

## Két példa a műanyagok körkörös feldolgozásának megvalósítására

A műanyagok körkörös feldolgozása a jövő útja. A Canon cég már megoldotta azt, hogy nyomtatóiban használt és kiürült festékpatronjait visszagyűjtse, majd ezek örleményéből 100%-ban ismét festékpatronokat gyártson. Egy német főiskola és egy biztosítéktartókat gyártó cég közös munkájával pedig bebizonyította, hogy a termék tömegével azonos tömegű beömlőcsonek örleményét az eddigi 25% helyett akár 50%-ban is visszaforgathatja a gyártásba.

*Tárgyszavak: hulladékhasznosítás; körkörös feldolgozás; festékpatron; villamosipar; égésgátlás; vörös foszfor; ütésálló polisztirol; üvegszálal poliamid.*

A PET és bizonyos polietilénfajták hulladékának újrafeldolgozása ma már számos helyen alkalmazott ipari technológia, széles körű elterjedése azonban – különösen a fejlődő országokban – még várat magára. Az értékeesebb és kisebb tömegben alkalmazott műszaki műanyagok visszaforgatása azonban még gyerekcipőben jár, pedig ezek újrahasonosítása nemcsak a források kíméletével járna, hanem a gyártás gazdaságosságát is növelné. Számos vállalat próbálkozik ezért azzal, hogy megoldja az ilyen drágább műanyagok újrafeldolgozását. A sokféle elektronikus eszközt, nyomtatót, festékpatronokat, festékkazettákat gyártó, japán központú, de globális Canon cég pl. az USA Virginia államában külön vállalatot alapított az ütésálló polisztirolból (PS-HI) gyártott kiürült kazetták, patronok anyagának visszanyerésére és újrafeldolgozására. A németországi Ostfalia Főiskola Alkalmazástechnikai Karán azt vizsgálták, hogy milyen mértékben lehetne az égésgátlót tartalmazó üvegszálal poliamidból készített villamos biztosítéktartók üzemi hulladékát nagyobb arányban visszadolgozni ebbe a termékbe.

### A Canon a vállalaton belül már alkalmazza a körkörös feldolgozást

A globális Canon Inc. az USA-ban 1996-ban külön vállalatot alapított arra, hogy a Dél- és Észak-Amerikában kiürült és összegyűjtött kazetták és patronok anyagából ismét ugyanilyen terméket állítson elő. A Canon Environmental Technologies, Inc. (CETI, Gloucester, Virginia)) azóta kb. 226°800 tonna PS-HI-t nyert vissza ezekből a patronokból, amelyeket zárt láncú körforgásban, 100% reciklátumból állítja elő. Az egyéb hulladékból gondosan kiválogatott patronok anyagából tisztítás és granulálás után a CETI-ben vagy a cég más országokban lévő üzemeiben újra patronokat fröccsöntenek. A patronok egyéb anyagból – pl. fémből – készült elemeit eredeti formájukban nem használják fel újra, hanem azokat is a nekik megfelelő anyagáramba irányítják. Ha valamely anyagot a vállalaton belül nem tudnak újra hasznosítani, azt egy erre képes hulladékfeldolgozóhoz juttatják, mert a cég elve szerint hasznosítható anyag nem kerülhet a hulladéklerakókba.

A CETI szerint a PS-HI újrahasznosításának alapvető lépése a hulladék kiválogatása. A vállalathoz naponta nagyszámú teherautón érkezik a feldolgozandó hulladék, amely egy nagy kapacitású és nagyon megbízható válogató berendezésen halad keresztül. Ennek a berendezésnek a szigorú karbantartása szavatolja a folyamatos, kevés állásidővel járó munkát. A beérkező hulladék különféle műanyagot tartalmaz, és minél pontosabban különítik el ezeket a folyamat elején, annál jobb lesz a végtermék minősége. Az automatizált válogató technika és a vizuális megfigyelés mellett kézi szortírozást is alkalmaznak. A patronokat alapanyaguk szerint különítik el egymástól. A kiválogatott patronokat ezután gondosan meg kell tisztítani minden szennyeződéstől.

