

A PET-palackok és egyéb poliészterhulladékok újrafeldolgozása, újrahasznosítása

Kutasi Csaba

Kulcsszavak: Újrahasznosítás, Újrafeldolgozás, PET-palack, PET-hulladék, Polietilén-tereftalát, Polikondenzáció, Polimerizáció, Depolimerizáció, Granulátum, Regranulátum

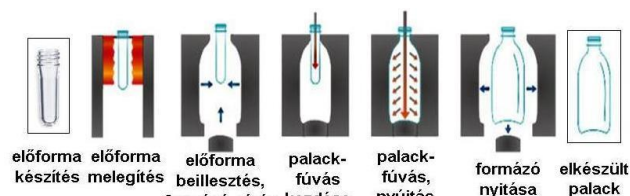
A polietilén-tereftalát (PET) anyagú műanyag a köznyelvben **poliészterként** terjedt el. 1928-ban sikerült először előállítani, a szálképzésre alkalmas polimer gyártása 1941-ben kezdődött. Jelenleg a mesterséges textilipari nyersanyagok 70%-a poliészterszál, az ebből előállított ruházati és egyéb késztermékek életciklusa végén jelentős mennyiségű műanyag-hulladék képződik.

Az 1970-es években megjelent fröccsfúvási eljárás tette lehetővé a háromdimenziós termékek kialakítását, így terjedtek el a könnyű, átlátszó, ellenálló és nem törékeny PET-palackok. Tekintettel a PET kb. 450 év alatt bekövetkező lebomlására, az újrafeldolgozás és újrahasznosítás fokozása egyre sürgetőbb feladat.

A lineáris poliészterek előállításához évente 104 millió hordó (1 hordó kb. 159 liter) kőolajat használnak, a gyártott poliészter kb. 60%-ából textilipari szálanyag készül, mintegy 30%-ából lesz PET-palack, a többiből egyéb műanyag tárgy. Az összes száltermelés kb. 60–65%-a mesterséges szál, ennek a fajtának kb. 70%-át a poliészter teszi ki. Az újonnan előállított poliészter gyártásához jelentős mennyiségű, 125 MJ/kg energiát használnak fel, az újrahasznosított változat energiaigénye csak 66 MJ/kg. A szén-dioxid kibocsátás az alapvegyületekből történő előállításnál 9,52 CO₂/kg, a másodlagos felhasználásánál 5,19 CO₂/kg terheléssel jár.

Minden olyan újrahasznosító eljárás összeegyeztethető a fenntartható fejlődéssel, amelynek során új alapanyagok, polimerek állíthatók elő. Ugyanígy az újrafeldolgozási lehetőségek is csökkentik a környezetterhelést.

Az anyagelemzések, degradációs modellezések szerint a PET kb. 450 év alatt bomlik le. Az új állapotú polietilén-tereftalát rendkívül ellenálló, nincs hatással az élőszervezetekre. Viszont a termelődő PET-hulladék kezelés nélküli környezeti felhalmozódása és nagy mennyisége következtében ártalmassá válik.



2. ábra. A PET-palack gyártási folyamata

Hazánkban évente 1,4–1,6 milliárd db PET-palack hulladék keletkezik (a poliészter-textilhulladékok szelektív gyűjtésének hiányában ennek mértéke nem ismert), egyelőre közel 20%-át Magyarországon újrahasznosítják (1. ábra), további részét részben külföldre szállítják.

Az országban működő újrahasznosító üzemben az összegyűjtött és ismételt feldolgozásnak megfelelő műanyag palackokat a bezúzás után megtisztítják, majd fröccsöntéssel regnanulátumot készítenek. Ez a másodlagos granulátum a palackgyártás új alapanyagát váltja ki, amit nagyrészt külföldről szereznek be a magyar palack-előállítók. Az újrahasznosított alapanyagból az előforma és majd a palack már nálunk készül, így egyes ásványvizek, ill. szénsavas üdítők egy része a forgalmazók által előállított, újrahasznosított palackokba kerül (2. ábra).

