

A kiürült PET palack egyre értékesebb alapanyag

A fejlett országokban a kiürült PET palackok kisebb-nagyobb részét már évek óta visszagyűjtik, de eddig a feldolgozást (főképpen szállá) elsősorban a fejlődő országokra bízták. A szálgyártás továbbra is aktuális, de az árak növekedése és a technológia fejlesztése ma már az ipari országokat is érdekeltté teszi az újrafeldolgozásban. Emiatt a piacon verseny van kialakulóban a kiürült PET palackok megszerzéséért.

Tárgyszavak: hulladékhasznosítás; PET palack; szálgyártás; technológia; élelmiszeripari minőség; új beruházások.

A hőre lágyuló poliészterek közé tartozó poli(etilén-tereftalát)-ból (PET-ből) elsősorban ún. pillepalackokat fűjnek, a világon szinte mindenütt ilyenekben forgalmazzák az üdítőitalokat és az ásványvizet. PET-ből készítenek szálakat (ilyenekkel „vattázzák ki” a téli dzsekiket), fóliát, fröccsöntött terméket is. A palackokat nagy molekulatömegű, viszkozusabb polimerből (belső viszkozitás, $[\eta] \sim 0,82$ dl/g) fűjják, a szálakat kisebb molekulatömegű, kisebb viszkozitású ($[\eta] \sim 0,6$ dl/g) polimerből húzzák. Az üdítőitalok elfogyasztása után visszamaradó üres palackokat a legtöbb országban minél nagyobb arányban igyekeznek visszagyűjteni és anyagukat ismét hasznosítani. Közvetlen újrafeldolgozásuk nem lehetséges, mert a palackok előállításánál fellépő termikus hatások és a vele érintkező anyagok részlegesen lebontják a polimert (viszkozitása, $[\eta] \sim 0,76$ dl/g-ra csökken), és használat közben szennyeződik is.

A használt PET palackok anyagából a fejlettebb országokban már képesek ismét palackokat gyártani, bár ezeket legtöbbször nem élelmiszerek csomagolására használják. Ez a technológia hozzáférhető a fejlődő országok számára is. A fejlesztők erősen dolgoznak azon, hogy a használt PET-ből az eredeti polimerrel azonos értékű másodnyersanyagot állítsanak elő, amelyből újra élelmiszert – üdítőitalt, vizet – tároló csomagolóeszközt lehet gyártani.

Míg a korábbi években a kiürült PET palackokat a fejlettebb országokból nagy mennyiségben exportálták a kevésbé fejlett országokba, elsősorban Kínába, az alapanyagok drágulása miatt a reciklált PET-nek egyre nagyobb az értéke, és a legtöbb ország maga igyekszik az ott visszagyűjtött palackokat újra feldolgozni.

