

PET palackok újrahasznosítása

A műanyagok újrahasznosításának egyik legjelentősebb területe az italos poliészterpalackok újrahasznosítása. Európában 2005-ben már elérte a 800 ezer tonnát az újrafeldolgozott PET palackok mennyisége. A palackok anyagából előállítható regranulátumok síkfóliák, szálak, monofilek, kötözőszalagok és nem szótt paplanok alapanyagaként használhatók fel. Az így előállított alapanyag minősége, felhasználhatósága nagymértékben függ az újrahasznosítás technológiájától, elsősorban a felhasznált adalékanyagoktól. Mind az elsődleges felhasználásnál, mind az újrahasznosításnál gyakran felmerülő feladat a poli(etilén-tereftalát) (PET) mechanikai – elsősorban a törési – tulajdonságainak javítása, esetleg speciális tulajdonságok elérése más, apoláris polimerekkel való keverés útján.

Tárgyszavak: PET; újrahasznosítás; kompatibilizálás; fluidizáció; szűrés; keverékek; mechanikai tulajdonságok.

Az újrafeldolgozási technológia optimalizálása

A PET palackok hulladékának feldolgozására az egyik leggyakrabban használt technológia szerint a felaprított hulladékot kétszigás extruderben olvasztják meg. Az extruder csigái egyirányban forognak, az extruderben az olvadékból a gázokat és gőzöket több lépésben távolítják el. Az egyszigás technológiától eltérően ezért itt nincs szükség a hulladék szárítására.

A technológia első lépése a hulladék aprítása. Az aprítási folyamatban természetesen különböző méretű és nagyságú részecskék keletkeznek attól függően, hogy a felhasznált palack mely részéből képződnek. A palackok falából lemezszerű, a talpból és a nyakrészből kompaktabb részecskék adódnak. Az anyag 65–70 százaléka származik a palackfalból. Ezen részecskék vastagsága 0,5 mm-nél kisebb. Az 1 mm-nél vastagabb részecskék aránya 25–30 százalék. Nyilvánvaló, hogy *a különböző részecskék jelenléte minőségi ingadozásokhoz vezethet. A berlini Műszaki Egyetem (TU Berlin) 'Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitung' tanszékén azt vizsgálták, hogy milyen módon lehet az aprított hulladékot üzemi méretekben nagyság és alak szerint szétválasztani, hogy a hulladék PET palackokból nyerhető szekunder nyersanyag minőségét javítsák.*

A feladat megoldására először egy négyszáz részecskéből álló halmazt szitával szűkebb frakciókra bontottak, ezek alakját és méretét alaposan megvizsgálták. Ezután modellkísérletekben kipróbálták a lehetséges osztályozási módszereket. A szétválasztás a részecskék formája és átmérője alapján történik. A szétválasztás minősége, éles-

sege a részecskék mozgatását, áramlását előidéző erőknek a részecskékkel való kölcsönhatásától függ. A lemezszerű részecskék szétválasztásánál a probléma abból adódik, hogy az osztályozó térben történő áthaladás során a részecskék különböző orientációban lehetnek, és áramlási ellenállásuk is különbözik. Így az azonos részecskéknél is különböző süllyedési sebesség léphet fel, ami nem fordul elő, amikor izometrikus kompakt részecskéket kell elválasztani. A kísérletek során két módszert vizsgáltak. Az egyik egy *pneumatikus fluidizációs módszer*, amelyben egy szitaszöveten keresztül alulról levegőt áramoltattak. Az elválasztás azon alapul, hogy a különböző nagyságú és alakú részecskék különböző sebességnél kerülnek lebegő helyzetbe. A másik módszer egy ún. *cikcakk szeparátor* volt. Ebben a berendezésben a „*faleffektus*” befolyásolja döntően a szétválasztás minőségét. A várakozásokkal ellentétben a cikcakk szeparátor adta a jobb eredményt az elválasztás élességét tekintve. Ennek az a magyarázata, hogy az őrlési folyamat nem tökéletes. Nem csak teljesen lemezszerű és kompakt részecskék keletkeznek, hanem olyan részecskék is, amelyek átmenetet képeznek Ezek a határterületekről származó részecskék különbözőképpen viselkednek a két vizsgált módszernél. Azok az átmeneti részecskék, amelyeknél a vastagabb rész kisebb tömeget képvisel, az asztali pneumatikus módszernél a kisebb falvastagságú frakcióban válnak ki, míg a cikcakk szeparátorban a nehezebb frakcióban dúsulnak fel. *Az elválasztás élessége a cikcakk szeparátorban jobb, és itt szélesebb mérettartományú (1–10 mm) őrleményt lehet sikeresen elválasztani ipari méretben.*

