

## Flotačná separácia PET zo zmesi odpadových plastov PET, PVC a PS

Martin Sisol<sup>1</sup>, Eubica Kozáková a Tomáš Bakalár

### *Flotation separation of PET from a PET, PVC and PS mixture by the hydrofilization of the PET surface in NaOH solutions*

*Recycling is the most effective method of waste minimization created by the human activity. The idea of waste re-use as a result of environmental, social and economical factors is becoming very relevant in the last decades.*

*The portion of plastics in the municipal waste is growing year by year as also is its use in the wrapping industry.*

*A condition for recycling technologies is the input of highly pure plastics (without undesirable admixtures) suitable for recycling. Various separation technologies can be used which provide separation of particular components of plastic waste and contaminants.*

*Flotation is one of the separation methods used especially for the ore beneficiation but recently is widely also used for the separation of various types of waste.*

*Plastics, which are not possible to be separated by gravitational methods (because they have almost the same density), PET from beverage bottles, PVC from bottles and foils and PS from beverage beakers, were studied. By changing the surface properties of PET from naturally hydrophobic to hydrophilic by the adjustment in a NaOH solution, PET with the recovery of up to 99 % in the non-foamy product and with the product purity of up to 98 % was acquired by the flotation.*

**Key words:** plastics flotation, plastics separation.

### Úvod

Zvyšujúci sa záujem o recykláciu rôznych druhov plastov spôsobuje potrebu ich dôkladnej separácie. Pri separácii plastov, ktoré sa výraznejšie líšia svojou hustotou, sú známe rôzne možnosti ich gravitačnej separácie. Avšak pri plastoch, ktorých hustota je vyššia ako hustota vody, ale rozdiel ich hustôt je minimálny a neumožňuje efektívnu gravitačnú separáciu, sa javí ako jedna z účinných separačných techník aj flotácia.

Flotácia je založená na separácii materiálov s rozdielnymi povrchovými vlastnosťami - na ich hydrofóbnosti a hydrofilnosti, t.j. na ich rozdielnom zmáčaní kvapalinou. Na hydrofóbne častice sa adherujú bubliny, pričom dochádza k vzniku agregátov častica – bublina. Podľa základného teoretického predpokladu flotuje taká častica, ktorej hustota je nižšia ako hustota flotačného roztoku (Basařová, 2003). Flotácia je jednou zo separačných metód využívanou hlavne pri úprave rúd, ale v poslednej dobe si nachádza široké uplatnenie aj pri separácii rôznych druhov odpadov. Flotácia plastov v porovnaní s flotáciou rúd sa vyznačuje množstvom odlišností, spôsobených rozdielnymi fyzikálnymi vlastnosťami plastov a minerálnych zŕn, ako napr. nízkou objemovou hmotnosťou, nízkou povrchovou energiou, atď. Veľkosť častíc plastov, ktoré môžu byť flotované je podstatne väčšia ako veľkosť zŕn vo flotácii minerálov a uhlia (Fraunholz, 1997).

Najvýznamnejším rozdielom medzi flotáciou minerálov a plastov je skutočnosť, že zatiaľ čo minerály majú povrchy, so značnou reaktivitou, vyjadrenou vysokou energiou, povrch plastov je zložený z nízko povrchovo energetických organických zložiek (Shent, 1999). Zo stavby a zloženia plastov vyplýva:

- niektoré polyméry obsahujú nepolárne funkčné skupiny, iné zasa polárne funkčné skupiny, obsahujúce elektronegatívne atómy O, N a Cl;
- rôzne nepolárne skupiny, sú aromatické, alebo alifatické;
- plasty sa spravidla skladajú zo zmesi polymérov;
- plasty nie sú čisté polyméry, resp. ich zmesi, ale obsahujú aj rôzne aditíva.

