się stopniem zaawansowania technologicznego oraz zautomatyzowania. Jedną z nich jest sepa-

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

²⁾ Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, Zakład Inżynierii Oprogramowania i Statystyki Stosowanej, Al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków.

³⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Instytut Techniki, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

* Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

racja elektrostatyczna, stanowiąca przedmiot rosnącego zainteresowania ośrodków zarówno naukowych, jak i przemysłowych. W metodzie tej wykorzystuje się urządzenia zwane separatorami elektrostatycznymi, złożone z dwóch głównych elementów – elektryzatora i układu do rozdzielania elektrostatycznego. Najważniejszymi procesami składowymi separacji elektrostatycznej są elektryzowanie mieszaniny oraz jej rozdział w polu elektrostatycznym generowanym w przestrzeni międzyelektrodowej. Do podstawowych sposobów elektryzowania zalicza się: a) triboelektryzowanie mechaniczne, b) triboelektryzowanie fluidyzacyjne, c) elektryzowanie przez indukcję, d) elektryzowanie w strumieniu elektronów i jonów. Triboelektryzowanie fluidyzacyjne, wykorzystane w naszych badaniach, polega na wzajemnym tarcu cząsteczek mieszaniny rozdzielanej wskutek mieszania fluidyzacyjnego oraz ich tarcu o ścianki elektryzatora. Efektywność tego procesu jest zależna od wielu czynników, takich jak: czas elektryzowania, rodzaj mieszaniny rozdzielanej oraz konstrukcja separatora [13–20].

Nową grupę tworzyw polimerowych, charakteryzujących się dość dobrze określonym „czasem życia”, stanowią tworzywa biodegradowalne. Ze względu na ich odpowiednie właściwości fizykochemiczne, korzystne regulacje prawne, możliwość przetwarzania tradycyjnymi metodami, wzrost popytu na produkty pochodzenia naturalnego oraz ich systematycznie malejąca cena, polimery biodegradowalne znajdują się w obszarze zainteresowań wielu producentów i przetwórców tworzyw. Obecnie polimery ulegające biodegradacji stosuje się głównie w medycynie, inżynierii tkankowej, w produkcji opakowań żywności i przedmiotów jednorazowego użytku. Do tworzyw biodegradowalnych zalicza się m.in.: polilaktyd (PLA), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(kwas 3-hydroksymasłowy-*co*-3-hydroksywalerianowy) (PHBV). W dostępnej literaturze brak doniesień dotyczących badań procesu separacji elektrostatycznej mieszanin tworzyw biodegradowalnych oraz mieszanin tych tworzyw z tworzywami powszechnego użytku, takich jak: poli(chlorek winylu) (PVC) i poli(tereftalan etylenu) (PET) [21, 22].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie doświadczalne możliwości efektywnej separacji elektrostatycznej mieszanin PLA/PCL, PLA/PVC i PLA/PET oraz opracowanie odpowiednich modeli matematycznych takiego procesu. Podane mieszaniny w przyszłości mogą występować w dużych ilościach jako odpady. Separacja elektrostatyczna może mieć wówczas istotne znaczenie praktyczne, ponieważ poszczególne składniki tych mieszanin można przetwarzać wielokrotnie, po operacji recyklingu materiałowego odpadów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano:

– tworzywa biodegradowalne: polilaktyd (PLA) typ 2002D

(NatureWorks®, USA), o gęstości $d = 1,27 \text{ g/cm}^3$, zawartości merów L 96,5 % i merów D 3,5 %; poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), typ Capa FB100 (Perstorp, Szwecja), o gęstości $d = 1,16 \text{ g/cm}^3$;

– tworzywa powszechnego użytku: poli(chlorek winylu) (PVC) typ WT-14 (Anwil, Polska), o gęstości $d = 1,56 \text{ g/cm}^3$; poli(tereftalan etylenu) (PET) typ SKYPET-BL 8050 (SK Eurochem, Polska), o gęstości $d = 1,39 \text{ g/cm}^3$;

– barwniki proszkowe: GREEN, BLUE i RED (Evonik Colortrend B.V., Holandia).

Aparatura

Podczas badań korzystano z:

– suszarki laboratoryjnej typu SLW 53 (POL-EKO-APARATURA, Polska);

– wyciarkarki dwuślimakowej współbieżnej typu BTSK 20/40D (Bühler, Szwajcaria);

– piknometru gazowego typu UPY 20 (Quantachrome Instruments, USA);

– wagosuszarki laboratoryjnej typu MAX 50W/1 (Radwag, Polska);

– wagi laboratoryjnej typu PS/600/C/2 (Radwag, Polska) o dokładności $\pm 1 \text{ mg}$;

– prototypu elektrostatycznego separatora walcowego (Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Polska).