Az újrafeldolgozás elválaszthatatlan része a polimerolvadék szűrése. A münsteri **Kreyenborg GmbH** szabadalmaztatott szűrési elve alapján a szennyezett polimerolvadék hatékonyan tisztítható a nyomás ingadozása nélkül. A berendezés lehetővé teszi a szűrőelemek cseréjét vagy ellenáramú tisztítását a folyamat megállítása nélkül, csekély nyomásingadozás mellett. Ezt úgy valósítják meg, hogy a *K-SWE-4K-V-RS* szűrőegységben az olvadékot négy szűrőcsatornán keresztül vezetik. A fűtött acélház két, az anyagáramlásra merőlegesen eltolható szűrőtartó modult tartalmaz egyenként két-két szűrővel. Az extruderben a szűrésre általában nemesacél szitaszövetet használnak. A szűréshez ezekből többreteges szűrőegységet állítanak össze.

A belépésnél az anyagáramot négy csatornába osztják szét, majd a szűrés után ismét egyesítik. Minden szűrő kivezető csatornájába beépítettek egy visszaáramoltató elemet, amely működésen kívül a csatorna hátsó részén helyezkedik el. A szűrés folyamán egy adott nyomás elérése után automatikusan megtörténik a szűrő tisztítása az olvadék visszaáramoltásával. A szennyeződések is tartalmazó olvadékot az extruderből kivezetik, majd a visszaáramoltató elem visszatér az extrudálást nem zavaró helyzetébe. A szűrőtisztításnál megengedett nyomásingadozás is beállítható és be tartható. Az új koncepció előnye a robusztus kivitelezés és a nagy aktív szűrőfelület.

Poliészterblendek tulajdonságainak javítása

A poli(etilén-tereftalát) (PET) poliészter széles körben használt műszaki műanyag, amelynek azonban szívóssága javításra szorul, mert hajlamos a repedésre, ill. a törésre szobahőmérsékleten. Különösen fontos ennek jelenségnek a kiküszöbölése a poliészterhulladékból előállított regránulátumnál.

Iráni kutatók poliészter-sztirol/butadién gumi (SBS) keverékeket vizsgáltak. A keverékben a két komponens kompatibilitását maleinsavanhidrid (MAH) reaktív bekeverésével javították. E szerint az SBR-re ojtanak maleinsavanhidridet, segítségével kémiai kötést létesül a poliészter és az elasztomer között, ami javítja a keverék mechanikai tulajdonságait.

A kísérlethez őrölt, mosott, szárított PET palackhulladékot használtak. Az első lépés az SBR maleinsavanhidriddel történő modifikálása volt. Ennek során az ojtást benzoil-peroxid (BPO) jelenlétében végezték. Részletesen vizsgálták ennek a folyamatnak a lefolyását mind a maleinsavanhidrid, mind a benzoil-peroxid koncentrációjának függvényében, valamint a hőmérséklet és a BPO adagolás időzítésének hatását. Megállapították, hogy az ojtási fok a BPO koncentráció növelésével az SBR-re számított 0,15%-ig nő, utána csökken a térhálósodás megindulása miatt. Hasonlóan megfigyelhető, hogy 2,0% MAH felett az ojtási fok nem nő tovább, mert megindul az MAH homopolimerizációja. A reakció optimális hőmérséklete 160 °C.