Väčšina plastov je prirodzene hydrofóbná, t.j. bublinky vzduchu majú vysokú afinitu k ich povrchom nachádzajúcim sa vo flotačnom prostredí. Ak chceme pomocou flotácie efektívne odseparovať jednotlivé druhy plastov od seba, je nutné selektívne zmeniť povrchové vlastnosti jedného z nich, to zmáčateľnosť. Táto selektívna hydrofilizácia (selektívne zmáčanie) môže byť pri plastoch dosiahnutá rôznymi postupmi. Môže to byť:

- o flotácia v kvapaline so špecifickou hodnotou povrchového napätia, tzv. gama – flotácia;
- o selektívne zmáčanie povrchu plastov chemickou adsorpciou chemikálií;
- o flotácia po selektívnom zmáčaní dosiahnutom fyzikálnou úpravou;
- o selektívna modifikácia povrchu plastu chemickou úpravou.

<sup>1</sup> Ing. Martin Sisol, Ing. Eubica Kozáková, Ing. Tomáš Bakalár, TU v Košiciach, Fakulta Baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií, Park Komenského 19, 042 00 Košice, [martin.sisol@tuke.sk](mailto:martin.sisol@tuke.sk), [lubica.kozakova@tuke.sk](mailto:lubica.kozakova@tuke.sk), [tomas.bakalar@tuke.sk](mailto:tomas.bakalar@tuke.sk).

Ďalší významný rozdiel medzi flotáciou minerálov a plastov je **hydrodynamika flotačného prostredia** spojená s **veľkosťou častíc plastov, ich tvarom a hustotou**. Zatiaľ čo flotačná veľkosť minerálnych zŕn je pod 0,1 mm, ich hustota je väčšinou vyššia ako  $2 \text{ g.cm}^{-3}$  a tvar je izomérický, pri plastoch je tvar flotovaných častíc doštičkovitý, s hrúbkou okolo 0,1 mm, pričom ďalšie dva rozmery sú až do 1 cm a hustota je do  $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Je známe, že turbulenciou sú viac ovplyvnené častice väčších rozmerov, a preto agregáty *bublina - častica plastu, resp. niekoľko bublín a častica plastu* sú turbulenciou ovplyvnené viac, ako agregáty tvorené bublinami a minerálnymi časticami. Turbulentné prúdenie kvapaliny vo flotačnej nádobe spôsobuje odtrhnutie už adherovaných bublín z povrchu častíc plastov, dôsledkom čoho je zvyšovanie priemernej mernej hmotnosti agregátov *bublina - častica plastu*, znižovanie flotačnej výťažnosti a dokonca až potlačenie flotácie (Basařová, 2003).

### Experimentálna časť - materiál a metódy

**Vzorka:** Na experimenty bola použitá vzorka drvených plastov **PVC** (polyvinylchlorid), **PET** (polyetylentereftalát) a **PS** (polystyrén). PET pochádzal z rôznych použitých nápojových fliaš, PVC z použitých obalových fólií a fliaš a PS z použitých obalov od jogurtov a kávy. Vlastnosti použitých plastov sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1. Vlastnosti použitých plastov.

Tab. 1. Properties of used plastics.

Plast:	PVC	PS	PET
Hustota [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	1.35 - 1.41*	1.04 - 1.08*	1.35 - 1.41*
Farba	transparentná	hnedá, biela	zelená

\* (Pascoe, 1999)

**Chemikálie:** V prílohe chemikálii bol použitý *NaOH* – 4 % a 6 % vodný roztok a *PEG* (polyethylénglykol) vo funkcii peniča.

**Zdrobňovanie:** Na tento experiment boli použité plasty, drvené na priemyselnom drviči plastov *DP 15*



(od firmy *Profing Piešťany, s.r.o.*) vo firme *Kosit, a.s., Košice*. Výstupné sito drviča malo priemer 10 mm, ale množstvo podrvených častíc jedným rozmerom presahovalo tento rozmer (niektoré častice dosahovali veľkosť až 60 mm). Niektoré častice po drvení nemali doštičkovitý tvar, ale boli rôzne zdeformované, pozohýnané a skrútené (*Obr. 1*).