Az új poliészter előállítása alapvegyületekből

A polietilén-tereftalátot tereftálsavból, pontosabban dimetil-észteréből és dietilén-glikolból állítják elő polikondenzációval. A tereftálsavat főleg a kőolajpárlatból származó p-xilolból nyerik oxidáció és észterezés során. Az etilén-glikol etilénből (ami kőolajból, vagy a földgázból krakkolással nyerhető) készül, etilén-oxidon vagy etilén-klórhidriden keresztül képződik. Az alapvegyületekből kétlépéses polikondenzációval alakul ki a polimer. Először a tereftálsav-dimetil-észtert katalizátor jelenlétében etilén-glikollal melegítik (etilén-glikolos diészter képződik). A szűrési tisztítás után, vákuumban 280 °C-on játszódik le a polikondenzációs polimerképző reakció, antimon-oxid (Sb₂O₃) katalizálásával. Az így előállított polietilén-tereftalát ömledéket lehűtik és granulálják. Az ebből az ömledékből előállított, nagyobb molekulatömegű polietilén-tereftalát az ún. szilárdfázisú polimerizáció eredménye. A tiszta PET amorf polimer, de képes kristályosodni göcképzők, ill. hőkezelés hatására. A nagymolekulájú anyag 72 °C-ra melegítve a ridegből nagyrugalmasságú, kristályos fázisú szemipoláris polimerre alakul. Ilyen állapotban a láncmolekulák nyújthatók, egy vagy két irányban egymás mellé rendezhetők. Az egyirányú orientáció az alapja a textilipari szálanyag előállításának, a két irányba rendezett polimerből pedig pl. PET-palack, vagy film készülhet. A szálgyártáshoz a polimert kb. 260 °C-on megolvasztják, majd olvasztótárcsás berendezéssel történik a szálképzés. A végtelen, de még



*1. ábra. A PET jelenlegi újrahasznosítása nálunk



3. ábra. Az új előállítási poliszter képzése

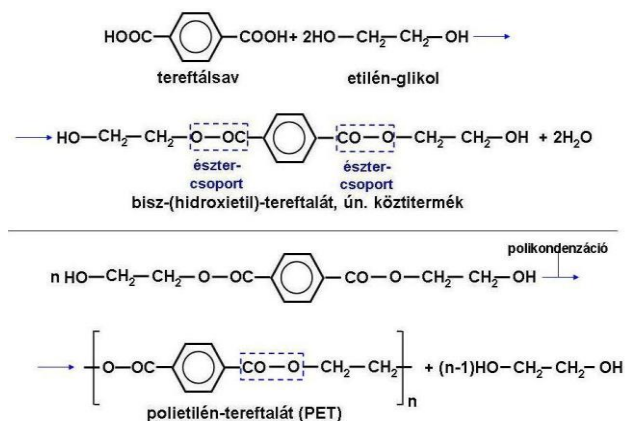
vastagabb ágakból álló szálfolyamat végül 100–150%-osan nyújtják (3. ábra).

A közvetlenül kőolajból (vagy részben földgázból) történő PET előállítás (4. ábra) jelentős szénhidrogén- és energiaigénnyel terheli az eleve túlterhelést mutató földi erőforrás kapacitási rendszert. Az energiagazdálkodással kapcsolatos kedvező hatás, hogy az újrahasznosított polietilén-tereftalátban rejlő, ún. rezervált energiatartalom hasznosítható. Egy kilogramm poliészterben annyi energia raktározódik, amely közel nyolc és fél liter átlagos oktánszámú benzin üzemanyag energiatartalmával egyenértékű.

A polietilén-tereftalát szerkezetű poliészter textilipari újrahasznosítása egyelőre nem terjedt el olyan mértékben, mint amit a megnövekedett hulladékmennyiség elvileg lehetővé tenné. A PET anyagú eszközök, tárgyak és textilipari termékek jelentős mennyiségben kínálnak újra felhasználható alapanyagot. Meghatározó bázist képeznek az ásványvizes és üdítőitalos palackok, amelyekből – a jól szervezett szelektív hulladékgyűjtés ellenére – még nagyon sok kerül a szemétteltelepekre, hulladéktöbbségbe. Így komoly környezeti probléma és anyagi veszteség okozói a nem hasznosuló és nem biodegradábilis palackok (továbbá a textilhulladékok).