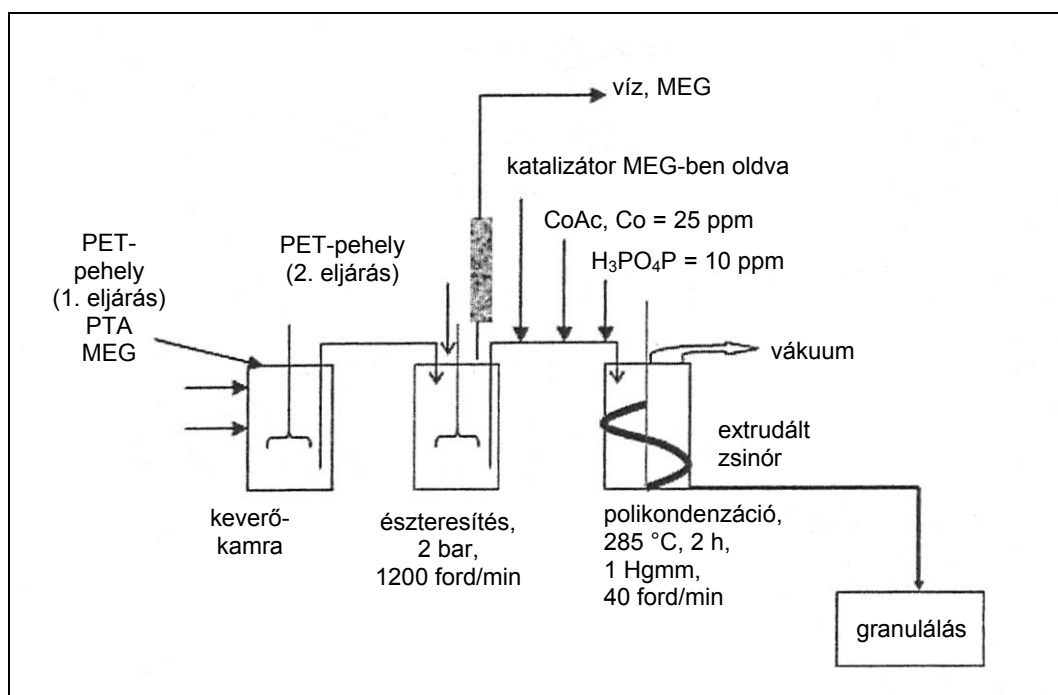
Szálgyártás a használt PET palackokból

A hulladék hasznosításának legszélesebb körben elterjedt módja – elsősorban a kevésbé fejlett országokban – a szálgyártás. A palackok anyagának viszkozitás-

csökkenése lehetővé teszi, hogy ezt a folyamatot kihasználva a „pehely” felaprított, tisztára mosott és megszártított polimert olyan előkészítő műveleteknek vessék alá, amelyek révén extrudált ömledékének viszkozitása optimális a szálhúzás számára.

Az előkészítésnek alapvetően kétféle módja van. Az egyik eljárásban a tiszta pelyhet monoetilénlikol (MEG) hozzáadásával glikolízisnek vetik alá, ezzel teljesen vagy erősen depolimerizálják. A depolimerizált ömledéket átszűrik, majd tiszta tereftálsavval (PTA) és etilénlikollal keverik (1. eljárás). A nagy szilárdanyag-tartalmú zagyot észterező reaktorba szivattyúzzák, ahol nagy nyomás alatt közepes molekulatömegű oligomerek keletkeznek. Az ömledéket végül vákuum alatt polikondenzálják a szálgyártáshoz alkalmas ($[\eta] \sim 0,6$ dl/g) viszkozitás eléréséig. Ezután extrudálják és granulálják. A folyamat vázlatát az 1. ábrán látható

A 2. eljárásban a hulladékpelyhet friss PET-tel keverik, a keveréket ömlesztik meg és extrudálják a kívánt viszkozitás eléréséig, majd granulálják.



1. ábra A PET polimerizálása reciklált hulladék felhasználásával.

Az ábrán látható mindkét módszer: az 1. eljárásban a PTA-MEG zagygal együtt viszik be a pelyhet a polimerizációs reaktorba, a 2. eljárásban a pelyhet a PTA-MEG részleges polimerizációjából keletkezett „szűz” oligomerekhez adagolják

Az indiai **Reliance Technology Group, Reliance Industries Limited** (Patalganga, Maharashtra) kutatói laboratóriumi méretekben mindkét eljárást kipróbálták. Az első eljáráshoz a 10% PET pelyhet 1–3 mm méretű szemcsékké őrölték, mielőtt a PTA-MEG zagyhoz keverték, hogy könnyebben szivattyúzzák át a keveréket az észterező reaktorba. A második eljárásban a pelyhet átlagos mérete ~ 10 mm

volt; ezek a viszonylag nagy darabok gyorsan feloldódtak a polimerömlékben, a polikondenzációs reaktorba már nem pehely formájában kerültek be. Az üzemi kísérletekben 20% reciklált PET pelyhet vittek be a keverékbe, és ebből az ömlédekből húztak szálát. A pelyhek egy átlagos hulladékfeldolgozótól származtak. Egy ilyen mintában kevés PVC szennyeződés is volt.

