

Marian ŻENKIEWICZ^{a)}, Tomasz ŻUK^{b)}, Mariusz BŁASZKOWSKI^{b)}

^{a)} Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy; marzenk@ukw.edu.pl

^{b)} Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu;

t.zuk@impib.pl, m.blaszkowski@impib.pl

Separacja elektrostatyczna mieszanin polimerowych o różnych zawartościach PVC i PLA

***Streszczenie.** Separacja elektrostatyczna jest jedną ze znanych metod rozdziału mieszanin odpadów tworzyw polimerowych. W procesie tym wykorzystuje się różnicę właściwości tryboelektrycznych polimerów stanowiących daną mieszaninę. Efekty procesu separacji elektrostatycznej zależą od: (a) stopnia naelektryzowania poszczególnych cząsteczek mieszaniny oraz (b) skuteczności rozdziału naelektryzowanej mieszaniny w polu elektrostatycznym.*

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu separacji elektrostatycznej dwuskładnikowych mieszanin tworzywowych o różnych zawartościach (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 i 90% mas.) poli(chlorku winylu) (PVC) i polilaktydu (PLA). Oceniono zdolność naelektryzowania mieszaniny PVC/PLA, czystość oraz wydajność odzysku poszczególnych jej składników. Separację prowadzono za pomocą skonstruowanego przez nas prototypowego stanowiska badawczego, wyposażonego w elektrostatyczny separator walcowy.

ELECTROSTATIC SEPARATION OF POLYMERIC BLENDS OF DIFFERENT PVC AND PLA CONTENTS

***Abstract.** Electrostatic separation is the known method of plastics wastes separation. In this process the difference in triboelectric properties of polymers contained in the mixture are used. The effectiveness of the electrostatic separation process depends on: (a) degree of the electrification of individual mixture molecules and (b) separation of these mixture in a strong electrostatic field. The investigation results of an electrostatic separation process of binary polymeric blends with different (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, and 90 wt%) contents of an polyvinyl chloride (PVC) and polylactide (PLA) are presented. The ability of the electrification of PVC/PLA mixtures, purity and yield of recovery of separated components, was evaluated. The separation was carried out by using a home-made prototype, equipped with a roll-type electrostatic separator.*

1. Wprowadzenie

Jedną z podstawowych operacji jednostkowych recyklingu materiałowego tworzyw polimerowych jest sortowanie mieszaniny tych materiałów na poszczególne frakcje, różniące się właściwościami fizycznymi lub chemicznymi. Sortowanie użytkowych materiałów polimerowych jest procesem trudnym pod względem organizacyjnym i technicznym, a odpowiednio dokładne jej wykonanie decyduje o ilości odzyskanego tworzywa. Duża różnorodność stosowanych materiałów polimero-

wych, implikuje konieczność udoskonalania obecnych oraz wykorzystywania nowych metod sortowania, co jest jednym ze stymulatorów ciągłego rozwoju recyklingu materiałowego użytkowych tworzyw polimerowych [1÷5].

Separacja elektrostatyczna, będąca obecnie w obszarze zainteresowań środowisk naukowego i przemysłowego, stanowi jedną ze znanych oraz coraz częściej stosowanych metod sortowania mieszanin polimerowych. W procesie tym wykorzystuje się różnice właściwości tryboelektrycznych polimerów, a mianowicie,