Przygotowanie próbek do badań

W celu jednoznacznej identyfikacji badanych mieszanin, a także wyeliminowania możliwości występowania potencjalnych zanieczyszczeń obecnych w recyklatkach, do badań przygotowano próbki mieszanin składające się z opisanych wyżej tworzyw pierwotnych. Przygotowanie próbek obejmowało: a) suszenie tworzyw przeznaczonych do badań, b) barwienie i wytłaczanie granulatów tych tworzyw, c) kondycjonowanie granulatów, d) pomiary gęstości i wilgotności granulatów kondycjonowanych, e) przygotowanie próbek dwuskładnikowych mieszanin o odpowiedniej zawartości poszczególnych składników.

Tworzywa suszono za pomocą suszarki SLW 53 w ściśle określonych warunkach, zgodnie z zaleceniami producenta. Granulat barwiono i wytłaczano z wykorzystaniem stanowiska badawczego wyposażonego w wyciarkarkę BTSK 20/40D. Temperatura wytłaczania PLA, PCL, PVC i PET w poszczególnych strefach grzewczych tej wyciarkarki wynosiła, odpowiednio, 180–190 °C, 95–100 °C, 180–190 °C i 260–270 °C. W wyniku wytłaczania uzyskano granulaty o podobnych wymiarach i kształtach ziarna oraz o różnej barwie. PLA, PVC i PET barwiono na kolor, odpowiednio, zielony, niebieski i czerwony. Ilość wprowadzonego barwnika wynosiła 0,5 % mas. Różna barwa poszczególnych tworzyw umożliwiła ich jednoznaczną identyfikację podczas oceny efektów separacji. Wytłoczony granulak kondycjonowano w stałych warunkach klimatycznych ($T = 23,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH = 48,0 \%$), zgodnie z normą PN-EN ISO 291:2010. Pomiar gęstości granulatu i zawarto-

ści w nim wilgoci przeprowadzono po kondycjonowaniu, z wykorzystaniem piknomienu UPY 20 oraz wagosuszarki MAX 50W/1.

Do badań przygotowano trzy rodzaje mieszanin: PLA/PCL, PLA/PVC i PLA/PET. Sporządzono po 30 próbek poszczególnych mieszanin, każda o masie 0,2 kg i zawartości składników zgodnej z matrycą planu badań. Granulat odważano za pomocą wagi PS/600/C/2, próbki przechowywano w pomieszczeniu o znormalizowanych warunkach klimatycznych, zgodnie ze wspomnianą już normą.

Metodyka badań

Proces separacji elektrostatycznej zrealizowano za pomocą elektrostatycznego separatora walcowego, którego budowę opisano szczegółowo w publikacji [23]. Po dokładnym odważeniu składników poszczególne mieszaniny mieszano mechanicznie. Następnie wprowadzono je do komory elektryzatora fluidyzacyjnego, gdzie nastę-

poważo dalsze ich mieszanie i jednocześnie elektryzowanie w ściśle określonym czasie. Podczas elektryzowania utrzymywano stałe natężenie przepływu strumienia powietrza o temp. 23 °C i wilgotności względnej ok. 57 %. Naelektryzowaną mieszaninę przekazywano na powierzchnię elektrody walcowej, uziemionej za pomocą podajnika wibracyjnego. W polu elektrostatycznym, tj. w przestrzeni międzyelektrodowej między elektrodą wysokiego napięcia a uziemioną elektrodą walcową, zachodziła separacja elektrostatyczna próbki danej mieszaniny. W zależności od wartości oraz znaku ładunku powierzchniowego, poszczególne cząstki próbki opadały do odpowiednich pojemników.

Na podstawie charakterystyki obiektu badań, analizy literatury i stanu techniki oraz wniosków z badań rozpoznawczych [24] ustalono 4 wielkości wejściowe (wraz z zakresami zmian ich wartości) oraz 5 wielkości wyjściowych procesu separacji. Wielkościami wejściowymi były: a) udział masowy (x_1) poszczególnych składników mieszaniny wyrażony w procentach (20–80 %); b) czas

Tabela 1. Matryca planu badań

T a b l e 1. The design matrix for the experiment

Nr próbki	x_1 , %	x_2 , s	x_3 , kV	x_4 , min ⁻¹
1	35	85	13	18
2	35	85	13	24
3	35	85	19	18
4	35	85	19	24
5	35	235	13	18
6	35	235	13	24
7	35	235	19	18
8	35	235	19	24
9	65	85	13	18
10	65	85	13	24
11	65	85	19	18
12	65	85	19	24
13	65	235	13	18
14	65	235	13	24
15	65	235	19	18
16	65	235	19	24
17	20	160	16	21
18	80	160	16	21
19	50	10	16	21
20	50	310	16	21
21	50	160	10	21
22	50	160	22	21
23	50	160	16	15
24	50	160	16	27
25	50	160	16	21
26	50	160	16	21
27	50	160	16	21
28	50	160	16	21
29	50	160	16	21
30	50	160	16	21