Az első laboratóriumi kísérletsorozat: a PET pelyhek eloszlata a MEG-PTA zagyban

10 cm átmérőjű főzőpohárban 5 cm átmérőjű, változtatható magasságban működtethető keverőt alkalmaztak. Ebbe kétféle MEG/PTA zagyot töltöttek, az egyiknek a molaránya 2 [57 % (m/m) PTA], a másiké 1,125 [70 % (m/m) PTA] volt. A 40 °C-ra melegített zagyba 10% tiszta 1-3 mm méretű PET pelyhet keverték különböző magasságban működtetett keverő mellett. A pelyhek diszpergálódását vizuálisan figyelték meg.

Azt tapasztalták, hogy ha a keverő a pohár feneké felett 1 cm magasságban forog és a zagy teljes magassága a pohárban 6 cm, a keverő viszonylag kis (250/min) fordulatszámmal is be tudja keverni a porszerű PET-et, és az jól eloszlik a zagyban. A nagyobb (70%) PTA-tartalmú zagyban ugyanilyen fordulatszám mellett a PET a felületen marad, nem képes behatolni a zagy belsejébe, ennél fogva nem is osztható el abban. Ugyanebben a zagyban 1000/min fordulatszámmal a keverő már el tudja oszlatni a PET-et.

Ha a keverőt a pohár aljától számított 2,5 cm-es magasságban helyezték el, az 57% PTA-t tartalmazó zagy teljes magassága 12,5 cm volt, a PET eloszlata 500/min fordulatszámmal könnyen ment. Ugyanilyen körülmények között a PET a 70% PTA-tartalmú, nagyon viszkózus zagy felületén maradt, 500-1500/min fordulatszámmal sem lehetett bedolgozni. Ha viszont a keverőt a pohár fenekétől számítva 7,5 cm-re emelték fel, az 500-1000/min fordulatszám okozta örvénylés beszippantotta a PET-et és homogenizálta a zagygal.

Következtetés: a MEG/PTA zagy felületére adagolt PET eloszlatóságának kritikus paraméterei a zagy szilárdanyag-tartalma (viszkozitás), a keverő fordulatszáma és a zagyréteg keverő feletti magassága.

A második laboratóriumi kísérletsorozat: a pelyhek oldódása és reakciója az oligomerömlékben

100 g oligomert 255 °C-os olajfürdőben tartott főzőpohárban ömlesztettek meg. Állandó keverés mellett ehhez 10 % (m/m) 10 cm méretű PET pelyhet adtak. Az ömlédekből 30 s, 2 min, 5 min és 10 min után vettek mintát, és géppermeációs kromatográffal (GPC) elemezték az oligomer és a PET pelyhek arányát. A GPC mobil fázisa hexafluor-izopropanol és kloroform 2:98 arányú keveréke, az áramlási sebesség 0,6 ml/min volt. Az oszlop 500-700 000 közötti molekulatömeget tudott mérni.

Kis fordulatszámmal a PET-et nem lehetett az ömlékbe bekeverni. A porszerű pehely a felületen csomószerű agglomerátumokat képezett; ezek több mint 1 perc alatt

oldódtak fel az ömledékben. Nagy fordulatszám mellett a bevitt pelyhet el lehetett osztani, ez 30 s alatt oldódott az ömledékben. Az eredeti PET-pehely, az oligomer, továbbá az ömledékből vett minták molekulatömegét GPC-vel határozták meg. Az ömledék molekulatömege 2 percen belül ért el egy a PET eredeti 50 329 és az oligomer 1816 molekulatömege közötti viszonylag alacsony, 4822 értéket, ami a pehely depolimerizációját bizonyítja, és ez gyakorlatilag a pehely oldódásával párhuzamosan következett be.