zdolności do gromadzenia się ładunku elektrostatycznego na powierzchni tworzywa wskutek jego tarcia z innym materiałem. Do najważniejszych operacji występujących w procesie separacji elektrostatycznej zaliczyć można elektryzowanie oraz rozdział mieszaniny naelektryzowanej w silnym polu elektrostatycznym. Elektryzowanie mieszaniny można prowadzić za pomocą: (a) tryboelektryzowania mechanicznego, (b) tryboelektryzowania fluidyzacyjnego, (c) elektryzowania w strumieniu elektronów i jonów lub (d) elektryzowania przez indukcję. Kryteriami wyboru odpowiedniej metody elektryzowania są najczęściej: (a) rodzaj separowanej mieszaniny, (b) koszt operacji, (c) czas jej trwania oraz (d) skuteczność elektryzowania, przy czym skuteczność ta zależy w dużym stopniu od warunków otoczenia. Rozdział naelektryzowanej mieszaniny następuje w polu elektrostatycznym przestrzeni międzyelektrodowej separatora. W zależności od rozwiązań konstrukcyjnych układu rozdzielania elektrostatycznego, wyróżnić można dwa rodzaje separatorów: (a) separator swobodny z dwoma równoległymi, pionowo ułożonymi elektrodami płytowymi; (b) separator walcowy składający się z uziemionej elektrody walcowej oraz elektrody połączonej z biegunem wysokiego napięcia źródła zasilającego. Reasumując, separacja elektrostatyczna mieszaniny tworzyw polimerowych jest procesem znanym, jednak ze względu na dużą liczbę zmiennych wejściowych, nie do końca poznany [6÷12].

Celem niniejszej pracy jest określenie możliwości separacji elektrostatycznej dwuskładnikowych mieszanin polimerowych o różnych zawartościach poli(chlorku winylu) (PVC) i polilaktydu (PLA). Polimery te mają zbliżoną gęstość, co utrudnia ich rozdzielanie metodami klasycznymi. Ponadto tworzywa biodegradowalne, do których zalicza się PLA, mogą w przyszłości występować w dość dużych ilościach, jako odpady pokonsumpcyjne, pochodzące głównie z przemysłu opakowaniowego. Będzie to stymulować prace nad technologią ich recyklingu. Badania wykonano przy uży-

ciu prototypowego elektrostatycznego separatora walcowego mieszanin polimerowych, zbudowanego w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników. Umożliwiły one określenie charakterystyk eksploatacyjnych separatora oraz oszacowanie zdolności elektryzowania i rozdziału badanych mieszanin, elektryzowanych fluidyzacyjnie.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

W badaniach wykorzystano następujące materiały: (a) poli(chlorek winylu) (PVC) w postaci granulek o średniej masie około 35,3 mg, typ WT-14 (ANWIL, Polska), o gęstości 1,5 g/cm³, (b) polilaktyd (PLA) w postaci granulek o średniej masie około 39,2 mg, typ 2003D (NatureWorks, USA), o gęstości 1,3 g/cm³.

2.2. Przygotowanie próbek

Przedmiotem badań były dwuskładnikowe mieszaniny granulatów PVC i PLA o różnej zawartości poszczególnych składników, których gęstość jest w przybliżeniu taka sama. Przygotowano je przy użyciu wagi laboratoryjnej PS/600/C/2 (Radwag, Polska) o dokładności ±1 mg. Skład oraz symbol mieszanin badanych przedstawiono w tab. 1.

Tab.1. Skład i symbol mieszanin badanych.

Rodzaj tworzywa	Symbol mieszaniny								
	Zawartość poszczególnych składników mieszaniny, %								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
PVC	10	20	30	40	50	60	70	80	90
PLA	90	80	70	60	50	40	30	20	10

2.3. Metodyka badań

Separację składników mieszanin M1÷M9 przeprowadzono z wykorzystaniem prototypowego stanowiska badawczego, wyposażonego w elektrostatyczny separator walcowy,

którego charakterystykę opisano szczegółowo w literaturze [8].

Urządzenie to jest wyposażone w tryboelektryzator fluidyzacyjny i tryboelektryzator mechaniczny, z których każdy może być stosowany alternatywnie. Porcje mieszanin elektryzowanych fluidyzacyjnie, każda o masie 0,4 kg, wprowadzano do komory tryboelektryzatora fluidyzacyjnego i elektryzowano przez czas ściśle określony. Następnie były one wysypywane do podajnika wibracyjnego, transportującego je na powierzchnię uziemionej elektrody walcowej. Separacja poszczególnych składników zachodziła w polu elektrostatycznym przestrzeni międzyelektrodowej, tzn. pomiędzy uziemioną elektrodą walcową i eliptyczną elektrodą wysokiego napięcia. Produkty separacji kierowano do trzech pojemników P, L lub PL zawierających odpowiednio frakcje: z dominującym udziałem PVC, z dominującym udziałem PLA oraz nierozdzieloną (tzn. zawierającą nienaelektryzowane lub słabo naelektryzowane granulki PVC i PLA, przy czym udział procentowy obu tych składników we frakcji nierozdzielonej jest inny niż w mieszaninie badanej).