Az újrahasznosítás forrásai, lehetőségei

Az újrahasznosított polietilén-tereftalát alapanyagok többféle forrása ismert. A világon a legfőbb alapanyagbázist a szelektív palackgyűjtés, ill. a használt poliészter alapanyagú, hulladékká vált használt textilanyagok begyűjtése képezi. Utóbbit a fogyasztói forgalomból származó, újrafelhasználható PCRPEt-nek (Post Consumer Recycled PET) nevezik. A jelentős mennyiségű forrást képező, textiliparból származó poliészter a PIRPET (Post Industrial Recycled PET), amelyek a kelmegyártó és kikészítő üzemekben keletkező hulladékvágatokból, valamint a konfekcióüzemekben képződő szabászati hulladékból származnak. Az összegyűjtött PET-hulladékból (palack, textília) mechanikus és kémiai eljárással képezhető újrahasznosuló anyag. A mechanikus módszer egyszerű, miután az aprított nyers PET-ből hőkezelés után készítenek újrahasználatos műanyagot. Ezzel az energiakímélő eljárással (csak az aprítási és a hevítési művelet igényel energiát) viszont nem állíthatók elő minden irányú felhasználásra alkalmas homogén szálanyagok (főleg az idegen- és szennyezőanyagok előfordulása miatt). A kémiai alapú újrahasznosító eljárások közül meghatározó az ún. PETRETEC-eljárás. Ennek során a hulladék polietilén-tereftalátot tereftálsav-dimetil-észterre (DMT – dimetiltereftalát, a tereftálsav és a metanol észtere) és etilén-glikol monomerekké alakítják. A PET-ből lebontással tereftálsav-dimetil-észter alakul. Az etilén-glikol izolálása nehezebb, de megoldható feladat.



4. ábra. PET poliészter előállításának kémiája

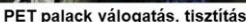
Mechanikai újrahasznosítás

Az aprítás során különböző méretű, alakzatú és vastagságú részek keletkeznek. A palack falrészéből 0,5 mm-nél vékonyabb, lemez jellegű darabkák képződnek, ezek 65–70%-ot tesznek ki. A talp- és nyakrészéből általában 1 mm-nél vastagabb, tömörebb részecskék nyerhetők, arányuk 30–35%. Ugyanakkor számolni kell az átmenetet képező részecskék elfordulásával is. Amennyiben az újrahasznosítási folyamatba a különböző hulladékrészek vegyesen kerülnek be, úgy a visszanyert anyagot ingadozó minőség jellemzi. Az optimális minőség érdekében szükséges olyan ipari méretekben megbízható osztályozási technika biztosítása, amely a vastagság és alakzat szerinti elkülönítést lehetővé teszi. A szétválasztás hatékonysága a részecskék mozgásától függ, amit az áramlásnál fellépő, a hulladék-apritékre ható ellenáramlások befolyásolnak. Főleg a lemez jellegű részecskék áthaladása kritikus az osztályozótérben, eltérő helyzetük és különböző légellenállásuk miatt. Ennek következtében az azonos jellemzőkkel rendelkező részecskék is eltérően süllyedhetnek, szemben a vastagabb és tömörebb hulladék részek mozgásával.

Az elválasztási módszerek közül a pneumatikus fluidizáció, ill. az ún. cikcakk-szeperator került előtérbe. A tapasztalatok alapján az utóbbival érik el a részecskék élesvártású besorolását, különös tekintettel az átmeneti darabkák viselkedésére. Ezek a fluidizációs eljárás során a lemezszerű csoportba kerültek, a cikcakk-szeperatorban történő szétválasztásnál a tömörebb részecskéknek megfelelő frakcióban válnak ki, ami a feldolgozás szempontjából kedvezőbb.