Kísérletek félüzemi méretben: PET-polimerizáció 20% PET pehellyel

60 kg befogadóképességű szakaszos autoklávba 27 kg monoetilénglikolt, 10,4 kg (20%) 1–3 mm méretű PET pelyhet ($[\eta]=0,712$ dl/g), 85 ppm cink-acetátot (katalizátor a glikolízishez) majd 36 kg tisztított ftálsavat töltöttek. A reakciókeveréket folyamatos keverés mellett 2 bar nyomású nitrogénatmoszférában 3,5 h alatt fokozatosan 260 °C-ra melegítették, hogy lehetővé tegyék az észteresedést. A nyomásmentesítés után a reakcióelegyhez etilénglikolban oldva a PET-re számított 300 ppm mennyiségű antimon-trioxid katalizátort adtak. Az ömledéket a polikondenzációs reaktorba szivattyúzták, hőmérsékletét 285 °C-ig növelték, eközben 45 min alatt a nyomást 1 mmHg-ig csökkentették. 103 min után érte el a polikondenzátum a kívánt viszkozitást, amelyet a keverő forgatónyomatéka alapján észleltek. Ekkor megszüntették a vákuumot, az ömledékből pedig nitrogénnyomás alatt zsinórt extrudáltak, ezt vízzel hűtötték, majd granulátummá aprították. Vizsgálták a granulátum viszkozitását, színét, dietilénglikoltartalmát, savvégcsoport-tartalmát stb. Színét a CIE színszabvány alapján jellemezték, amelyben L^* a világosságot, a^* a vörös-zöld, b^* a sárga-kék tartományt képviseli.

A laboratóriumi kísérletek alapján feltételezték, hogy a PTA-MEG észterképzése és a PET glikolízise párhuzamosan megy végbe, amelyet csökkentett nyomáson a polikondenzáció követ. A granulátum viszkozitása $[\eta]$ 0,654 dl/g, sav-végcsoportja 19 COOH mekv./kg, dietilénglikol-tartalma 2,3%, olvadáspontja 255 °C volt, ami nagyon hasonló a szálgyártásra használt primer PET tulajdonságaihoz. A granulátum színét jellemző paraméterek: $L^* = 49,3$, $a^* = 0,5$, $b^* = 9,1$.

A legfeltűnőbb különbség a granulátumok egy részében (40 granulátum/50 g) észlelhető fekete pettyek voltak, amelyeket a primer granulátumban soha nem észleltek. Ezek feltehetően a PET pehelyben lévő szennyeződéstől származtak. Ha a granulátumot feloldották hexafluor-izopropanol és kloroform keverékében, valóban észleltek benne oldhatatlan fekete részecskéket. Ezek minden bizonnyal a sűrűségük alapján nem tökéletesen elválasztható PVC szennyeződésből származtak, amely magas hőmérsékleten kocszos fekete maradékot képez..

Szállhúzás a reciklált PET-et tartalmazó granulátumból

A poliésztergranulátumot kristályosítás után 140 °C-on szárították, extruderben megömlesztették, a 280 °C-os ömledéket a fonófejen, amely 36 lyukú szálképzőlapot tartalmazott, 1,75 kg/h sebességgel nyomták át. Az extrudált szálakat 18 °C-os leve-

gővel hűtötték le, majd két fűtött szálvezető görgő között 2,85-szörös nyújtásnak vetették alá. Az első kúp alakú szálvezető (80 °C-on), 1228 m/min sebességgel, a második szálvezető 3500 m/min sebességgel forgott, hőmérséklete 145 °C volt. Az így teljesen megnyújtott fonalat (fully drawn yarn, FDY) papírhüvelyre csévítették fel. Mérték a fonal mechanikai tulajdonságait, lineáris tömegegyenlőtlenségét (uster, %) és a színt.

A 36 elemi szálból készített 75 denier (75 g/9000 m) finomságú fonalat kísérleti berendezésen készítették. A fonás kezdetben hasonlóan ment a primer PET szálak fonásához, és a kapott fonal tulajdonságai sem tértek el jelentősen: nyúlása 35%, szívóssága 3,9 g/d, lineáris tömegváltozása 1,9% volt. Színében jelentkezett némi eltérés, a primer PET-ből készített hasonló fonal 94,1-es L^* értékével szemben a 20% reciklált PET-et tartalmazó fonalnál 91,8-at, $-0,46$ -os a^* értéke helyett $-0,11$ -et, $1,9$ -es b^* értéke helyett $2,5$ -öt mértek. A különbség a reciklált PET degradálódásából és szennyezettségből adódhatott. Üzemi gyártás esetén a degradáció stabilizátor adagolásával, az elszíneződés optikai fehéritővel ellensúlyozható.