Na podstawie badań wstępnych ustalono trzy wielkości stałe procesu separacji, których wartość była niezmienna podczas wszystkich pomiarów. Były to: (a) prędkość obrotowa uziemionej elektrody walcowej wynosząca 30 min^{-1} , (b) częstotliwość drgań podajnika wibracyjnego o wartości 50 Hz, (c) napięcie stałe eliptycznej elektrody wysokiego napięcia równe 20 kV.

Podczas badań określono:

a) Wartość powierzchniowego potencjału $[(U)_E]$ elektrostatycznego danej mieszaniny bezpośrednio po jej elektryzowaniu, będącego pośrednią miarą gęstości elektrostatycznego ładunku powierzchniowego cząsteczek tej mieszaniny. Pomiar wykonywano za pomocą lokalizatora elektryczności statycznej typu 983v2 (MEECH, Anglia) z odległości 30 mm od powierzchni mieszaniny badanej.

b) Czystość (C_T) frakcji danego składnika uzyskanego w procesie separacji (ang. *piurity*), definiowaną za pomocą wzoru:

$$C_T = \frac{m_T}{m_{FT}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: T – symbol danego składnika (dalej przyjęto literą P oznaczać PVC, a literą L oznaczać PLA), m_T – masa składnika T znajdującego się we frakcji z dominującym udziałem tego składnika, m_{FT} – masa frakcji z dominującym udziałem składnika T .

c) Wydajność (W_T) odzysku danego składnika w procesie separacji (ang. *yield*) definiowaną za pomocą wzoru:

$$W_T = \frac{m_T}{m_{MT}} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: m_{MT} – masa składnika T , znajdującego się w mieszaninie poddawanej separacji (pozostałe symbole – jak we wzorze (1)).

d) Udział (F_N) frakcji nierozdzielonej:

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

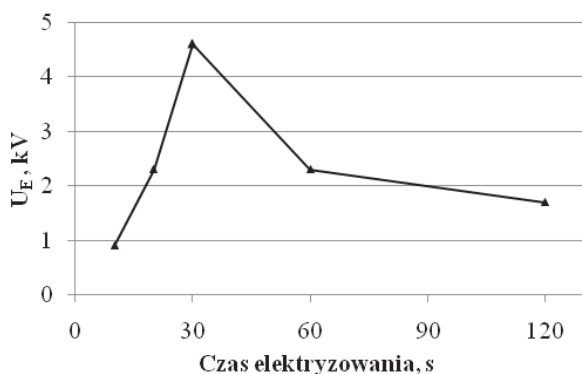
gdzie: m_N – masa frakcji nierozdzielonej, M_P – masa próbki mieszaniny poddawanej separacji ($M_P = 0,4 \text{ kg}$).

Wyznaczenie charakterystyk opisanych wyżej przeprowadzono w dwóch etapach. W etapie pierwszym zbadano wpływ czasu elektryzowania fluidyzacyjnego próbek mieszaniny M5 (tzn. o jednakowej zawartości PVC i PLA), na wartości U_E , C_P , C_L , W_P , W_L i F_N . Czas elektryzowania tych próbek wynosił odpowiednio: 10, 20, 30, 60 lub 120 s. W etapie drugim określono wpływ składu ilościowego mieszanin elektryzowanych fluidyzacyjnie przez 30 sekund (próbki mieszanin M1÷M9) na wartości C_P , C_L , W_P , W_L i F_N .