**Obr. 1.** Tvar zle flotovateľných častíc plastov podrvených na priemyselnom drviči plastov *DP 15*

**Fig. 1.** Shape of badly flotating plastic particles cutted by the industrial plastic shredder *DP 15*

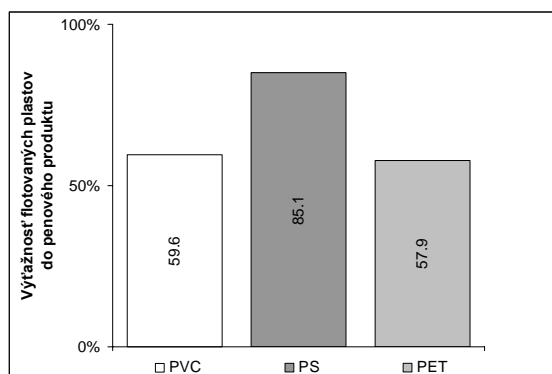
**Predúprava vzorky:** Vzorky plastov ( po 10 g z každého druhu) boli premiešavané v 200 ml 4 % a 6 % roztoku *NaOH* laborátnym miešadlom s ohrevom počas 30 minút. Teplota roztoku *NaOH* sa pre jednotlivé merania menila v rozsahu od 20 do 80 °C. Účelom predúpravy bola selektívna modifikácia povrchu PET, a tým jeho hydrofilizácia. Zároveň sa vzorka zbavila znečistenia (zvyškov nápojov, jedla, lepidiel a zvyškov etikiet). Kúsky polyetylénu z podrvených uzáverov nápojových fliaš tvorili plávajúcu frakciu na hladine roztoku *NaOH* a boli pinzetou odobrané. Následne bola vzorka triedená na site o okatosti 1 mm a dôkladne prepláchnutá pod tečúcou vodou, čím sa zbavila zvyškov rozpadnutých papierových etikiet.

**Flotácia:** Na flotačné experimenty bola použitá laborátna flotačná cela typu *DV - 2* o objeme 1,5 l. Prietok vzduchu bol  $150 \text{ l. m}^{-2}.\text{min}^{-1}$  a otáčky miešadla nastavené na  $840 \text{ ot.min}^{-1}$ . Flotácia prebiehala pri teplote 20 °C a flotačný roztok tvorila voda, alebo voda s prídavkom  $40 \text{ mg.l}^{-1}$  *PEG* ako peniča. Flotačný čas bol 5 minút a následne bol penový aj nepenový produkt odobratý, prepláchnutý, vysušený, opticky podľa sfarbenia boli jednotlivé druhy plastov od seba oddelené a zvážené.

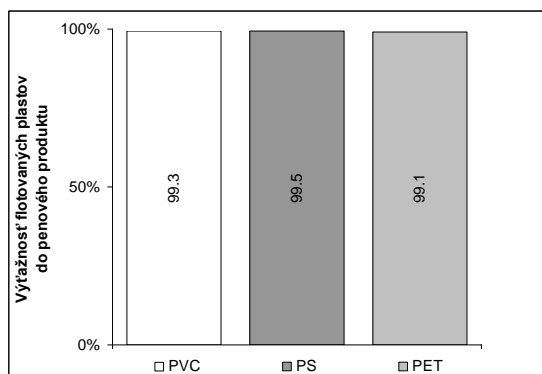
### Výsledky a diskusia

Všetky použité plasty sú prirodzene hydrofóbne, čo znamená, že sú ľahko flotovateľné. Pri flotačných testoch vo flotačnej cele bez prídavku peniča je však výťažnosť PVC a PET do penového produktu nižšia ako 60 % a výťažnosť PS 85 % (*obr. 2*). Rozdiel medzi flotovateľnosťou PVC, PET a PS bol spôsobený nižšou hustotou častíc PS, a tým aj lepšou dispozíciou pre vytváranie agregátov so vzduchovými bublinami s nižšou

