

DIPLOMOVÝ SEMINÁŘ 1/2009

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@polymer.cz



Recyklace a zneškodňování
tuhých odpadů

Laboratorní cvičení

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.
Ing. Petr Slobodian, Ph.D.
doc. MSc. Nabanita Saha, Ph.D.

ZLÍN 2006

**Dokažte sami
sobě i svým
vyučujícím,
že jste
minimálně
stejně
vzdělaní jako
studenti UTB
Zlín!**

5. Pyrolyza polystyrenu

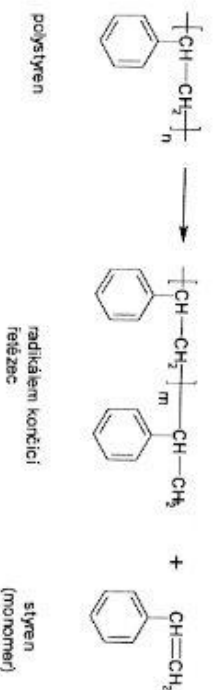
Úkol:

Pomocí pyrolyzy získáte z odpadního PS monomer. Stanovte výtěžek produktu a posuďte možnosti recyklace.

Úvod:

Jednou z metod recyklace polymerních materiálů je pyrolyza, která v některých případech umožňuje získávání jejich výchozích monomerů depolymerací, která probíhá za zvýšené teploty.

Depolymerace následovaná repolymerací je svého druhu ideální recyklační metodou (terciární recyklace), zejména pokud je odpad značně znečištěný, různobarevný a obsahuje plnivá. Pouze několik polymerů je schopno depolymerace při zahřívání. Příkladem mohou být polystyren (PS) a polymethylmethakrylát (PMMA). Depolymerace probíhá radikálovým mechanismem, v obráceném smyslu než polymerace, tedy dochází k postupnému odštěpování monomeru z řetězce polymeru. Pro polystyren je proces znázorněn na obrázku č. 10. Základním předpokladem pro depolymerační mechanismus tepelné degradace polymeru je relativní stabilita vznikajícího radikálu. Nevýhodou je značná energetická náročnost procesu, ve srovnání s fyzikálními procesy zpracovávajícími nedestruktivně recyklované polymery. Na druhou stranu může být depolymerace energeticky výhodnější, než syntéza monomerů *de novo*. Také získáním a novou polymerací z přečištěného monomeru lze získat zcela čistý produkt.



Obr. 10 Depolymerace polystyrenu

Pomůcky:

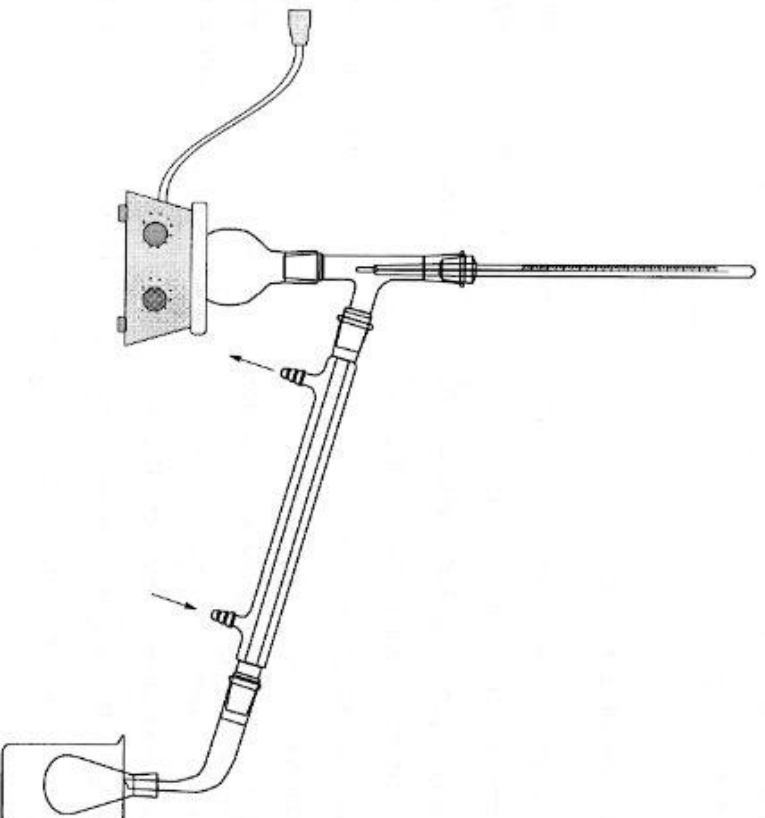
Laboratorní váhy, 50 ml baňka s kulatým dnem a zábrusem, chladič, topné hnízdo, předloha, ledová lázeň (miska, led, voda), skleněná tyčinka, lžička, kapátko, měkká tužka, vyvíjecí chromatografická komora.