Tabela 2. Wyniki badań procesu separacji mieszaniny PLA/PCL

T a b l e 2. Effects of separation of PLA/PCL mixture

Nr próbki	C_{PLA} , %	W_{PLA} , %	C_{PCL} , %	W_{PCL} , %	F_N , %
1	90,27	67,99	97,00	9,48	67,29
2	88,36	78,57	96,00	6,95	64,17
3	84,61	80,32	95,86	7,79	61,49
4	83,62	87,15	98,25	8,79	57,71
5	85,04	71,45	92,90	6,33	66,16
6	83,06	61,52	95,54	5,32	70,46
7	91,95	97,66	99,49	13,28	54,15
8	82,02	87,34	98,12	7,92	57,48
9	99,11	65,20	92,30	24,78	47,85
10	99,31	73,41	92,19	24,18	42,77
11	95,74	47,22	88,78	15,89	61,67
12	98,75	56,66	88,23	18,39	55,41
13	85,64	10,98	90,96	11,49	87,24
14	80,84	11,34	78,76	6,73	87,89
15	87,33	22,62	86,91	11,49	78,53
16	89,57	33,97	85,26	11,45	70,65
17	65,32	78,48	97,02	3,54	73,05
18	63,44	1,35	96,67	11,03	96,01
19	97,41	62,76	90,04	8,41	63,12
20	86,49	42,63	88,34	8,88	70,33
21	76,37	9,49	82,25	5,99	90,14
22	90,83	73,06	93,86	10,88	53,98
23	86,58	42,90	86,39	9,57	69,69
24	78,34	41,05	83,80	5,70	70,40
25	82,75	36,33	88,63	7,76	73,67
26	81,86	45,08	91,65	9,22	67,44
27	77,60	33,47	86,00	7,19	74,26
28	78,64	34,74	86,82	7,46	73,62
29	77,47	35,44	86,95	7,56	72,78
30	73,05	28,45	84,99	6,35	76,79

elektryzowania fluidyzacyjnego (x_2) wyrażony w sekundach (10–310 s); c) różnica potencjałów (x_3) między elektrodą eliptyczną wysokiego napięcia i uziemioną elektrodą walcową wyrażona w kV (10–22 kV); d) prędkość obrotowa (x_4) uziemionej elektrody walcowej wyrażona w min^{-1} (15–27 min^{-1}). Wielkościami wyjściowymi procesu separacji były: a) czystość każdego ze składników mieszaniny (C_{XYZ} , gdzie XYZ jest akronimem danego tworzywa polimerowego – dwie wielkości), b) wydajność odzysku każdego ze składników mieszaniny (W_{XYZ} , dwie wielkości), c) udział frakcji nierozdzielonej (F_N). Wielkości definiują następujące równania:

$$C_{XYZ} = \frac{m_{XYZ}}{m_{FXYZ}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: m_{XYZ} – masa składnika XYZ we frakcji z dominującym jego udziałem, m_{FXYZ} – masa frakcji z dominującym udziałem składnika XYZ;

$$W_{XYZ} = \frac{m_{XYZ}}{m_{MXYZ}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

gdzie: m_{MXYZ} – masa składnika XYZ w mieszaninie poddawanej separacji;

$$F_N = \frac{m_N}{M_P} \cdot 100 \% \quad (3)$$

gdzie: m_N – masa frakcji nierozdzielonej, M_P – masa próbki mieszaniny poddawanej separacji.

Do badań efektów procesu separacji elektrostatycznej na podstawie analizy literatury [25–27] przyjęto plan kompozycyjny kompletny dwupoziomowy, stosowany szeroko w badaniach różnych obiektów technicznych. Matrycę tego planu, z uwzględnieniem zakresów zmienności wielkości wejściowych, przedstawia tabela 1.

Przedmiotem badań były 3 rodzaje mieszanin dwuskładnikowych, łączna liczba doświadczeń wynosiła więc 90. Doświadczenia w punkcie centralnym planu powtarzano sześciokrotnie (próbki nr 25–30) w celu weryfikacji wariacji istotnych wielkości wejściowych. Na podstawie uzyskanych wyników badań wygenerowano modele matematyczne procesu separacji elektrosta-

Tabela 3. Wyniki badań procesu separacji mieszaniny PLA/PVC
T a b l e 3. Effects of separation of PLA/PVC mixture

Nr próbki	C_{PLA} %	W_{PLA} %	C_{PVC} %	W_{PVC} %	F_N %
1	91,11	14,30	100,00	83,16	40,45
2	96,99	16,16	100,00	93,36	33,49
3	99,02	20,98	100,00	98,24	28,73
4	100,00	22,74	100,00	98,85	27,79
5	89,01	15,48	100,00	76,05	44,48
6	89,45	15,86	100,00	84,48	38,88
7	97,92	20,25	100,00	93,63	31,90
8	98,24	20,33	100,00	94,97	31,02
9	70,48	6,41	99,63	60,29	72,91
10	74,82	5,36	99,38	63,28	73,06
11	92,49	7,43	99,95	91,20	62,84
12	91,60	7,34	99,71	88,90	63,59
13	69,85	5,10	99,94	64,06	72,82
14	65,44	4,21	99,51	61,59	74,15
15	88,84	8,02	99,60	86,15	63,86
16	91,37	7,24	99,87	89,82	63,38
17	89,36	27,99	100,00	74,66	34,00
18	46,00	1,71	99,14	63,17	84,29
19	87,99	16,58	99,88	82,73	49,17
20	94,36	11,37	100,00	91,99	47,98
21	81,37	9,22	100,00	43,54	72,56
22	99,34	12,88	99,98	98,14	44,44
23	90,79	11,98	100,00	89,09	48,86
24	94,48	12,92	100,00	90,60	47,87
25	89,93	13,77	99,94	86,31	49,16
26	94,94	13,07	100,00	85,94	50,15
27	92,85	12,38	100,00	86,87	49,90
28	89,29	35,39	99,99	88,60	35,88
29	91,96	13,20	100,00	87,91	48,87
30	92,22	12,49	100,00	87,10	49,68