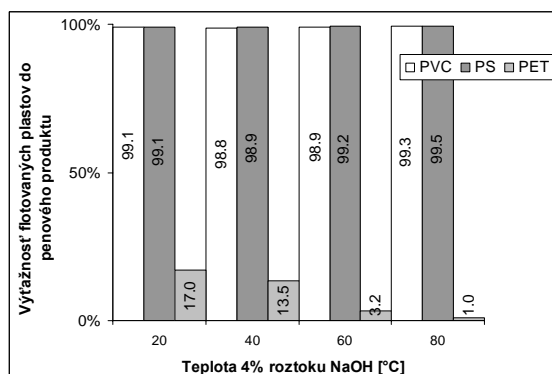
hustotou, ako je hustota flotačného média. Nízka prirodzená flotovateľnosť je spôsobená tým, že počas drvenia vzorky v priemyselnom drviči plastov DP 15 boli častice počas procesu zdrobňovania značne zdeformované, pozohýnané a skrútené a častice väčších rozmerov flotovali ťažšie ako častice menšie a nezdeformované (obr. 1). Pri zdeformovaných časticách bubliny vzduchu ťažšie nachádzajú voľné dostatočne veľké plochy, vhodné na ich prichytenie na povrchu plastov a následkom turbulencie flotačného prostredia aj adherované bubliny boli z týchto plôšok strhávané. Prídavkom PEG dochádza vo flotačnom prostredí k vytváraniu bublín menšieho priemeru, ktoré sa ľahšie adherujú aj na povrchu problematických častíc plastov. Taktiež sa na povrchu flotačného roztoku tvorí vrstva peny, ktorá zabraňuje vypadávaní vyflotovaných častíc plastov z penového produktu späť do flotačného roztoku. Výťažnosť jednotlivých druhov plastov do penového produktu s použitím peniča je nad úrovňou 99 % (obr. 3.).



Obr. 2. Prirodzená flotovateľnosť plastov PVC, PS a PET zdrobnených pomocou priemyselného drviča plastov DP 15. Flotácia prebehla vo vode bez prídavku PEG ako peniča.  
Fig. 2. Natural flotability of PVC, PS and PET plastics cutted by the industrial shredder of plastics DP 15. Flotation was realised in water without adding PEG as a frother.

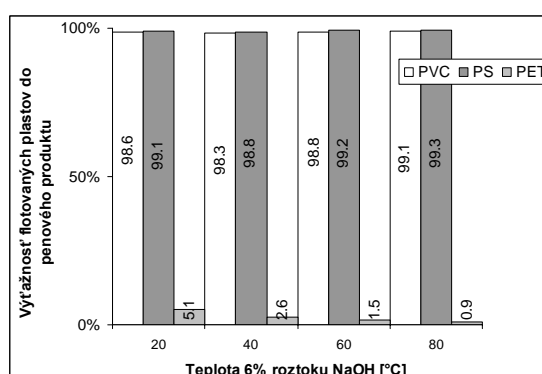


Obr. 3. Prirodzená flotovateľnosť plastov PVC, PS a PET zdrobnených pomocou priemyselného drviča plastov DP 15. Flotácia prebehla vo vode s prídavkom PEG ako peniča s koncentráciou 40 mg.l<sup>-1</sup>.  
Fig. 3. Natural flotability of PVC, PS and PET plastics cutted by the industrial shredder of plastics DP 15. Flotation was realised in water with adding PEG as a frother



Obr. 4. Závislosť výťažnosti plastov PVC, PS a PET do penového produktu na teplote 4 % roztoku NaOH, v ktorom počas doby 30 minút prebieha predúprava plastov pred ich flotáciou v laboratórnom flotačnom stroji DV - 2. Koncentrácia peniča PEG 40 mg.l<sup>-1</sup>.

Fig. 4. Dependence of PVC, PS and PET plastics recovery to the froth product on the temperature of 4 % NaOH solution in which the treatment of plastics was made for 30 minutes before flotation in the laboratory flotation apparatus DV - 2. The frother PEG concentration was 40 mg.l<sup>-1</sup>.



Obr. 5. Závislosť výťažnosti plastov PVC, PS a PET do penového produktu na teplote 6 % roztoku NaOH v ktorom počas doby 30 minút prebieha predúprava plastov pred ich flotáciou v laboratórnom flotačnom stroji DV - 2. Koncentrácia peniča PEG 40 mg.l<sup>-1</sup>.

Fig. 5. Dependence of PVC, PS and PET plastics recovery to the froth product on the temperature of 6 % NaOH solution in which the treatment of plastics was made for 30 minutes before flotation in laboratory flotation apparatus DV - 2. The Frother PEG concentration was 40 mg.l<sup>-1</sup>.