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Wpływ czasu elektryzowania fluidyzacyjnego na niektóre charakterystyki procesu separacji mieszaniny zawierającej jednakowe udziały PVC i PLA

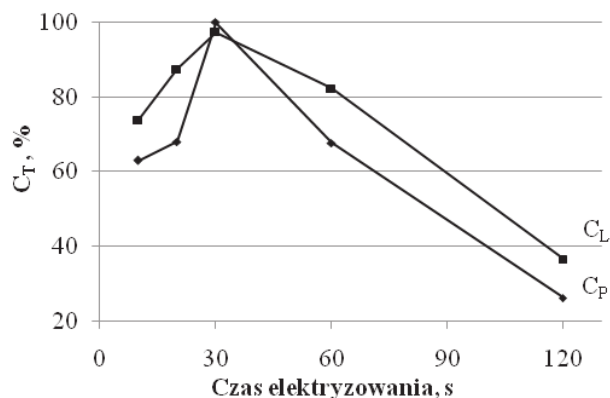
Wyniki badań wpływu czasu elektryzowania fluidyzacyjnego mieszaniny M5 na wartość powierzchniowego potencjału (U_E) elektrostatycznego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wpływ czasu elektryzowania fluidyzacyjnego mieszaniny M5 na wartość powierzchniowego potencjału (U_E) elektrostatycznego

Z naszych badań wynika, że w początkowej fazie elektryzowania fluidyzacyjnego wzrasta wartość powierzchniowego potencjału elektrostatycznego, a tym samym gęstość powierzchniowa ładunku elektrostatycznego mieszaniny zawierającej takie same udziały masowe PVC i PLA, osiągając maksimum wynoszące 4,6 kV po około 30 s elektryzowania. Dalsze elektryzowanie powoduje zmniejszenie wartości U_E , która po pierwszej minucie elektryzowania maleje do poziomu 2,3 kV, a po dwóch minutach elektryzowania wynosi już 1,7 kV. Podobne zjawisko zaobserwowano podczas separacji elektrostatycznej mieszaniny kopolimeru akrylonitrylo-butadienowo-styrenowego (ABS) i poli(metakrylanu metylu) (PMMA) [13]. Elektryzowanie mieszaniny w czasie powyżej 30 s powoduje w niektórych cząsteczkach nadmierny wzrost ładunków elektrostatycznych o znakach przeciwnych. Zgodnie z prawem Coulomba, cząsteczki te przyciągają się, tworząc aglomeraty, co prowadzi do kompensacji ładunków elektrostatycznych przejawiającej się zmniejszeniem wartości U_E . Inną grupę stanowią cząsteczki, w których następuje neutralizacja ładunku elektrostatycznego spowodowana zbyt długim czasem ich elektryzowania, co także powoduje zmniejszenie wartości U_E . Zjawisko to może być również związane z bliżej niepoznanymi właściwościami powierzchni elektryzowanych polimerów, jak donoszą autorzy publikacji [12].

Przebiegi zmian czystości (C_P) frakcji PVC i czystości (C_L) frakcji PLA w zależności od czasu elektryzowania mieszaniny M5 przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wpływ czasu elektryzowania fluidyzacyjnego mieszaniny M5 na czystość (C_P) frakcji PVC i czystość (C_L) frakcji PLA

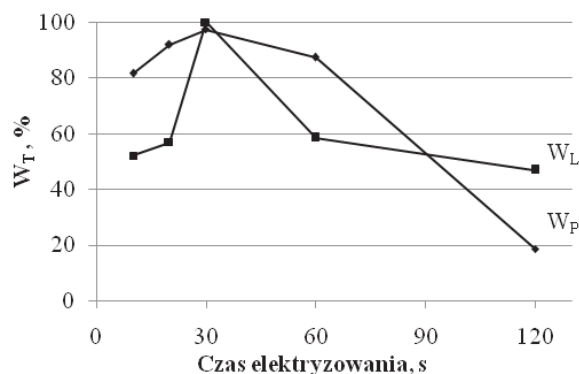
Podczas rozdzielania mieszanin badanych zaobserwowano, że cząsteczki PVC są odchylane przez eliptyczną elektrodę wysokiego napięcia z dużym przyspieszeniem i wpadają do pojemnika P. Świadczy to o tym, że są one elektryzowane ujemnie. Cząsteczki PLA przywierają do powierzchni uziemionej elektrody walcowej i są z niej zgarniane za pomocą rakla lub szczotki po czym wpadają do pojemnika L. Zatem cząsteczki PLA podczas tarcia z cząsteczkami PVC zyskują ładunek dodatni. Podczas badań stwierdzono ponadto, że frakcję nierozdzieloną stanowiły głównie cząsteczki PLA. W tej sytuacji postanowiono połączyć frakcję nierozdzieloną z frakcją PLA.

