

Térhálós polietilén hulladék reciklálása

A térhálós műanyagokat, így a térhálós polietilént sem lehet újbóli megömlesztéssel reciklálni. Az alábbiakban új módszereket ismertetünk ennek a problémának a megoldására.

Tárgyszavak: térhálós polietilén (PE-X), reciklálás, poliuretán habok, pirolízis, kémiai reciklálás, csövek, kábelszigetelések

A térhálós polietilén fajtái és alkalmazása

A polietilén térhálósítható kémiai reakció révén, peroxid vagy szilán közreműködésével és elektron- vagy gammasugárzással. A térhálós polietilén rövid jele PE-X (az angol irodalomban XLPE), ezen belül a peroxiddal térhálósított változatot PE-Xa, a szilánnal térhálósítottat PE-Xb, a sugárzással kezeltet PE-Xc jellel különböztetik meg. Cikkünkben a térhálós polietilén rövid jele: PE-X.

A térhálós polietilént (PE-X) egyre szélesebb körben alkalmazzák kábelek, huzalok, motorok, transzformátorok szigetelő rétegeként. Csövek gyártására is alkalmas, beleértve a melegvíz csöveket is. Tulajdonságai miatt vegyipari berendezések, tartályok korrózióálló részei is készülhetnek PE-X-ből. Az 1. ábrán PE-X-szel szigetelt kábelek széles választéka látható. A kisfeszültségű kábelek szigeteléséhez a PE-X kevesebb anyagot igényel a versenytárs műanyagokhoz képest. A PE-X elterjedt a víz- és gázvezeték csövek gyártásához is, beleértve a magasabb hőmérsékleteken való alkalmazásokat. Kémiai ellenálló képessége és szívóssága további előnyt jelent.



1. ábra. PE-X-szel szigetelt kábelek széles választéka.

A térhálós polietilén az európai és USA piacokon már a múlt század kilencvenes éveiben a legnépszerűbb műanyag volt meleg és hideg vizes csövek külső szigetelésére. Kínában is nő a műanyag csövek felhasználása, a régi fémcsöveket egyre nagyobb mennyiségben korszerű műanyag csövekre cserélik.

A térhálós polietilén reciklálása

A térhálós polietilén reciklálására sokáig nem állt rendelkezésre technológia. Felhasználását ma már elősegíti, hogy hulladékok reciklálható és újra felhasználható.

A térhálós polietilén reciklálás módszerei

1. *Porrá őrlési technológia – felhasználás töltőanyagként:* a hulladékot válogatás és tisztítás után porrá őrlik, majd más műanyagokkal kompaundálják és feldolgozzák.
2. *Meleg vágással végbemenő műanyag reciklálási technológia:* az anyagot termikus oxidációval és mechanikai nyíróróval lágyítják. A PE-X makromolekulák fő szén-szén kötése felbomlik, és a molekuláris

szerkezet egyre inkább hőre lágyuló anyaggá alakul. Mivel nem biztosítható, hogy csak a keresztkötések bomoljanak (hiszen ezek kötése erőssége megegyezik a főláncéval), a keletkezett hőre lágyuló anyag sok elágazást tartalmaz, kicsi a kristályossága.

3. *Szuperkritikus folyadékokkal segített reciklási technológia PE-Xb anyaghoz:* az extruderben szuperkritikus vizet vagy alkoholt adagolva a hidrolízis vagy alkoholízis szelektíven megszakítja a szilánal térhálósított polietilénben a szilícium-oxigén kötést, a térhálós szerkezet háttérbe szorul. A reciklált anyag hőre lágyulóvá válik, a tiszta PE-hez hasonló mechanikai és elektromos tulajdonságokkal.
4. *Ultrahanggal segített reciklási technológia:* a nagyfrekvenciás ultrahang mechanikus rezgés, amely többféle közegben használható polimerek darabolására. Az ultrahang folyadék közegben apró buborékokat kelt (mikrokavitáció), amelyekből a buborék összeomlásakor koncentráltan nagy energia szabadul fel. Ez hőt is kelt, de közvetlen mechanikai energiát is, ami segít nemcsak a diffúzióban, hanem a hosszabb molekulalánccok tördelődésében is. Ez lineáris molekulák esetében molekulatömeg-csökkenést okoz, térhálós polimerek esetében pedig a térhálósűrűség csökkenését, majd megszűnését – de úgy, hogy a főláncok nagyrészt megmaradnak, a termék hőre lágyuló műanyagként viselkedik.
5. *A szilárd fázisú őrlési reciklási technológia egy újdonság:* a műanyagot egy Pan Mill reaktorban porrá őrlik. A reaktor unikális, háromféle nyírásra alkalmas, erős szétmorzsolási erővel, nyíróerővel rendelkező szerkezettel rendelkezik. A PE por térhálós marad, csak töltőanyagként használható

Borcycle C technológia: PE-X reciklás pirolízissel

A térhálós műanyagok nem ömlesztethetők meg, ezért a hőre lágyulóknál alkalmazott reciklási technológiákkal nem dolgozhatók fel újra. Több vállalat együttműködésével PE-X csövek hulladékát kémiai reciklálással új alkalmazásokhoz tették alkalmassá.