A műanyagok nagyon fontos jellemzője a viszkozitás, és ha különböző beszállítóktól kapott hulladékot kevernek össze, ez bizonytalanná válhat. A CETI-ben a viszkozitást kétféle szabványos eljárással (spirálfolyás; folyási szám, más néven „melt index”) ellenőrzi. Tapasztalataik szerint a fröccsöntésre előkészített reciklátum viszkozitása legtöbbször belefért a gyártási folyamat „ablakába”, vagy csak egészen minimális módosítást igényelt. A cég egy kisebb méretű kísérleti üzemet és kutatólaboratóriumot is felállított, amelyben a beérkező hulladékot „kipróbálhatják”, és meghatározhatják újrafeldolgozásának optimális paramétereit.

Mivel a Canon a termék felhasználója, lényegében a saját vásárlója is, kialakult az adatoknak egy olyan körfolyamata, amelyekhez a cég valamennyi munkacsoportja hozzáfér. A kölcsönös kommunikáció révén a rendszer folyamatosan tovább fejleszthető. A Canon más vállalatoknak is felajánlja hulladékhasznosító szolgáltatásait. Külső megrendelőik számára már dolgoztak fel égésgátlót tartalmazó és nem tartalmazó PS-HI-t.

Az olyan vállalatok számára, amelyek ugyancsak be akarják vezetni a hulladék visszaforgatását, azt ajánlja, hogy ezt már a tervezéskor vegyék figyelembe. Erre elsősorban az anyag kiválasztásakor kell gondolni, amelynek visszaforgatása költségmegtakarítást eredményez.

A CETI foglalkozik a hulladék kémiai eljárással végzett újrahasznosításával is. Bár elsősorban a mechanikai hasznosítást tartják fontosabbnak, gondolni kell az olyan műanyagok visszaforgatására is, amelyek ilyen módon nem nyerhetők vissza. Ezért együttműködést terveznek olyan vállalatokkal, amelyeknek már vannak tapasztalataik a kémiai reciklálásról. Meg akarják ismerni ezeket a folyamatokat, és fel akarják mérni, hogy milyen ezeknek a kihatása és mekkora a gazdaságossága.

## **Meddig növelhető egy égésgátlót tartalmazó üvegszálas PA reciklátuma a termékben?**

Közepes vagy kisméretű formadarabok fröccsöntésekor a beömlőcsonek tömege néha a termék tömegének 50 vagy nagyobb százalékát teszi ki. Az ilyen termékeket legtöbbször viszonylag drága műszaki műanyagokból készítik, ami nagyon is indokoltá teszi a selejt és a csonekhulladék anyagának visszaforgatását.

Ma a gyártók ezt meg is teszik, de a reciklátumból ritkán mernek 20–25%-nál többet



1. ábra Biztosítéktartók

hozzákeverni a friss alapanyaghoz, mert attól tartanak, hogy ezzel rontanák a termék minőségét. Egy kutató azonban kiszámította, hogy ha 50% regranulátumot adnak a friss alapanyaghoz, a fröccsgépen ötször vagy annál többször áthajtott ömledékből készített termékben legfeljebb 3% a visszaforgatott polimer.

A németországi Ostfalia Főiskola Alkalmazási Karának Reciklálással foglalkozó Intézete (*Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften, Institut für Recycling* – rövid nevén IfR; *Wolfsburg*) és a *Reiher GmbH (Braunschweig)* közösen vizsgálta azt, hogy a Reiher cégnél égésgátlót tartalmazó üvegszálas poliamidból gyártott biztosítéktartókban (*I. ábra*) meddig lehet növelni a hulladékból visszanyert regranulátum mennyiségét a termék tulajdonságainak romlása nélkül. A biztosítéktartót a Reiher hosszú évek óta gyártja a *BASF Ultramid A3X2GS* márkanevű, 25% üvegszállal erősített PA66 típusú poliamidjából, amely égésgátlóként vörös foszfort tartalmaz. Ezt az égésgátlót gyakran alkalmazzák poliamidokban, hatása a PA66-ban különösen jó. A vörös foszfor a polimerben oxidálódik, és magas hő hatására a polimer lángolás helyett kokszosodik. Ezt a reakciót a PA-ban lévő nedvesség és a polimermátrix enyhén lúgos kémhatása váltja ki. A kokszos réteg meggátolja, hogy a polimer meggyulladjon.