A poliészterörleményt **Rheomixer HBI SYS 90** keverőben keverték a módosított SBR-rel 260 °C hőmérsékleten, 50/p fordulattal. A 300 ml térfogatú kamrát 75%-ig töltötték. Az antioxidánst is tartalmazó poliészterhez 4 perc keverés után adták az ojtott elasztomert. 7 perc keverés után a keverést leállították, és az anyagot 4 órán keresztül 120 °C hőmérsékleten tartották. Ezután készítették a fröccsöntött próbatesteket. A szerszám hőmérsékletét a fröccsöntés során alacsonyra, 7 °C-ra állították. Ennek eredményeképpen a kapott minták gyakorlatilag amorf szerkezetet mutatnak. A keverési kísérletekben az 1. táblázatban bemutatott keverékeket állították elő. A minták a K₀ kivételével 0,1% Irganoxot tartalmaznak. A táblázat tartalmazza a keverékek üvegesedési hőmérsékletét is.

1. táblázat

A vizsgált keverékek jellemzői

Kód	SBR arány*	MAH arány**	Üvegesedési hőmérséklet °C
K ₀	0	0	79,7
K ₁	0	0	76
K ₂	15	0	75
K ₃	15	1,0	62
K ₄	15	1,5	70
K ₅	15	2,0	65
K ₆	15	2,5	67
K ₇	10	1,0	66
K ₈	20	1,0	69

* 100 rész PET-re számított SBR rész.

** 100 rész SBR-re számított MAH rész.

A minták elektronmikroszkópos felvételeiből megállapították, hogy a nem módosított SBR-rel kevert blendékben nagyon nagy a határfelületi feszültség, kicsi a kölcsönhatás a két komponens között, az SBR részecskék nagy lyukak formájában jelennek meg. A maleinansavanhidriddel kompatibilizált mintákban az SBR egyenletesebben, kisebb cseppeket alkotva jelenik meg. Nyilvánvalóan kémiai reakció játszódik le az olvadékban a poliészter karboxil- és hidroxilcsoportjai és az SBR-re ojtással felvitt karbonilcsoportok között, és ennek hatására a határfelületen ojtott kopolimerek képződnek, amelyek kompatibilizáló hatásúak. Az összeférhetőségre utal az üvegesedési hőmérséklet is, amely az ojtás hatására csökken.

A mechanikai tulajdonságok mérése is azt mutatja, hogy a kompatibilizálás nélkül kapott blendék mechanikai tulajdonságai nem jobbak az elasztomert egyáltalán nem tartalmazó keveréknél. A 7. 3. és 8. minták összehasonlításából megállapítható az elasztomertartalom hatása a keverékek tulajdonságaira, amint ezt a 2. táblázat mutatja.