Przebiegi zmian wartości C_P i C_L w zależności od czasu elektryzowania mieszaniny M5 są podobne. W obu przypadkach wartości maksymalne wynoszące 100% dla PVC i 97% dla PLA uzyskano po 30 s elektryzowania, a więc w czasie elektryzowania, w którym zaobserwowano największą wartość U_E (rys. 1). Następnie, wraz ze wzrostem czasu elektryzowania, zmniejszają się szybko czystości obu frakcji polimerowych, osiągając wartości mini-

malne ($C_P = 26\%$, $C_L = 36,5\%$) w czasie elektryzowania wynoszącym 120 s.

Zmniejszanie się wartości C_P i C_L wraz ze wzrostem czasu elektryzowania mieszaniny M5 związane jest ze zmniejszaniem się wartości U_E . Przypuszcza się, że przyczyną różnic w wartościach zmian czystości frakcji PVC i PLA mogą być różnice w gęstości powierzchniowej ładunków elektrostatycznych zgromadzonego na powierzchniach cząsteczek tych tworzyw. Różnice w podatności na gromadzenie ładunków elektrostatycznych, powstających pod wpływem tarcia, wynikają z różnic w budowie tych polimerów.

Wyniki badań wpływu czasu elektryzowania fluidyzacyjnego mieszaniny M5 na wartości W_P i W_L przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Wpływ czasu elektryzowania fluidyzacyjnego mieszaniny M5 na wydajność (W_P) odzysku PVC i na wydajność (W_L) odzysku PLA

Podobnie jak w przypadku czystości, najwyższe wydajności odzysku frakcji PVC i PLA uzyskano po 30 s elektryzowania. Wynosiły one odpowiednio 97 oraz 100%. Dalsze elektryzowanie w czasie 60 s powoduje szybkie zmniejszenie wydajności odzysku frakcji PLA, podczas gdy wydajność odzysku frakcji PVC maleje stopniowo. Minimalne wartości W_P i W_L , będące ponad dwukrotnie mniejsze od wartości maksymalnych, uzyskano po 120 s elektryzowania.

Zmniejszenie wydajności odzysku poszczególnych frakcji polimerowych wraz ze wzros-

tem czasu elektryzowania spowodowane jest zmniejszeniem wartości U_E (rys. 1). Pozwala to przypuszczać, że zmiany gęstości powierzchniowej ładunku elektrostatycznego cząsteczek mieszaniny M5 mogą wpływać w sposób istotny na zmianę wydajności odzysku PVC i PLA. Zmiany te może powodować także różny stopień naelektryzowania (różne wartości bezwzględne ładunków elektrostatycznych) cząsteczek każdego z tych polimerów. Natomiast przyczyną różnic w wartościach odzysku PVC i PLA w czasie od 10 do 60 s elektryzowania może być większy stopień naelektryzowania cząsteczek PVC. Świadczy o tym duże ich przyspieszenie w polu elektrostatycznym i mały udział w frakcji nierozdzielonej (tzn. w pojemniku PL).