Bizonyos égésgátlók (pl. a bróm- és klórtartalmúak) hátránya, hogy tűz esetén mérgező gázokat termelnek. Mások víz hatására kimosódhatnak, és ilyenkor a védendő termék éghetősége növekszik. A vörös foszfor nem bocsát ki mérgező gázokat, és a fehér foszforral szemben (amelyet az EU belégzéskor és a vízi élőlényekre is „nagyon mérgező” anyagok közé sorolt) a vörös foszfor sokkal kisebb mértékben mérgez, bár a vízi élőlényekre ugyancsak negatív hatást fejthet ki. Ezért a vörös foszfort nem tiltották ki az égésgátlók közül, és az ilyen foszfort tartalmazó hulladék ismételt felhasználását vagy szakszerű kezelését javasolják.

A BASF és a Fraunhofer intézetekben végzett vizsgálatokban tűz esetén a kérdéses poliamidból csak kevés égésgáz szabadult fel, és ennek foszfintartalma 25 ppm alatt volt. A kutatók azonban azt is megfigyelték, hogy ha fröccsöntés előtt a poliamidot nem szárítják ki megfelelően, a foszforból foszfor-hidrogén (PH<sub>3</sub>, más nevén hidrogén-foszfid vagy foszfin) és foszforsav képződhet a fröccsöntéskor. Emiatt azonban a vörös foszfor égésgátló hatásának csökkentésétől nem kell tartani. A kísérletek során 70 °C és 100% relatív nedvességű térben 28 napig tárolt foszfortartalmú termékekből ki tudtak mutatni foszforemissziót, ezért a biztonság érdekében ajánlatos az anyagokban foszforstabilitást alkalmazni.

### *A visszaforgatás hatásának vizsgálata az égésgátló polimer tulajdonságaira*

Az IfR és a Reiher együttműködése arra irányult, hogy felmérjék, milyen arányban keverhetik hozzá a friss poliamidhoz a biztosítéktartókról levágott beömlőcsonkokból származó, égésgátlót tartalmazó polimert anélkül, hogy a termék mechanikai és égésgátló tulajdonságai csorbulnának. A kísérletekhez a Reiher cégnél nagyobb mennyiségű beömlőcsonkokból származó örleményt készítettek elő, és ebből mechanikai és éghetőségi vizsgálatokhoz próbatesteket fröccsöntöttek. A próbatestek között voltak egyszer, kétszer, háromszor és négyszer ismételt megörölt és fröccsöntött minták. Fröccsöntés előtt az örleményeket 5 óra hosszat 80 °C hőmérsékletű kemencében szárították, ezek nedvességtartalma 0,02–0,1 %(m/m) között volt. A fröccsöntött próbatesteket vizsgálat előtt

normál klímában (23 °C, 50% relatív nedvesség) kondicionálták. A mért eredményeket a friss keverékből gyártott próbatesteken mért értékekkel hasonlították össze.

A friss anyagból és az ismételten visszaforgatott keverékből készített próbatesteken mért mechanikai tulajdonságokat az 1. táblázat mutatja. A friss keverékből készített próbatestek húzómodulusa meghaladta a 8000 MPa-t, ehhez képest ez az érték az első visszaforgatás után jelentősebben, a további visszaforgatások után egyre kisebb mértékben csökkent. Ennek oka az üvegszálak rövidülésének tulajdonítható, de a szálak tördelése hosszuk csökkenésével mérséklődik. Hasonlóan csökkent a próbatestek szakítószilárdsága is.