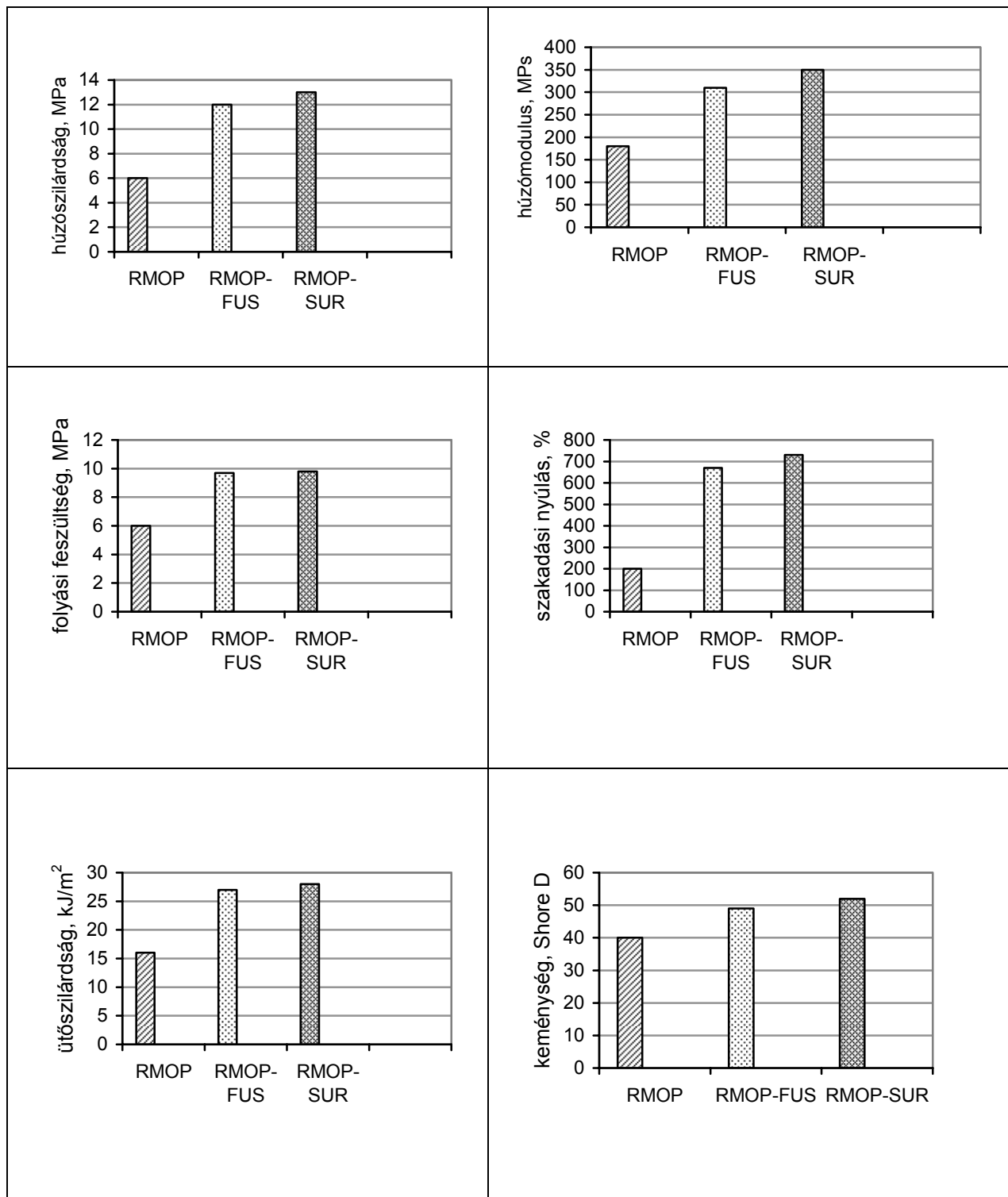
2. táblázat

A mechanikai tulajdonságok az elasztomertartalom függvényében

Kód	SBR arány	Ütőszilárdság, J/m	Húzószilárdság, MPa	Húzómodulus, MPa	Nyúlás, %
K ₁	0	63,21	57,45	8283	0,9
K ₇	10	119,17	49,42	7609	1,4
K ₃	15	190,51	48,3	7468	1,5
K ₈	20	77,91	44,04	5859	1,9

Indiában nagy mennyiségben hoznak forgalomba étolajat többrétegű hajlékony falú műanyag palackokban. Ezek anyaga általában PE-LD vagy PE-LLD, ill. PET. Környezetvédelmi szempontok miatt nagyon fontos a használt étolajos palackok újrahasznosítása az egyszerű lerakás helyett, mert ezek a polimerek nem degradálódnak. A két egymással nem összeférhető polimerből azonban egyszerű olvasztással csak gyenge minőségű regranulátum nyerhető. Ezért a két polimeret tartalmazó hulladék feldolgozásakor olyan adalékanyagra van szükség, amely biztosítja a két polimer kompatibilitását. *Nem ismeretlen a kompatibilizált PE-PET blendék felhasználása csomagolóanyagok gyártására.* Általánosan használt adalékok az összeférhetőség biztosítására a maleinsavanhidrid, az akrilsav, az oxazolin és különböző epoxipolimerek. *Az indiai közlemény a viszonylag kevésbé közkeletű ionomereket vizsgálja adalékanyagként a használt étolajos palackok újrahasznosításánál.*