Tabela 4. Wyniki badań procesu separacji mieszaniny PLA/PET
T a b l e 4. Effects of separation of PLA/PET mixture

Nr próbki	C_{PLA} %	W_{PLA} %	C_{PET} %	W_{PET} %	F_N %
1	90,80	22,46	100,00	39,91	65,40
2	94,00	32,38	100,00	79,22	36,45
3	95,31	36,96	100,00	79,96	34,45
4	97,34	35,78	100,00	89,90	28,70
5	89,52	27,68	100,00	68,12	44,90
6	93,81	28,87	99,97	76,27	39,64
7	93,69	24,58	100,00	78,98	39,48
8	97,85	32,19	100,00	91,96	28,71
9	58,69	15,78	99,90	38,13	69,17
10	62,79	13,41	99,69	49,23	68,83
11	60,68	17,64	100,00	37,58	67,95
12	64,32	13,77	99,81	56,96	66,11
13	59,54	13,01	99,74	26,59	76,47
14	56,78	10,93	100,00	47,79	70,77
15	60,28	12,50	99,88	50,63	68,78
16	65,87	8,33	99,89	64,87	69,06
17	82,54	39,13	100,00	56,75	45,12
18	25,30	1,36	99,32	26,71	90,34
19	73,75	2,54	99,99	83,60	56,47
20	62,03	19,09	99,95	47,06	61,07
21	62,16	20,86	100,00	30,35	68,04
22	96,03	21,72	99,95	96,51	40,41
23	72,53	14,85	100,00	56,46	61,53
24	87,63	14,61	100,00	81,17	51,08
25	68,70	27,09	100,00	52,56	54,01
26	78,87	13,42	99,97	53,61	64,68
27	76,02	11,83	100,00	57,21	63,61
28	73,89	13,25	100,00	58,39	61,84
29	75,61	13,70	100,00	57,05	62,42
30	72,07	22,06	100,00	54,36	57,52

T a b e l a 5. Parametry modeli procesu separacji elektrostatycznej mieszaniny PLA/PCL

T a b l e 5. Model parameters of electrostatic separation process of PLA/PCL mixture

Wielkość wyjściowa (model)	Stała regresji (wyraz wolny)	Wartości współczynników modeli występujące przy poszczególnych wielkościach wejściowych				R^2
C_{PLA}	-31,1400	x_1 1,9654	x_1^2 -0,0702	x_1^3 0,0011	x_1^4 $-5,5714 \cdot 10^{-6}$	0,743
		x_2 -0,0189	x_2^2 $1,2769 \cdot 10^{-7}$	x_3 3,2228	x_3^2 -0,2162	
		x_3^3 0,0047				
C_{PCL}	-12,0011	x_1 1,5339	x_1^2 -0,0511	x_1^3 0,0007	x_1^4 $-2,9596 \cdot 10^{-6}$	0,752
		x_3^3 0,0001				
W_{PLA}	-48,6274	x_1 2,9056	x_1^2 -0,1032	x_1^3 0,0015	x_1^4 $-7,6120 \cdot 10^{-6}$	0,813
		x_2^2 -0,0001	x_2^3 $1,9250 \cdot 10^{-7}$	x_3 4,1511	x_3^2 -0,2511	
		x_3^3 0,0052				
W_{PCL}	-12,7179	x_1 1,0383	x_1^2 -0,0348	x_1^3 0,0005	x_1^4 $-2,4893 \cdot 10^{-6}$	0,737
		x_2^2 $-3,0519 \cdot 10^{-5}$	x_2^3 $8,7924 \cdot 10^{-8}$	x_3^3 $4,1071 \cdot 10^{-5}$	x_4 -0,0352	
F_N	33,6216	x_1 -1,3508	x_1^2 0,0478	x_1^3 -0,0007	x_1^4 $3,7231 \cdot 10^{-6}$	0,755
		x_2^2 $4,7965 \cdot 10^{-5}$	x_2^3 $-1,3340 \cdot 10^{-7}$	x_3 -3,7152	x_3^2 0,2262	
		x_3^3 -0,0046				

tycznej obiektów badań w postaci wielomianu stopnia czwartego (4).