A fonás folytatása során zavarok keletkeztek (elemi szálak szakadása, behajlása), a fonófejben (spin pack) pedig a nyomás 30 min alatt 12 MPa-ról 22,4 MPa-ra nőtt (10 MPa/h), amit a szálképzőlap előtti szűrő eltömődése váltott ki. A jelenség oka ebben az esetben is a reciklált PET pehelyben talált szennyeződés volt. A primer PET fonásokor a nyomás növekedése nagyon kicsi, legfeljebb 0,07 MPa/h.

A kiürült PET palackok piaca erős változás előtt áll

Az **Európai Unióban** egy 2011-es adat szerint a műanyagok 60%-át, az **USA-ban** 27%-át, **Brazíliában** 20%-át hasznosítják újra. A kiürült PET palackok visszagyűjtése évente 4–8%-kal nő, jelenleg a világon átlagosan kb. 35%, 2020-ig várhatóan 50% lesz.

Kína a kiürült PET palackok legnagyobb feldolgozója

A világon összegyűjtött palackok anyagának 70%-a (az USA-ban gyűjtött palackok fele) a korábbi években Kínába került, ahol elsősorban szálát állítottak elő belőle. **Kína** azonban eddig csak az előkészített (feldarabolt és megtisztított) hulladékot fogadta, mert tartott attól, hogy az országba szennyezett hulladék kerül be. Az ország fokozódó nyersanyagszükséglete miatt azonban ezt az előírást enyhítik, és az eddiginél szélesebb körnek teszik lehetővé a PET hulladék importját. Az új törvények is tartalmaznak korlátokat: csak bizonyos kijelölt körzetekben teszik lehetővé a hulladékfeldolgozást, az importőrnek feldolgozóüzemmel és hulladékfeldolgozásra szóló engedéllyel kell rendelkeznie, és az előző három évben évente legalább 10 000 tonna anyagot kellett külföldről behozatnia. Az ilyen körzeteken kívüli vállalatok számára csak akkor teszik egyszerűbbé a hulladékimportot, ha a korábbi három évben évente legalább 30 000 tonnát fogadtak. Az engedélyeket a kínai környezetvédelmi minisztérium adja ki.

A hongkongi vállalatok korábban is importálhattak kiürült palackokat, és ezeket részlegesen feldolgozva legálisan vagy illegális csatornákon keresztül juttatták Kínába. A szálgyártók a jövőben legálisan közvetlenül is feldolgozhatják a palackok anyagát.

Az USA és Kína szakértői egyaránt úgy vélik, hogy az import megkönnyítése nem növeli meg a Kínába áramló PET hulladék tömegét, mert iránta más országokban is megnőtt a kereslet.

Dél-Amerikában erőteljesen fejlesztik a PET újrafeldolgozását

Brazíliában a *PET-ipari Egyesülés* adatai szerint a használt PET palackok 55%-át gyűjtik össze. Az **Unnafibras Textil** cég évente egymillió palack anyagát forgatja vissza, és havonta 3600 tonna PET pelyhet és 3000 tonna PET szálát állít elő.

Sao Paoloban a **Brasilplast** cég a **Világbank** támogatásával 23 millió USD beruházással olyan újrafeldolgozó üzemet telepít, amelyben a PET palackok anyagából ismét palackokat gyártanak majd. Az üzemet a bécsi **Starlinger** cég építi, kapacitása 14 millió tonna/év PET pelyh feldolgozását teszi lehetővé.

A **Starlinger** cég 2011 júniusában adott át egy ugyanekkora üzemet **Peruban**, és egy 8 millió tonna/év kapacitású **Bolíviában**. Mindkét üzemben olyan palackokat gyártanak, amelyek élelmiszerrel érintkezhetnek. A bolíviai üzem palackjait a **Coca Cola** cég máris használja.