A felaprított szilárd hulladék olvasztását főleg az egy irányban forgó kétcsigás extruderekben végzik, az olvadékban előforduló légnemű anyagok (gázok és gőzök) maradéktalan eltávolítása többlépcsős folyamat eredménye (így a szárítás is elkerülhető). A polimer olvadék szűrésénél lényeges az állandó nyomás fenntartása, csak így oldható meg a hatékony tisztítás. Egyidejűleg több szűrőegység működik, ezekben a szűrőelemek rozsdamentes acélhuzalból készült szitaszövetek optimális aktív felülettel. Az adott üzemszámot követően a szennyeződéssel telített polimer olvadék visszaáramoltatható – miközben a többi egység végzi a hatékony szűrést –, majd a tiszta szűrővel rendelkező csatorna ismét munkába áll.

Az ún. primer újrafeldolgozásnál a tisztított és felaprított PET-hulladékot részben hozzákeverik az alapanyagból készíthető polimerhez. A szekunder hasznosításnál a kellően előkészített anyagból extruderen képeznek újrafelhasználható műanyagot, ami granulálás után

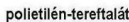


alkalmas feldolgozásra. Ugyanakkor az így feldolgozott polietilén-tereftalát minősége romlik, molekulatömege valamelyest csökken (a polimert felépítő láncmolekulák részleges szakadása miatt). (5. ábra.)

A tercier feldolgozásnak is nevezett módszernél a PET-et felépítő láncmolekulák kisebb egységekké, ill. akár monomerekké bomlanak le, szolvólízissel (az oldószer végzi a lebontást), vagy pirolízis (a műanyag levegőtől elzárt hevítésén) útján.

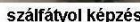
A PET-hulladék újrafeldolgozhatóságát nagyban befolyásolja annak szennyezettsége, a szennyezőanyagok kémiai hovatartozása, bomlása. Pl. a polivinil-acetátból ecetsav, a polivinil-kloridból sósav szabadul fel, a savas vegyületek pedig a láncmolekulák részleges szakadását, a molekulatömeg csökkenését okozzák, szilárdságcsökkenést előidézve. Pl. a palackokon előforduló nyomtatott fóliák színezőanyaga szintén zavaró tényező, ezért is fontos a tökéletes válogatás és előkészítés.

A PET kémiai újrahasznosításának lényege a már említett szolvólízis, aminek során a polimerláncban levő észter-kötéseket megbontják, ehhez különböző oldószerek (víz, sav, alkoholok, esetleg aminok) alkalmasak. A hidrolízises lebontás történhet semleges, savas, ill. lúgos közegben. Az ammoniolízis (koncentrált ammóniával), a metanolízis (metanollal) szintén alkalmas a láncmolekulák leépítésére, monomerré bontására. A glikolízissel végzett degradáció esetében különböző glikolokat (etilén-glikol, dietilén-glikol, propilén-glikol, dipropilén-glikol) használnak, a lebontás katalitikus, oldószeres, szuperkritikus (az etilén-glikol szuperkritikus hőmérséklete és nyomása felett) és mikrohullámú (a sugárzás biztosítja a fűtési energiát) körülmények között végezhető.

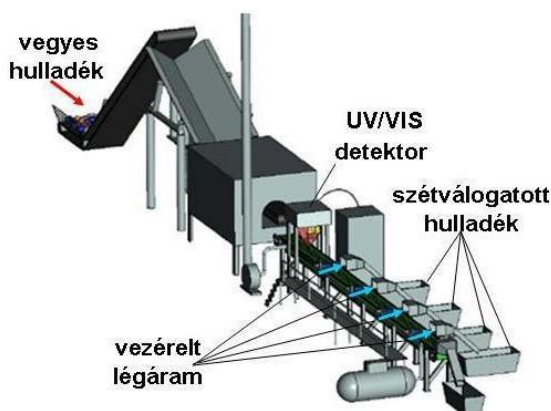


A nem teljes lebontásig végzett glikolizissal ún. poliészter-poliolok képződnek, ezek többek között a poliuretán nyeresre, műgyanták, ill. textil-lágyítók előállítására használhatók. A szálgyártásnál keletkező rossz minőségű termékek, poliészter-hulladékok nem használhatók fel újra a szálképzési folyamatban, ezekből is poliészter-poliolokat készítenek. A megfelelő minőségű hulladékanyagból célirányosan kialakított depolimerizációs reakcióval a teljes lebontás megvalósítható, a kialakított alapvegyületekből lehet szintetizálni a polietilén-tereftalátot (6. ábra).