$$\begin{aligned}
 y_n = & a_{n0} + b_{n1}x_1 + b_{n2}x_2 + b_{n3}x_3 + b_{n4}x_4 + \\
 & + c_{n1}x_1^2 + c_{n2}x_2^2 + c_{n3}x_3^2 + c_{n4}x_4^2 + \\
 & + d_{n1}x_1^3 + d_{n2}x_2^3 + d_{n3}x_3^3 + d_{n4}x_4^3 + \\
 & + e_{n1}x_1^4 + e_{n2}x_2^4 + e_{n3}x_3^4 + e_{n4}x_4^4
 \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie: n – liczba naturalna, określająca numer kolejnego modelu; w opisywanych badaniach: $1 \leq n \leq 15$ (3 rodzaje mieszanin badanych, po 5 modelowanych wielkości wyjściowych w każdej mieszaninie).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki (wartości wielkości wyjściowych) badań procesu separacji elektrostatycznej przygotowanych mieszanin przedstawiono w tabelach 2–4. Stanowiły one podstawę opracowania modeli matematycznych i analizy istotności poszczególnych zmiennych wejściowych. Zastosowano zintegrowany pakiet oprogramowania statystycznego i analitycznego STATISTICA 10. Wielkości wejściowe procesu separacji o nieistotnym wpływie na daną wielkość wyjściową usunięto z poszczególnych

modeli. Tak opracowane modele zawierają więc jedynie wielkości wejściowe, wywierające istotny wpływ na efekt procesu separacji. Parametry wygenerowanych modeli matematycznych przedstawiono w tabelach 5–7.

W celu efektywnego wykorzystania pakietu oprogramowania STATISTICA 10 wartości wielkości wejściowych przekształcono do postaci tzw. logitów (L). Dlatego też, odpowiednie wartości wielkości wejściowych w jednostkach naturalnych wstawione do modeli przedstawionych w tabelach 5–7, dają wyniki również wyrażone w logitach. Aby uzyskać wartości rzeczywiste danego modelu (y_n) należy wykonać przekształcenie odwrotne następującej zależności:

$$y'_n = \left(\frac{e^{L(y_n)}}{1 + e^{L(y_n)}} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

gdzie: wartość y'_n wyrażona jest w jednostkach rzeczywistych (w procentach).

Modele matematyczne analizowano na podstawie wartości współczynnika determinacji (R^2) oraz różnicy między wartościami wielkości wyjściowych zmierzonymi doświadczalnie i wartościami teoretycznymi uzyskanymi z zastosowaniem poszczególnych modeli. Celem analizy była ocena dokładności modeli, której miarą była

T a b e l a 6. Parametry modeli procesu separacji elektrostatycznej mieszaniny PLA/PVC

T a b l e 6. Model parameters of electrostatic separation process of PLA/PVC mixture

Wielkość wyjściowa (model)	Stała regresji (wyraz wolny)	Wartości współczynników modeli występujące przy poszczególnych wielkościach wejściowych				R^2
		x_1	x_1^2	x_1^3	x_1^4	
C_{PLA}	83,7765	3,7543	-0,1174	0,0015	$-6,9621 \cdot 10^{-6}$	0,529
		x_2	x_2^2	x_2^3	x_3	
		0,0597	-0,0005	$1,0360 \cdot 10^{-6}$	-7,5235	
		x_3^2	x_3^3	x_4	x_4^2	
		0,4885	-0,0097	-13,1312	0,6418	
		x_4^3				
		-0,0101				
C_{PVC}	19,7123	x_1^3				0,634
		$-4,2273 \cdot 10^{-5}$				
W_{PLA}	-23,5487	x_1	x_1^2	x_1^3	x_1^4	0,990
		2,6598	-0,1089	0,0018	$-1,1064 \cdot 10^{-5}$	
W_{PVC}	-13,7703	x_1	x_1^2	x_1^3	x_1^4	0,945
		1,1780	-0,0337	0,0004	$-1,7421 \cdot 10^{-6}$	
		x_2	x_2^2	x_2^3	x_3	
		0,0233	-0,0002	$3,9824 \cdot 10^{-7}$	2,3724	
		x_3^2	x_3^3	x_4	x_4^2	
		-0,1306	0,0027	-1,9990	0,0907	
		x_4^3				
		-0,0013				
F_N	0,1683	x_1^2	x_3			0,931
		0,0004	-0,0818			

T a b e l a 7. Parametry modeli procesu separacji elektrostatycznej mieszaniny PLA/PET

T a b l e 7. Model parameters of electrostatic separation process of PLA/PET mixture