Az ionomerek kompatibilizáló hatása azon alapul, hogy karboxilcsoportjaik a poliészter karbonilcsoportjaival, apoláris láncuk a polietilénnel lép kölcsönhatásba. A vizsgálatokba a **DuPont** cég két termékét, a *Surlyn 1650* nevű ionomerjét és a *Fusabond EMB 226DE* nevű maleinsavanhidrid-alapú adalékanyagát vonták be. A palackból az olajos hulladékot 3% vizes lúgoldattal mosták ki, majd a palackokat szárít-



1. ábra Az adalékok hatása a PE-PET keverékek mechanikai tulajdonságokra

RMOP: adalék nélkül.

RMOP-FUS: Fusabond EMB 226DE maleinsavanhidrid alapú adalékanyag.

RMOP-SUR: Surlyn 1650 ionomer.

tották. A vizsgálatokhoz a palackhulladékból egycsigás extruderen regranulátumot állítottak elő, majd ezt kompaundálták 5% kompatibilizáló adalékkal. Végül fröccsöntéssel próbatesteket állítottak elő. A kísérletben három mintát vizsgáltak meg: egy adalékotlan regranulátumot (RMOP), valamint a két kompaundot (RMOP-SUR és RMOP-FUS). Az elvégzett fizikai vizsgálatok – az IR spektroszkópia, az elektronmikroszkópos (SEM) felvételek, a folyásgörbék, ill. az MFI indexek, a DSC és a röntgenmérések, és az ezekből kiszámítható kristályossági jellemzők – mind kimutatták, hogy az adalékok hatására valóban létrejött a két polimer kapcsolódása.

A fentieknek megfelelően természetesen a mechanikai tulajdonságok is mérhető javulást mutattak az adalékok hatására. A kompatibilizált blendek minden tulajdonságban jelentősen felülmúlják az adalékot nem tartalmazó regranulátumot, amint ez az *1. ábrán* látható.

Az aacheni Műanyag-feldolgozó Intézetben (IKV) is végeztek korábban kísérleteket a többrétegű palackok hulladékainak újrahasznosítására vonatkozóan. E célból PET és PA keverékekhez a **DSM** gyártotta *Reagenz Allinco* kompatibilizáló szert adagolták. A feldolgozásnál a szer későbbi adagolása bizonyult sikeresnek, amikor mindkét polimerrel létrejött az összeférhetőséget elősegítő reakció. A keverékekből pán-tolószalagot gyártottak.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Friedländer, Th.; Kuyumcu, H. Z.; Rolf, L.: Investigations into sorting PET flakes by particle shape. = *Aufbereitungs Technik*, 47. k. 8–9. sz. 2006. p. 24–35.

Wöstmann, St.: Filter unter Druck. = *Plastverarbeiter*, 57. k. 2. sz. 2006. p. 38–39.

Jazani, O. M.; Azar, A. A.: Blends of poly(ethylene terephthalate) bottle waste with modified styrene butadiene rubber through reactive mixing. = *Journal of Applied Polymer Science*, 102. k. 2. sz. 2006. p. 1615–1623.

Choudhury, A.; Mukherjee, M.; Adhikari, B.: Recycling of polyethylene/poly(ethylene terephthalate) post-consumer oil pouches using compatibiliser. = *Polymers and Polymercomposites*, 14. k. 6. sz. 2006. p. 635–646.

Kompatibilisierung von PET/PA. = *Plastverarbeiter*, 55. k. 3. sz. 2004. p. 92.

Röviden...

Siker a PET palackok újrahasznosítása Svájcban

Svájcban 2005-ben elérték az összes felhasznált PET palack 75%-os arányú újrahasznosítását. Ez a magas arány, a technológiák fejlesztése és nem utolsósorban a friss PET granulátum árának emelkedése tette lehetővé, hogy csökkentsék a palackok betétdíját 2,6 eurocentről 1,2 eurocentre – közölte a PET-Recycling Schweiz (Zürich) szakmai szervezet.

Neue Verpackung, 59. k. 11. sz. 2006. p. 11.

O. S.