A körkörös gazdaságban a termék élettartama után a hulladékokat úgy kell reciklálni, hogy az anyag tulajdonságai ne változzanak meg. A hőre lágyuló műanyagoknál ezt mechanikai reciklálással gazdaságosan meg lehet valósítani, de a térhálós műanyagoknál ez nem járható út.

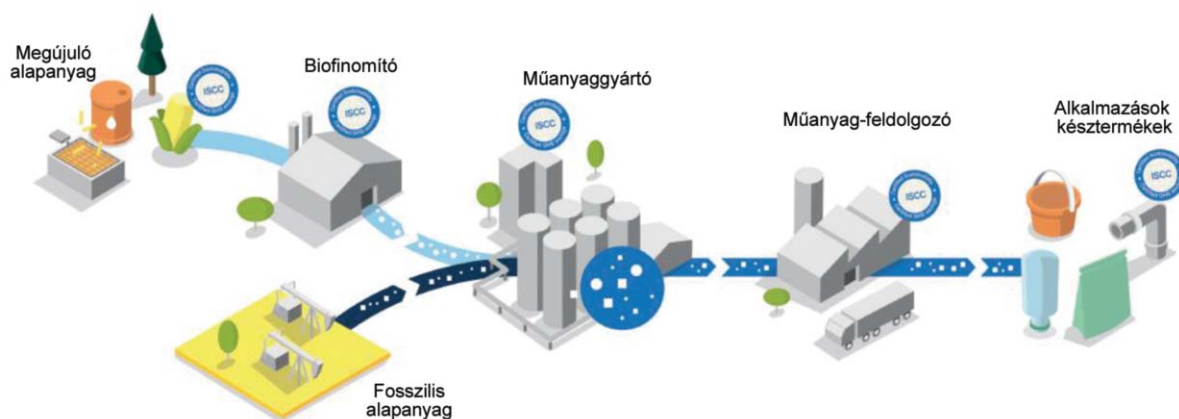
A **Borealis** cég partnereivel és vevőivel együttműködve *EverMinds* néven új kommunikációs platformot nyitott a körkörös gazdaság megoldásaira koncentrálna. Ennek keretében fejlesztették ki a *Borcycle C* eljárást, amelyben egy pirolízises eljárással a hulladékot kémiai alkotóelemeire bontják, és ezekből végül ismét új alapanyagot állítanak elő. Az eljárással a térhálós polietilén hulladékát is jó minőségű anyagként újra lehet hasznosítani. Ezt már sokoldalú vizsgálatokkal be is bizonyították.

Kémiailag reciklált alapanyagok minősítése

A kémiai reciklás sikere megköveteli, hogy az EU-ban egységes szabályok vonatkozzanak azokra az összetevőkre, amelyeket az új műanyagokhoz felhasználnak. Ezeket foglalja össze az ISO 22095 alapján készült Chain-of-Custody-Prinzip (Felügyeleti-lánc) elve. A 2. ábrán látható az ezen az elven működő anyagáram, amely lehetővé teszi a különböző forrásokból származó anyagok számbavételét. Ez egyúttal segíti, hogy a fosszilis alapanyagokat folyamatosan megújuló alapanyagokra cseréljék. Fontos továbbá, hogy ezen alapanyagok megújuló voltát a teljes lánc során nyomon kövessék, vizsgálhassák és átláthatóvá tegyék.

Egy másik minősítés az ISSCC PLUS (International Sustainability and Carbon Certification), amely a fenntarthatóságra és a karbonlábnyom nagyságára ad felvilágosítást. Ennek keretében a vevő a kémiai reciklás során kapott anyagokat ellenőrizheti, minőségüket összehasonlíthatja az eddig használt fosszilis alapanyagokkal.

A *Borcycle C* portfólió keretében előállított termékek kiváló minősége megegyezik a fosszilis alapanyagokból gyártott termékekkel. Ez a folyamat egy igazi körkörös felhasználást (gazdaságot) jelent, amelyben a reciklált műanyag újból az eredeti alkalmazását tudja betölteni. Az eljárás energiaigényesebb ugyan, mint az ömledékben történő újrafeldolgozás, de ez a PE-X esetében nem lehetséges.