Chemikálie:

Polystyren, studená voda + led, hexan p.a., sílfol nebo alugram, toluen p.a., koncentrovaná kyselina sírová p.a., vodný roztok manganistanu draselného (0,5hm%).

Bezpečnost práce:

Pyrolýzu i manipulace s produktem provádějte v digestoři, po dobu experimentu dbejte zvýšené opatrnosti a vyvarujte se kontaktu produktu s kůží a jeho vdechování. Pozor na zápalnost produktu. Při práci s koncentrovanou kyselinou používejte ochranné brýle a rukavice, nepijte, stačí kapátko, pracujte nad fotografickou miskou.



Obr. 11 Schéma aparatury pro pyrolýzu PS.

Postup práce:

Příprava vzorku:

Proto, aby se ušetřil čas v laboratoři, použijete předem připravený vzorek PS, postačí asi 5 g materiálu nadrceného na menší kousky.

Postup pyrolýzy PS:

1. Do 50 ml banky s kulatým dnem převedte navážku přesně asi 5 g PS.
2. Sestavte aparaturu (viz. obrázek č. 11) se sestupným chladičem, hlavu kolony obalte hliníkovou fólií, chladičí medium není třeba; ohřev zapněte až po kontrole aparatury vyučujícím.
3. Zahříváte baňku v topném hnízdě (nastavte maximální teplotu 300°C, proč?) a zanedlouho můžete pozorovat v sestupném chladiči kapky destilujícího produktu.
4. Vznikající produkt jímějte do ledovou vodou chlazené předlohy. Reakci ukončete, až se již netvoří žádný produkt. Nechte aparaturu zchladnout na laboratorní teplotu.

Produkt a jeho identifikace:

Po ukončení pyrolýzy vyjměte předlohu z lázně, zvenku osušte a zvažte. Popište vzhled produktu. Stanovte výtěžek procesu, po skončení experimentu zvažte i zbytek v pyrolýzní baňce, popište také jeho vzhled. Proveďte následující důkazní reakce:

1. Chromatografie na tenké vrstvě (silikagel, hexan), určete r_f (viz. dále)
2. Přidejte kapku produktu ke 2 ml destilované vody a 2 ml konc. H_2SO_4 ve zkumavkách. Mísí se tyto kapaliny?
3. K asi 0,5 ml produktu přidejte za protřepávání po kapkách vodný roztok $KMnO_4$. Pozorujte změnu zbarvení, zkoušku ukončete až zbývá jen nepatrné množství s vodou nemísitelného produktu. Popište probíhající děje.
4. Změňte FTIR absorpční spektrum produktu, pokud není spektrometr dostupný, pracujte se spektrem, které obdržíte od vyučujícího.

Tenkovrstvá chromatografie

1. Vzorok se nanese ve formě malé kulaté skvrnky na tenkou vrstvu (na starti vyznačený tužkou na chromatogramu) a poté se nechá mobilní fází vzlihat póry tenké vrstvy. Mobilní fáze (rozpouštědlo, nebo častěji jejich směs) unáší molekuly dělené látky ze vzorku, které se díky interakcím se stacionární fází více nebo méně zpozdí uji za postupujícím čelem mobilní fáze, čímž se směs dělí.

2. Nanášíme 0,1% až 5% roztoky v množství 200 nl až 20 μ l do skvrn o průměru 2 až 6 mm.
3. Chromatogram se vyvíjí v uzavřené chromatografické komoře, která je dobře nasycena parami mobilní fáze.
4. Vyvíjení se ukončí vybráním chromatogramu z vyvíjecí komory, když čelo mobilní fáze dosáhne téměř protilehlého okraje papíru či tenké vrstvy.
5. Čelo mobilní fáze se označí tužkou.
6. Chromatogram se vysuší a skvrny nebarevných analytů je třeba před vyhodnocováním chromatogramu detegovat použitím vhodné detekční metody.
7. Separované analyty jsou charakterizovány tzv. retardačním faktorem r_f , který je definován jako podíl rychlosti skvrny příslušného analytu a rychlosti čela mobilní fáze, což se prakticky určuje jako podíl vzdálenosti středu příslušné skvrny od startu ke vzdálenosti čela od startu.

Nakládání s produktem:

Zbýlý čistý produkt předejte vyučujcímu. Odpad shromažďujte v odpadní zásobníci v digestoři.

Doplňující otázky:

1. Vyjádřete proces depolymerace PS a PMMA chemickými rovnicemi.
2. Jakou technologii se provádí depolymerace PMMA?
3. Jaké plasty lze recyklovat pyrolýzou? Jaký je produkt recyklace?
4. Vysvětlete průběh důkazních testů a reakcí produktu.
5. Interpretujte IR absorpční spektrum produktu.
6. Jaké jiné metody recyklace PS používají?
7. Jaké využití může mít recyklovaný styren?

Otázky

- Zodpovězte otázky 1- 7 na listu 6
- Proč byl použit v daném experimentálním uspořádání jen vzduchový chladič a chlazená předloha a ne vodní chladič a baňka na produkt nechlazená?