Pre selektívnu flotáciu jednotlivých druhov plastov je nutné zabezpečiť **selektívnu hydrofilizáciu povrchu** jedného z nich. V tomto prípade sme sa pokúšali modifikovať povrch PET pomocou chemickej úpravy. Pri zvýšenej teplote a prítomnosti NaOH dochádza k hydrolyze povrchu PET, a tým k karboxylových funkčných skupín v jeho štruktúre, čo spôsobuje hydrofilizáciu jeho povrchu. Na obr. 4. sú výsledky vplyvu teploty 4 % roztoku NaOH (použitého na predúpravu sledovaných druhov plastov) na flotačnú výťažnosť. Z obrázku je vidieť, že predúprava v NaOH nevyplýva na flotovateľnosť PVC a PS, ale značne potláča flotovateľnosť PET. Výťažnosť PET do penového produktu klesá pri teplote roztoku NaOH 20 °C na hodnotu 17 % a pri teplote 80 °C až na 1 %. Výsledky v Obr. 5. znázorňujú závislosť flotačnej výťažnosti PVC, PS a PET na teplote 6 % roztoku NaOH (použitého na ich predúpravu) a potvrdzujú, že ani použitím

6 % roztoku NaOH nedochádza ku potlačeniu flotovateľnosti PVC a PS. Avšak výraznejšie ako u 4 % roztoku NaOH dochádza k depresnému pôsobeniu na flotovateľnosť PET a jeho výťažnosť do penového produktu pri teplote roztoku NaOH 20 °C dosahuje iba 5 % a pri 80 °C iba 0,9 %. Z uvedených výsledkov vyplýva, že predúprava skúmaných plastov v roztokoch NaOH neovplyvňuje flotovateľnosť PVC a PS ale výrazne ju potláča pri PET. Zvyšovanie teploty roztoku NaOH silne ovplyvňuje potlačanie flotovateľnosti PET. Rozdiel v koncentrácii roztoku NaOH ovplyvňuje flotáciu PET výraznejšie iba pri teplotách do 60 °C. Pri teplote 80 °C bol tento rozdiel minimálny.

### Záver

Testy, realizované na zisťovanie flotovateľnosti troch druhov plastov – PVC, PS a PET preukázali, že použitím vhodnej koncentrácie roztoku NaOH, spôsobujúceho hydrofilizáciu PET, je možné selektívne flotovať ďalšie dva plasty – PVC a PS. Úspešnosť depresného pôsobenia na PET plasty je závislá na teplote a koncentrácii roztoku NaOH. Výsledky pokusov ukázali, že flotovateľnosť použitých plastov výrazne ovplyvňuje tvar a veľkosť častíc a taktiež hydrodynamické podmienky flotačného prostredia. Výsledky laboratórnych flotačných testov sú podnetom pre úvahy o možnostiach modelových a priemyselných spôsobov separácie jednotlivých testovaných plastov. Rozhodujúci vplyv však bude mať ekonomická efektívnosť separačného procesu.

*Podakovanie: Práca bola vykonaná v rámci riešenia grantového projektu VEGA č. 1/0124/03.*

### Literatúra - References

- Basařová, P., Horn, D.: Studium hydrodynamiky flotace plastů, *CHISA 2003*.
- Buchan, R., Yarar, B.: Recovering plastics for recycling by mineral processing techniques, *JOM Vol. 47 (2), p. 52-55, 1995*.
- Fraunholz, N.: *Plastics flotation*, Ph. D. Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands 1997.
- Drelich, J., Payne, T., Kim, J., Miller, J., D.: Selective Froth Flotation of PVC From PVC/PET Mixtures For The Plastics Recycling Industry, *Polymer Engineering And Science, Vol. 38, No. 9, p.1378-1386, 1998*.
- Drelich, J., Payne, T., Kim, J., Miller, J., D., Kobler, R., W.: Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics recycling industry, *Separation and Purification Technology, Vol.15, p. 9-17, 1999*.
- Pascoe, R., D., Hou, Y., Y.: Investigation of the importance of particle shape and surface watability on the separation of plastics in Larcodems separator. *Minerals Engineering, Vol. 12, No. 4, p 423-431, 1999*.
- Schneirs, J.: Polymer recycling, *John Wiley & Sons Ltd, England, 1999*.
- Shent, H., Pugh, R., J., Forssberg, E.: A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. *Resources, Conversation and Recycling, Vol. 25, p 85-109, 1999*.