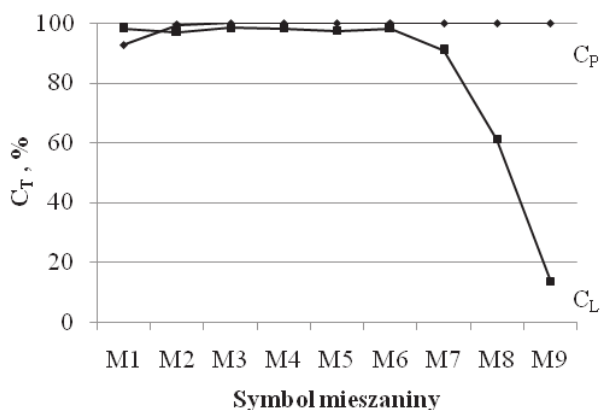
Z przyjęcia maksymalnych wartości C_P i C_L , jako nadrzędnego kryterium doboru czasu elektryzowania fluidyzacyjnego wynika, że czas ten powinien wynosić 30 s. Wysoka skuteczność procesu separacji elektrostatycznej mieszaniny PVC/PLA przy tak krótkim czasie elektryzowania jest korzystna ze względów ekonomicznych.

3.2. Wpływ składu mieszanin PVC/PLA na niektóre charakterystyki procesu separacji

Wyniki badań wpływu składu mieszanin M1÷M9 elektryzowanych fluidyzacyjnie na wartości C_P i C_L , W_P i W_L przedstawiono na rys. 4 i rys. 5.

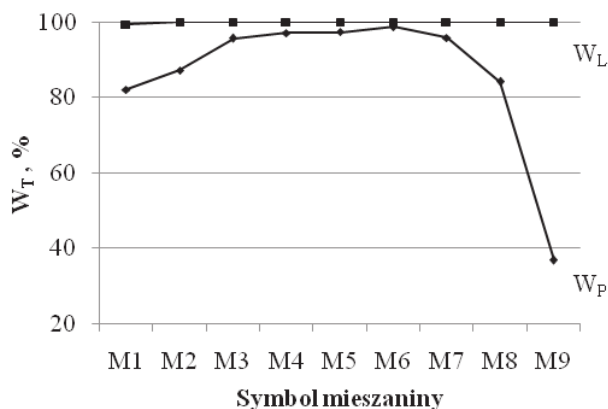
Czystość (rys. 4) i wydajność (rys. 5) odzysku poszczególnych frakcji polimerowych, zależą od udziału masowego każdego ze składników tych mieszanin. Zmiany tego udziału powodują zmiany warunków elektryzowania, co z kolei implikuje zmiany gęstości powierzchniowej ładunku elektrostatycznego, mającego podstawowy wpływ na przebieg procesu separacji elektrostatycznej.

Z rys. 4 wynika, że zwiększanie zawartości PVC w kolejnych mieszaninach nie wpływa na zmianę czystości tego polimeru. Wartość C_P w całym zakresie badanym utrzymuje się na stałym, wysokim poziomie przekraczającym



Rys. 4. Wpływ składu mieszanin M1÷M9 elektryzowanych fluidyzacyjnie na czystość (C_P) frakcji PVC i czystość (C_L) frakcji PLA

99%. Przebieg zmian czystości frakcji PLA w mieszaninach od M1 do M6 ma podobny charakter do przebiegu zmian czystości PVC.



Rys. 5. Wpływ składu mieszanin M1÷M9 elektryzowanych fluidyzacyjnie na wydajność (W_P) odzysku PVC i na wydajność (W_L) odzysku PLA

W większości przypadków, wartości C_L w mieszaninach M1÷M6 były około 2% mniejsze w porównaniu do wartości C_P . Dalsze zwiększenie zawartości PVC w kolejnych mieszaninach, powyżej 60%, powodowało szybkie zmniejszenie czystości frakcji PLA. Mogło być to spowodowane coraz mniejszymi wartościami bezwzględnego ładunku elektrostatycznego cząsteczek tego polimeru, przejawiającą się obniżeniem wartości C_P .