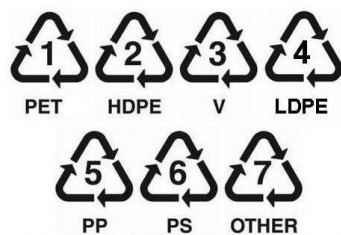
A poliészter-hulladékok (szál- és kelmegyártási maradványok, ruhaipari szabászati hulladékok, az életciklusuk végét követően összegyűjtött ruházati és egyéb textiltermékek) aránylag egyszerűbb hasznosítására nyílik lehetőség a nemszótt kelmék (törlőkendők, szűrőkelmék, geotextiliák, töltőanyagok, egyszerű használatos egészségügyi textiliák stb.) gyártásánál. Ezek egyik típusa több-rétegű szálfátyolból felépülő bundából készül. A lapszerű textilanyagú hulladékot ún. farkasoló-tépgépen szálakra bontják szét, majd a fonodákban használatos kártológépeken közel párhuzamos helyzetű szálakból álló fátylat képeznek. Ezeket több rétegben keresztezve egymásra helyezik, így alakul ki a szálbunda. Megoldást jelenthet az is, hogy az önálló elemi szálakat légáramlat se-



7. ábra. Mechanikus szilárdítású nemszöttkelme-képzés



8. ábra. Automata műanyag-hulladék osztályozó rendszer



- 1 - PET vagy PETE - polietilén-tereftalát
 2 - HDPE - nagy sűrűségű polietilén
 3 - PVC - polivinil-klorid
 4 - LDPE - kis sűrűségű polietilén
 5 - PP - polipropilén
 6 - PS - polisztirol
 7 - vagy 0 - egyéb újrahasznosítható anyag

9. ábra. Néhány újrahasznosítható anyag jelölése

gítségével továbbítják egy szállítószalagra vagy egy perforált szívódob felületére, a leválasztott szálréteg alkotja a bunda alapanyagot.

A készülő textilián belüli szálak között kötőanyaggal vagy hőkezeléssel (olvasztással/lágyítással) érik el a szilárdítást a vegyi módszer esetén. A mechanikus szilárdítás a szálak közötti sűrűlődséggel történik. Pl. a tűnemezelés során nagyszámú speciális kialakítású fogazott (szakállas) tűt szűrnak keresztül a szálrétegen, amelyek a visszahúzásnál szálakat/pásmákat húznak magukkal, vastagság irányban tömörítve a szárendszer. A mechanikus szilárdítás másik módszere a vízsugaras kuszálás. Ennek során vékony, nagynyomású vízsugarakat bocsátanak a textilrétegre, így a szálak vastagság irányban kuszálódva tömörítik, szilárdítják a nemszótt-kelmét (7. ábra).

A kémiai újrahasznosított polietilén-tereftalát mechanikai tulajdonságai egyrészt kedvezőbbek, a szál felépítő anyag átlagos molekulatömege nagyobb, fokozottabb a szívóssága (a dinamikai igénybevételekkel szembeni ellenállása), ugyanakkor kisebb a rugalmassági modulusa (az a fajlagos húzóerő, amely szükséges lenne a szál hosszának megkétszerezéséhez).

A kémiai újrahasznosított PET-szálak esetében néhány tényező azonban még gátolja az új előállítású szálakkal való egyenértékűséget:

- A szálak alapszíne az újrahasznosított változatnál enyhén krém elszíneződésű, így fehér és élénk színű termékek gyártása nehézkes.
- A szálak színezésénél eltérések fordulnak elő, az újrahasznosított alapanyag nehezebben színezhető, több színezék, víz és energia szükséges adott színezet eléréséhez.
- A másodlagos feldolgozású poliészterszál nem jelent korlátlan felhasználhatóságot, finom textiliák előállítását még nem teszi lehetővé. Ezért pl. az ún. polártermékek, egyen- és munkaruha-alapanyagok, speciális bélelek (rugalmas áttört kelmék) céljára alkalmazzák. Gyakori az alapvegyületekből kiinduló PET-szálak gyártása során, a hulladékból kémiai újrahasznosítással visszanyert monomerek bekeverése. Az egyes műszaki textiliákhoz (pl. hálók, kisebb igényű kompozit-erősítő vázanyagok stb.) is felhasználható az újrahasznosított PET-ből készült szálanyag.