Wielkość wyjściowa (model)	Stała regresji (wyraz wolny)	Wartości współczynników modeli występujące przy poszczególnych wielkościach wejściowych				R^2
		x_1	x_1^2	x_1^3	x_1^4	
C_{PLA}	-37,1186	2,0551	-0,0657	0,0009	$-4,0092 \cdot 10^{-6}$	0,965
		x_2^3	x_3	x_3^2	x_3^3	
		$-1,3811 \cdot 10^{-8}$	3,4921	-0,2373	0,0054	
		x_4^3				
		0,0001				
C_{PET}	20,5734	x_1^2				0,365
		-0,0025				
W_{PLA}	-16,6248	x_1	x_1^2	x_1^3	x_1^4	0,914
		1,4819	-0,0544	0,0008	$-4,2529 \cdot 10^{-6}$	
		x_2	x_2^2	x_2^3		
		0,0500	-0,0003	$5,3676 \cdot 10^{-7}$		
W_{PET}	-6,4588	x_1	x_1^3	x_1^4	x_2	0,952
		0,1112	-0,0001	$4,5669 \cdot 10^{-7}$	-0,0361	
		x_2^2	x_2^3	x_3	x_3^2	
		0,0002	$-4,1731 \cdot 10^{-7}$	5,1364	-0,3455	
		x_3^3	x_4	x_4^2	x_4^3	
		0,0078	-2,6576	0,1161	-0,0016	
F_N	8,8348	x_1	x_1^2	x_1^3	x_1^4	0,913
		-0,8280	0,0280	-0,0004	$1,9080 \cdot 10^{-6}$	
		x_3^3	x_4^2			
		-0,0001	-0,0011			

T a b e l a 8. Wartości δ_1 i δ_2 poszczególnych poziomów KD
T a b l e 8. Values of δ_1 and δ_2 for each level of KD

Symbole wartości stałych, %	Poziom KD			
	KD I	KD II	KD III	KD IV
δ_1	0	< 2	< 5	< 10
δ_2	2	5	10	100

zgodność danych doświadczalnych z danymi teoretycznymi. Ocenę tę przeprowadzono według przyjętego kryterium dokładności (KD). Jest ono spełnione wówczas, gdy wartości R^2 i r jednocześnie spełniają zależności:

$$R^2 \geq 0,5 \quad \text{i} \quad \delta_1 \leq r \leq \delta_2 \quad (6)$$

Przyjęto cztery pary wartości δ_1 i δ_2 , na których podstawie analizowano zgodność z KD na czterech poziomach: KD I–KD IV. Przyjęto też następującą skalę zgodności danych pomiarowych z danymi uzyskanymi za pomocą modeli: KD I – zgodność bardzo dobra, KD II – zgodność dobra, KD III – zgodność wystarczająca, KD IV – zgodność niewystarczająca. Wartości δ_1 i δ_2 dla poszczególnych poziomów kryterium KD przedstawiono w tabeli 8.

Analiza każdego modelu matematycznego, spełniającego warunek $R^2 \geq 0,5$, obejmowała wyznaczenie 30 wartości bezwzględnych reszt, stanowiących różnicę wartości danych doświadczalnych i danych otrzymanych z tego modelu. Na podstawie sumy liczby reszt, spełniających poszczególne poziomy kryterium KD, oceniono dokładność otrzymanych modeli. Wyniki tej oceny przedstawiono w tabeli 9.

Liczba modeli spełniających pierwszy warunek ($R^2 \geq 0,5$) kryterium KD wynosi 14. Modele te analizowano szczegółowo, uwzględniając również wartość R_s , będącą średnią arytmetyczną reszt z 30 próbek służących do wygenerowania danego modelu.

Wartości R^2 modeli mieszaniny PLA/PCL wynoszą, odpowiednio, 0,743 (C_{PLA}); 0,813 (W_{PLA}); 0,752 (C_{PCL}); 0,737 (W_{PCL}) oraz 0,755 (F_N). Wszystkie modele spełniają warunek $R^2 \geq 0,5$ kryterium KD. Najmniejszymi wartościami R_s charakteryzowały się modele C_{PCL} i W_{PCL} . Wynosiły one, odpowiednio, 1,8 i 2,3 %. Dominująca liczba reszt tych modeli spełniała kryterium KD na poziomie KD I, co świadczy o bardzo dobrej zgodności danych pomiarowych z danymi modelowymi. Modele C_{PLA} i W_{PLA} charakteryzowały się mniejszą dokładnością niż modele C_{PCL} i W_{PCL} . Model F_N okazał się najmniej dokładny, o czym świadczyła duża liczba reszt tego modelu sklasyfikowanych na poziomach KD III i KD IV.

Wartości R^2 modeli mieszaniny PLA/PVC wynosiły: 0,529 (C_{PLA}); 0,990 (W_{PLA}); 0,634 (C_{PVC}); 0,945 (W_{PVC}) oraz 0,931 (F_N). Wszystkie modele spełniały warunek $R^2 \geq 0,5$ kryterium KD. Największą dokładnością charakteryzowały się modele C_{PVC} i W_{PVC} . Analiza wartości reszt modelu C_{PVC} pozwoliła na stwierdzenie bardzo dużej zgodności danych pomiarowych z danymi modelowymi. Jedynie w odniesieniu do próbki mieszaniny nr 18 (tzn. próbki zawierającej 80 % mas. PLA) wartość pomiarowa i wartość modelowa różniły się istotnie. Przypuszczalnie model C_{PVC} można wykorzystać praktycznie w wypadku mieszanin PLA/PVC o zawartości PLA do ok. 70 % mas. W wypadku modeli opisujących wielkości wyjściowe W_{PLA} i F_N w porównaniu z modelami C_{PVC} i W_{PVC} , można zaobserwować zmniejszenie liczby reszt spełniających kryterium KD na poziomie KD I. Model C_{PLA} charakteryzował się najmniejszą dokładnością spośród wszystkich pięciu modeli separacji mieszaniny PLA/PVC, a odpowiadająca mu wartość R_s wynosiła 5,9 % i była znacznie większa niż wartości R_s charakteryzujące pozostałe cztery modele tej mieszaniny.