Z rys. 5 wynika, że największe wydajności odzysku PVC wynoszące ponad 99% uzyskać można dla mieszanin zawierających od 30 do 70% tego składnika. Poniżej 30 oraz powyżej 70% zawartości PVC wydajności odzysku tego polimeru szybko malały. Spowodowane jest to nierównowagą masy elektryzowanych składników, co zmniejsza wartości powierzchniowego potencjału elektrostatycznego cząsteczek PVC i tym samym obniża wydajność odzysku tego polimeru. Ponad 70% nadmiar jednego ze składników mieszaniny PVC/PLA wpływa zatem negatywnie na wydajność odzysku PVC. Przebieg zmian wydajności odzysku PLA ma odmienny charakter w porównaniu do przebiegu zmian wydajności odzysku PVC. Wartości W_L we wszystkich mieszaninach badanych wynosiły ponad 99,5%, co jest wynikiem bardzo dobrym i świadczy o braku wpływu składu ilościowego mieszaniny na wydajność odzysku PLA.

4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań dowodzą ogólnej poprawności rozwiązań konstrukcyjnych prototypowego separatora elektrostatycznego. Potwierdzają także wstępnie duże możliwości procesu elektrostatycznej separacji mieszanin polimerowych.

Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć istotny wpływ czasu elektryzowania na poszczególne wielkości badane. Można także uznać, że w warunkach prowadzonych badań mieszaniny M5 istnieje możliwość uzyskania dużych czystości frakcji PVC i PLA. Wydajności odzysku obu składników mieszaniny są największe w przedziale do około 30 s elektryzowania, a następnie szybko maleją.

Rezygnując z wyodrębniania frakcji nierozdzielonej w procesie separacji jednostopniowej mieszanin od M3 do M6 możliwe jest uzyskanie czystości oraz wydajności odzysku obu składników na wysokim poziomie, co świadczy o dużej sprawności procesu separacji elektrostatycznej.

Badania zrealizowano w ramach projektu VENTURES/2013-11/10 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Literatura

1. Kozłowski M. (red.): *Recykling tworzyw sztucznych w Europie*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006
2. Kijeński J., Błędzki K. A., Jeziórska R.: *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, PWN, Warszawa 2011.
3. Al-Salem S. M., Lettieri P., Baeyens J.: *Recycling and recovery router of plastic solid waste*, Waste Manag. 2009, **29**, 2625-2643.
4. Żenkiewicz M., Żuk T., Królikowski K.: *Metody sortowania odpadów tworzyw polimerowych*, Przetwórstwo Tworzyw 2012, nr 6 (150), 692-698
5. Aguado J., Serrano D.: *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, RSC Clean Technology Monographs, Ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.
6. Tilmatine A., Bendimerad S.: *Plastic wastes recovery using electrostatic forces*, Front. Electr. Electron. Eng. China 2009, **4**, 446-450.
7. Higashiyama Y., Ujiie Y., Asano K.: *Triboelectrification of Plastic Particles on a Vibrating Feeder Laminated with a Plastic Film*, J. Electrostat. 1997, **42**, 63-68.
8. Żenkiewicz M., Żuk T., Błaszowski M., Szumski Z.: *Elektrostatyczny separator walcowy mieszanin tworzyw polimerowych*, Przemysł Chemiczny 2013, **92**, 279-283.
9. Iuga A., Calin L., Neamtu V., Mihalcioiu A., Descalescu L.: *Tribocharging of plastics granulates in a fluidized bed device*, J. Electrostat. 2005, **63**, 937-942.
10. Pearse M.J., Hickey T.J.: *The separation of mixed plastics using a dry, triboelectric technique*, Resource Recovery and Conservation 1978, **3**, 179-190.
11. Tilmatine A., Medles K., Younes M., Bendaout A., Descalescu L.: *Roll-type versus free-fall electrostatic separation of tribocharged plastic particle*, Univ. Djilali Liabes of Sidi Bel Abbes, Sidi Bel Abbes 2010.
12. Németh E., Albrecht V., Schubert G., Simon F.: *Polymer tribo-electric charging: dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity*, J. Electrostat. 2003, **58**, 3-16.
13. Żenkiewicz M., Żuk T., Błaszowski M.: *Badania procesu separacji elektrostatycznej mieszanin polimerowych o różnych zawartościach ABS i PMMA*, Polimery 2014, **59** (w druku).