A műanyag-hulladékok szétválasztása

A sikeres újrahasznosítás előtt általában gondot okoz, hogy a hulladékban többféle műanyag van jelen. A külsőképi elven alapuló kézi válogatással pl. alak és szín

szerint – esetleg azonosító jelzések figyelésével – azonosíthatók az egyes anyagfajták (pl. PET-palack), textiltermékeknek ez a szalagcímkén feltüntetett nyersanyag-összetétel alapján lehetséges. Ismertek automatizált azonosító eljárások is. A hulladék aprítása utáni szitálás során az elválasztásra módot ad a levegőáramban végzett sűrűség szerinti osztályozás. Komplex spektrofotometriás elosztási technológiák is rendelkezésre állnak (UV/VIS – ultraibolya-látható tartományú spektroszkópia –, NIR – közeli infravörös spektroszkópia –, lézer stb.). (8. ábra.)

A különböző hulladékanyagok, csomagolóeszközök újrahasznosíthatóságát több módon jelölik a világon (9. ábra). A leggyakoribb, Európában egységesen használt a három egymásra mutató stilizált nyíl jellegű embléma, számmal a közepén, és/vagy betűkkel alatta. Ezt a jelölési rendszert nem terjesztették ki minden anyag típusra, pl. a szálerekítésű kompozitokra sincs vonatkozó jelzés.

A közvetlen pusztító műanyag-hulladék 2018 februárjában vetette partra a víz egy fiatal nagy ámbráscet tetemét Spanyolország déli partvidékén (10. ábra). A kutatók kiderítették, mi végzett a hatalmas állattal. A boncolás során a szakértők csaknem 29 kg műanyag-hulladékot szedtek ki az elpusztult cet gyomrából és beleiből. A csaknem 10 méter hosszú állatból kioperált szemét között voltak műanyag zacskók, kötél- és üvegdarabok, valamint flakonok. Az állat tápcsatornájában maradt idegen anyagok okozták a végzetes hasúri fertőzést (peritonitis).

Befejezésül egy a számos biztató törekvés közül a tengerbe került műanyag-hulladékok kezelésére. Yvan Bourgnon 2016 szeptemberében hozta létre a The SeaCleaners nevű szervezetet a tengeri műanyag-hulladék begyűjtésére, feldolgozására. Az innovatív – mintegy üzemként is működő – vízijármű, a Manta nevű quadrimarján, a tervek szerint 70 méter hosszú, 49 méter széles és 61 méter magas lesz. A hajó hibrid hajtóműrendszere szél- és napenergiára, valamint a Dyna-Rigg nevű vitorlarendszerre épül (a forgó oszlopok modern szögletes vi-



10. ábra. Példa a pusztító műanyag-hulladéokra



11. ábra. A Manta quadrimarán makettje

torlafelülete zárt szélfogórendszert képez). Naponta csaknem tíz tonna műanyagszemét begyűjtésére és feldolgozására lesz képes, ami egy nagyjából 25 napos misszió esetén 250 tonna hulladékbegyűjtést és feldolgozást jelent (11. ábra).

Felhasznált irodalom

- [1] Máthé Csabáné dr.: PET-palackok újrahasznosítása, Műanyagipari szemle (Műanyagok és a környezet) 2007/1
- [2] Bugyi Orsolya: Polietilén-tereftalát kémiai újrahasznosítása és az új, értéknövelt termékek jellemzése. BME Fizikai Kémia és Anyagtudományok Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, Budapest 2005
- [3] Kutasi Csaba: Fenntartható fejlődés és a textilipar (előadás), Óbudai Egyetem Rejtő Sándor Könnyűipari és Környezetmérnöki Kar, 2018. április 13-27.