1. táblázat

A próbatesteken szakítóvizsgálattal mért mechanikai tulajdonságai a keverék megismételt újrafelhasználásának száma függvényében

Visszaforgatások száma	0 (friss keverék)	1	2	3	4
Húzómodulus, MPa	8170	7360	6950	6620	6420
Húzószilárdság, MPa	125	114	105	99	96,1
Nyúlás a húzószilárdságnál, %	2,9	3,2	3,5	3,8	4,1
Szakítószilárdság, MPa	122	111	103	97,3	94,6
Szakadási nyúlás, %	3,5	4,4	4,9	5,7	6,0

A próbatestek éghetőségét a *DIN EN ISO 9773* szabvány szerint vizsgálták; eszerint valamennyi próbatest kielégítette az *UL 94* szerinti V0 éghetőségi fokozatot, azaz a visszaforgatás nem csökkentette az égésgátlás hatásfokát. A többször visszaforgatott keverékből készített próbatestek gázlánggal végzett szabványszerű meggyújtása után ugyan valamivel tovább égtek, mint a friss anyagból fröccsöntöttek, de a maximális égési idő 3 s volt, ami a szabványban megengedett 10 s-hoz képest kitűnő eredmény. Az lánggal égés után a próbatesteken a parázslás 1 s-on belül megszűnt. A szabvány erre vonatkozó követelménye  $\leq 30$  s. A próbatestekből egyetlen égő olvadékcsepp sem képződött. *Kijelenthető, hogy a visszaforgatás nem gyengíti a polimer égésgátló hatását.*

### *Kísérletek az 50% reciklátumot tartalmazó polimerrel*

A továbbiakban a Reiher cégnél a szokásos módon biztosítéktartókat fröccsöntöttek olyan polimerkeverékből, amelynek 50%-a friss alapanyagokból (poliamidból, vörös foszforból és üvegszálból) készült, és ehhez 25% egyszer visszaforgatott, 12,5% kétszer visszaforgatott, 6,5–6,5% háromszor, ill. négyszer visszaforgatott polimerkeveréket adtak. 7 napon át napi 24 órában végezték a gyártást. Ez alatt a keverékbe betáplált beömlőcsoncokból származó örlemény 3,125%-a több mint ötször haladt át ömledékként újra és újra a fröccsgépen. Elméletileg ennek következtében a termék tulajdonságainak romlása volna várható. A termikus-mechanikus tulajdonságok 3,125%-os változása azonban a terméken mérésrel nem is kimutatható. A cég minőségbiztosító és termékellenőrző részlege vizsgálatait a következőként foglalta össze:

- *Optikai vizsgálatok:* a biztosítékra ráfröccsöntött műanyag hibátlan, a reciklátumot tartalmazó termékek színe csekély mértékben eltérő.

- *Méretpontosság:* 32 darab méreteit ellenőrizték, ezek kifogástalanok voltak.
- *Előírt forgatónyomaték:* A mintadarabokról a kupakokat ötször egymás után az előírt 0,4 Nm forgatónyomatékkal lecsavarták és felcsavarták. Valamennyi megfelelően működött.
- *Törésbiztonság:* >2,6 Nm forgatónyomaték alkalmazásakor csak néhány terméken következett be deformálódás vagy törést. A megengedhető forgatónyomaték >1,2 Nm.

A vörös foszforral égésgátolt poliamidok elemzése bizonyította, hogy a többszöri őrlés és fröccsöntés nem változtatja meg a polimer éghetőségi tulajdonságait. Mechanikai tulajdonságai viszont kissé gyengülnek, az üvegszálas poliamid rugalmassági modulusa az első visszaforgatás után akár 20%-kal is, a harmadik és negyedik visszaforgatás után azonban legfeljebb 3%-kal. A biztosítéktartók esetében viszont ez a csökkenés a termék funkcióját nem veszélyezteti. Az a vélekedést, hogy 25%-nál több reciklátum hozzákeverése az alapanyaghoz nem ajánlatos, el kell felejteni. A kísérletek igazolták, hogy a vizsgált termék anyagához a beömlőcsonkokból és a selejtből visszanyert polimerből legalább 50%-ot hozzá lehet keverni bármilyen minőségcsökkenés nélkül, és ez által költséget és forrásokat lehet megtakarítani.

Összeállította: Pál Károlyné

Caliendo, H.: Closed loop recycling makes old printer cartridges new in again = *Plastics Technology*, 2021. 7. <https://www.ptonline.com/articles/closed-loop-recycling-makes-old-printer-cartridges-new-again>

Schiemann, A.: Börger, J.: Recycling flammgeschützter Produktionabfälle = *Kunststoffe*, 2020. 11. sz. p. 60–62.