Wartości R^2 modeli mieszaniny PLA/PET wynosiły, odpowiednio, 0,965 (C_{PLA}), 0,914 (W_{PLA}), 0,365 (C_{PET}), 0,952 (W_{PET}) oraz 0,913 (F_N). Model C_{PET} nie spełniał pierw-

T a b e l a 9. Liczba reszt spełniających poszczególne poziomy KD
T a b l e 9. Number of residues meeting the different levels of KD

Rodzaj mieszaniny	Model	R^2	Liczba reszt na poszczególnych poziomach KD			
			KD I	KD II	KD III	KD IV
PLA/PCL	C_{PLA}	0,743	13	8	7	2
	W_{PLA}	0,813	8	9	7	6
	C_{PCL}	0,752	18	7	5	0
	W_{PCL}	0,737	22	5	3	0
	F_N	0,755	9	7	10	4
PLA/PVC	C_{PLA}	0,529	15	6	4	5
	W_{PLA}	0,990	18	11	0	1
	C_{PVC}	0,634	29	0	0	1
	W_{PVC}	0,945	22	6	1	1
	F_N	0,931	22	3	3	2
PLA/PET	C_{PLA}	0,965	17	8	4	1
	W_{PLA}	0,914	14	12	2	2
	W_{PET}	0,952	16	9	3	2
	F_N	0,913	12	13	4	1

T a b e l a 10. Krotność występowania wielkości wejściowych w poszczególnych grupach modeli

T a b l e 10. Multiplicity of occurrence of input variables in each group of models

Wielkości wejściowe		Krotność występowania wielkości wejściowych			Suma
		C_{XYZ}	W_{XYZ}	F_N	
Udział masowy składnika A w mieszaninie A/B (x_1), %	x_1	4	6	2	12
	x_1^2	5	5	3	13
	x_1^3	5	6	2	13
	x_1^4	4	6	2	12
	Suma	18	23	9	50
Czas elektryzowania fluidyzacyjnego (x_2), s	x_2	2	3	0	5
	x_2^2	1	5	1	7
	x_2^3	3	5	1	9
	x_2^4	0	0	0	0
	Suma	6	13	2	21
Różnica potencjałów między elektrodami (x_3), kV	x_3	3	3	2	8
	x_3^2	3	3	1	7
	x_3^3	4	4	2	10
	x_3^4	0	0	0	0
	Suma	10	10	5	25
Prędkość obrotowa elektrody walcowej (x_4), min^{-1}	x_4	1	3	0	4
	x_4^2	1	2	1	4
	x_4^3	2	2	0	4
	x_4^4	0	0	0	0
	Suma	4	7	1	12

szezo warunku kryterium KD, dlatego też nie podlegał dalszej analizie, pozostałe modele ten warunek spełniały. Dokładność modeli C_{PLA} , W_{PLA} , W_{PET} i F_N była porównywalna, a odpowiadające im wartości R_s były zbliżone i mieściły się w przedziale 2,5–3,2 %.

Podjęto także próbę ogólnego oszacowania istotności poszczególnych wielkości wejściowych. Za mierzalne kryterium tej oceny przyjęto krotność występowania każdej z wielkości x_1 , x_2 , x_3 i x_4 w poszczególnych grupach modeli C_{XYZ} , W_{XYZ} i F_N . W tym wypadku łączna liczba analizowanych modeli wynosiła 15 (14 modeli przedstawionych w tabeli 9 i 1 model niespełniający warunku $R^2 \geq 0,5$). Uzyskane wyniki analizy przedstawiono w tabeli 10.

Najbardziej istotną wielkością wejściową procesu separacji elektrostatycznej jest udział masowy składników mieszanin, tzn. wielkość wejściowa x_1 , występująca 50 razy we wszystkich 15 analizowanych modelach. Największą krotność (23 razy) występowania x_1 zaobserwowano w modelach (W_{XYZ}) wydajności odzysku poszczególnych frakcji polimerowych.

Różnica potencjałów między elektrodami separatora, tzn. wielkość wejściowa x_3 , jest wielkością drugą pod względem istotności. Występuje 25 razy w 11 modelach stanowiących 73,3 % wszystkich modeli badanych. Krotność występowania x_3 w modelach C_{XYZ} i W_{XYZ} jest jednakowa (po 10 razy).

Czas elektryzowania fluidyzacyjnego, tzn. wielkość wejściowa x_2 , charakteryzuje się istotnością niewiele mniejszą niż x_3 . Występuje 21 razy w 9 modelach stano-

wiących 60 % wszystkich badanych modeli. Największą krotność (13 razy) występowania x_2 zaobserwowano w modelach W_{XYZ} .