Fehéroroszország is beruház

Fehéroroszországban az állami olaj- és vegyipari konszern, a **Belneftekhim** csoporthoz tartozó **Mogilevkhimvolokno** cég PET hulladékot feldolgozó üzemet épít szintetikus szálát előállító mogilevi telephelyén. A beruházás kivitelezője a német **Gneuss Kunststofftechnik** (Bad Oeynhausen). A fehérorosz cég dimetil-tereftalátot, palackfúvásra és egyéb célokra alkalmazható PET granulátumot, PET szálát és fonalat, továbbá nem szőtt textilt állít elő. Termékeit 30 országba, köztük Oroszországba, Kínába, Lengyelországba, Romániába, Litvániába, az USA-ba, Németországba és Olaszországba exportálja. A cég 2015-ig 120 millió EUR beruházással 120 ezer tonna/év kapacitású új PET üzemt szándékozik építeni, és növelni akarja exportját. A Belneftekhim 80 ezer tonna/év kapacitású polikondenzáló üzemét is bővíteni akarja. A hulladékfeldolgozó üzemet környezeti és gazdasági megfontolásból létesíti, és a belső gyártási hulladék hasznosítására szánja.

Az EU sem akar lemaradni

12 erős európai konzorcium közösen 1,9 millió EUR-ral indította el a három évre tervezett **SupercleanQ** projektet, amelynek célja, hogy *növeljék a visszaforgatott műanyag hulladék élelmiszerrel közvetlenül érintkezhető hányadát*. A projekt keretében végzett kutatás fő célja, hogy új eljárást és új minőség-ellenőrzési módszer(eke)t fejlesszenek ki a színes és a többrétegű PET élelmiszeripari minőségű újrafeldolgozására,

ami a jelenlegi eljárásokkal nem valósítható meg. A projekt támogatóinak elvárásai a következők:

- az élelmiszeripari minőségű visszaforgatott PET minőség-ellenőrzésére alkalmas, 100%-osan megbízható módszer kifejlesztése,
- minőségbiztosítási protokoll elkészítése, amely 100%-os biztonsággal szavatolja a műanyag feldolgozási eljárásának hatékonyságát élelmiszerekkel közvetlenül érintkező termék előállítására,
- olyan eljárás kifejlesztése, amely alkalmas a jelenleg nem újrafeldolgozható évi 700 ezer tonna színes és többrétegű PET felhasználására élelmiszerekkel közvetlenül érintkező csomagolóanyagként,
- olyan in-line monitoringrendszer kialakítása, amellyel azonosíthatók a szennyezőanyagok: az adalékokból származó oxidációs bomlástermékek, a bioegradálható műanyagok, a biszfenol-A és a nem élelmiszerekből származó és megengedettnél nagyobb koncentrációban jelen levő vegyi anyagok.

Az **Egyesült Királyságban (UK)** elindították a „hulladékok és források akcióprogramját” (*Wrap UK, Waste & Resources Action Programme*), amelynek keretében segítik a helyi hatóságokat a hulladék csökkentésében és kezelésében, pl. a kiürült palackok gyűjtésében. 2000-ben még csak 12 ezer tonna PET palackot hasznosítottak újra, ma már annak húszszorosát. A visszagyűjtött palackok kb. felét dolgozzák fel az országon belül, és egy részéből élelmiszeripari minőségű másodnyersanyagot készítenek.

Összeállította: Pál Károlyné

Upasani, P.S.; Jain, A.K. stb.: Chemical recycling of PET flakes into yarn. = *Journal of Applied Polymer Science*, 123. k. 1. sz. 2012. p. 520–525.

Toloken, S.: China issues rules for importing whole scrap PET bottles. = *PRW.com, Plastics News*, 2010. nov. 9.

Higgs, R.: Belarus processor buys waste fibre recycling system. = *PRW.com, Today's Newsletter*, 2011. júl. 7.

Moser, B.: Brazilian growth offers market entry for Starlinger. = *PRE.com, Plastics News*, 2011. jún. 28.

Nuthall, K.: World Bank help offered for Brazilian recycling plant. = *PRW.com Today's Newsletter*, 2010. júl. 22.

European Plastics News staff: EU funds Superclean project for recycled food contact plastic. = *European Plastics News*, 2012. febr. 28.

PRW staff: Wrap says local authorities shouldn't lose their bottle. = *PRW.com, Today's Newsletter*, 2012. jan. 30.