Prędkość obrotowa elektrody walcowej, tzn. wielkość wejściowa x_4 , jest najmniej istotną wielkością wejściową procesu separacji elektrostatycznej. Wielkość ta występuje 12 razy w 6 modelach stanowiących 40 % wszystkich modeli badanych. Największą krotność (7 razy) występowania x_4 zaobserwowano w modelach W_{XYZ} .

PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki potwierdzają skuteczność i zalety procesu separacji elektrostatycznej dwuskładnikowych mieszanin tworzyw biodegradowalnych PLA/PCL oraz mieszanin PLA/PVC i PLA/PET.

Stwierdzono, że największy wpływ na efekty takiej separacji ma udział masowy poszczególnych składników danej mieszaniny. Najlepsze efekty separacji mieszaniny PLA/PCL osiągnięto w wypadku próbek o udziale masowym PLA wynoszącym 35–65 % mas. W odniesieniu do pozostałych mieszanin (PLA/PVC, PLA/PET) udział ten wynosi, odpowiednio, 20–80 % i 35–60 % mas.

Opracowane modele procesu separacji elektrostatycznej na ogół poprawnie odzwierciedlają efekty tego procesu. Pozwalają także na ocenę istotności poszczególnych wielkości wejściowych. Mają też znaczenie praktyczne, ponieważ mogą służyć do określenia pełnego obszaru, w którym spełnione są przyjęte kryteria jakości procesu separacji elektrostatycznej.

LITERATURA

- [1] Rabek F.J.: „Współczesna wiedza o polimerach. Wybrane zagadnienia”, PWN, Warszawa 2009.
- [2] „Tworzywa sztuczne – Fakty 2015. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie”.
<http://www.plasticseurope.pl> (02.07.2015)
- [3] Kijeński J., Błędzki K.A., Jeziorska R.: „Odzysk i recykling materiałów polimerowych”, PWN, Warszawa 2011.
- [4] Gente F., La Marca F., Lucci V., Massacci P.: *Waste Management* **2003**, 23, 951.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00088-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00088-6)
- [5] Żakowska H.: *Polimery* **2012**, 57, 613.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.613>
- [6] Błędzki A.K., Gorący K., Urbaniak M.: *Polimery* **2012**, 57, 620. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.620>
- [7] „Recykling tworzyw sztucznych w Europie” (red. Kozłowski M.), Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [8] Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J.: *Waste Management* **2009**, 29, 2625.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>
- [9] Aguado J., Serrano D.: “Feedstock Recycling of Plastic Wastes, RSC Clean Technology Monographs”, Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.
- [10] “Environment and Plastics Industry Council (EPIC), Plastics Recycling Overview, Summary Report by Environment and Plastics Industry Council – A Council of the Canadian Plastics Industry Association”.
<http://www.plastics.ca/epic> (20.06.2012).
- [11] Coleman M.M., Graf R.F., Painter P.C.: “Specific Interaction and the Miscibility of Polymer Blends”, Technomic Publ., Lancaster 1991.
- [12] “Handbook of Plastics Recycling” (red. La Mantia F.), Rapra Technology Ltd., Shawbury 2002.
- [13] Błędzki K.A.: „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997.
- [14] Bedeković G., Salopek B., Sobota I.: *Journal of the Polish Mineral Engineering Society* **2011**, 28, 63.
- [15] Iuga A., Calin L., Neamtu V. i in.: *Journal of Electrostatics* **2005**, 63, 937.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2005.03.064>
- [16] Tilmatine A., Medles K., Younes M. i in.: *IEEE Transactions on Industry Applications* **2010**, 46, 1564.
<http://dx.doi.org/10.1109/TIA.2010.2049553>
- [17] Harper W.R.: “Contact and Frictional Electrification”, Laplacian Press, Morgan Hill 1998.
- [18] Mazumder M.K., Sims R.A., Biris A.S. i in.: *Chemical Engineering Science* **2006**, 61, 2192.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.002>
- [19] Samuila A., Blajan M., Belega R. i in.: *Journal of Electrostatics* **2005**, 63, 955.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2005.03.068>
- [20] Tilmatine A., Medles K., Bendimerad S.-E. i in.: *Waste Management* **2009**, 29, 228.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.008>
- [21] Żakowska H.: „Opakowania biodegradowalne”, COBRO, Warszawa 2003.
- [22] Gołębiowski J., Gibas E., Malinowski R.: *Polimery* **2008**, 53, 799.
- [23] Żenkiewicz M., Żuk T., Błaszowski M., Szumski Z.: *Przemysł Chemiczny* **2013**, 92, 279.
- [24] Żenkiewicz M., Żuk T.: *Przemysł Chemiczny* **2014**, 93, 54.
- [25] Mańczak K.: „Technika planowania eksperymentu”, WNT, Warszawa 1976.
- [26] Polański Z.: „Planowanie doświadczeń w technice”, PWM, Warszawa 1984.
- [27] Korzyński M.: „Metodyka eksperymentu”, WNT, Warszawa 2006.

Otrzymano 27 I 2016 r.