2. ábra. A Chain-of-Custody (félügyeleti lánc) elv anyagárama a reciklálásból származó új alapanyagtól a késztermékig.

Reciklált PE-X csövek előállítás

A Neste, a Wastewise, a Borealis és az Uponor cégek összefogtak, hogy a reciklálás értékláncát a gyakorlatban is megvalósítsák. A Wastewise a pirolízisen alapuló kémiai reciklási technológiája szerint az Uponortól kapott PE-X ipari csőhulladékot az eredeti alkotóelemeire bontották. Olajszerű közbelső terméket kaptak, amelyet a Neste Porvooban működő olajfinomítójában új alapanyaggá alakítottak. Ebből a Borealis polimerizált a *Borcycle C* termékcsaládhoz tartozó polietilént, amelyből az Uponor új PE-X csöveket állított elő. A csövek az építőiparban alkalmazhatók a szokásos célokra (hideg- és melegvíz vezeték, fűtőcsövek stb.). A teljes folyamatot az ISCC Plus szerint minősítették.

A világon ez az első sikeres együttműködés, amelynek során PE-X csőhulladék kémiai reciklálása után kapott alapanyagból újból PE-X csövet állítottak elő.

PE-X reciklálása habosítással

Egy kísérleti eljárásban térhálós polietilén hulladékot megfelelő méretűre aprítva kemény poliuretán habba (PUR) keverték. Egyenletes porozitású kontrollált habszerkezetet kaptak. A különböző PE-X koncentrációban adagolt PUR habok megfelelő szilárdságúak, nagy hőállósággal és megnövelt hőkapacitással rendelkeztek.

Az alábbiakban ismertetett eredmények alapján az eljárás alkalmas nagy mennyiségű PE-X hulladék PUR habban történő reciklálására. A kevert habok felhasználhatók az élelmiszer-csomagolásban és az épületek hő- és hangszigetelésében.

Vizsgálati anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz használt PE-X szigetelésű kábelhulladék fémet is tartalmazott, amelyet flotálással és ultrahangos kezeléssel távolítottak el. Az eredetileg 5–10 mm méretű hulladékból $9,4 \pm 7,0 \mu\text{m}$ mikrorészecskéket őrléssel és darálással állították elő (3. ábra).

A PUR/PE-X habot MDI (metán-difenil-diizocianát) (A komponens) és poliéter-poliol (B komponens) keverékből állították elő, amelyet szilikon szerszámokban térhálósítottak a további vizsgálatokhoz szükséges minták előállítására céljából. A habosodást a B komponenshez adott víz izocianáttal való reakciója váltotta ki, a habszerkezetet tenzidekkel stabilizálták. A vizsgálatokhoz 0, 16,67, 33,33 és 47,37% (m/m) PE-X koncentrációjú habot alkalmaztak. Megállapították a habok sűrűségét, vizsgálták morfológiáját, mechanikai tulajdonságait, termikus degradációját (TGA), hővezetését és diffúziós tulajdonságait.

Eredmények

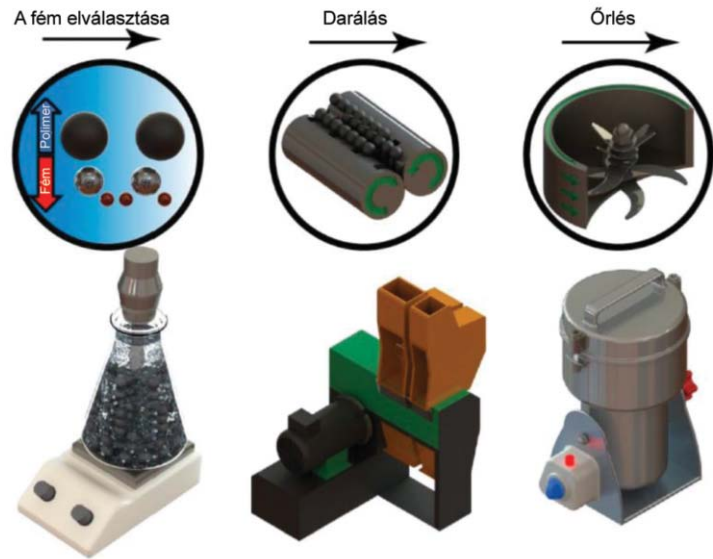
A hagyományos PUR hab sűrűsége $0,05\text{--}1 \text{ g/cm}^3$, a PE-X-é $0,91\text{--}0,94 \text{ g/cm}^3$. Értelmszerűen a PUR/PE-X habkeverék sűrűsége a PE-X koncentráció növelésével nő. A kísérletben használt PUR sűrűsége

0,130 g/cm³, ami a legnagyobb PE-X koncentráció (47,37%) hatására 0,195 g/cm³-re nő (közel lineárisan).

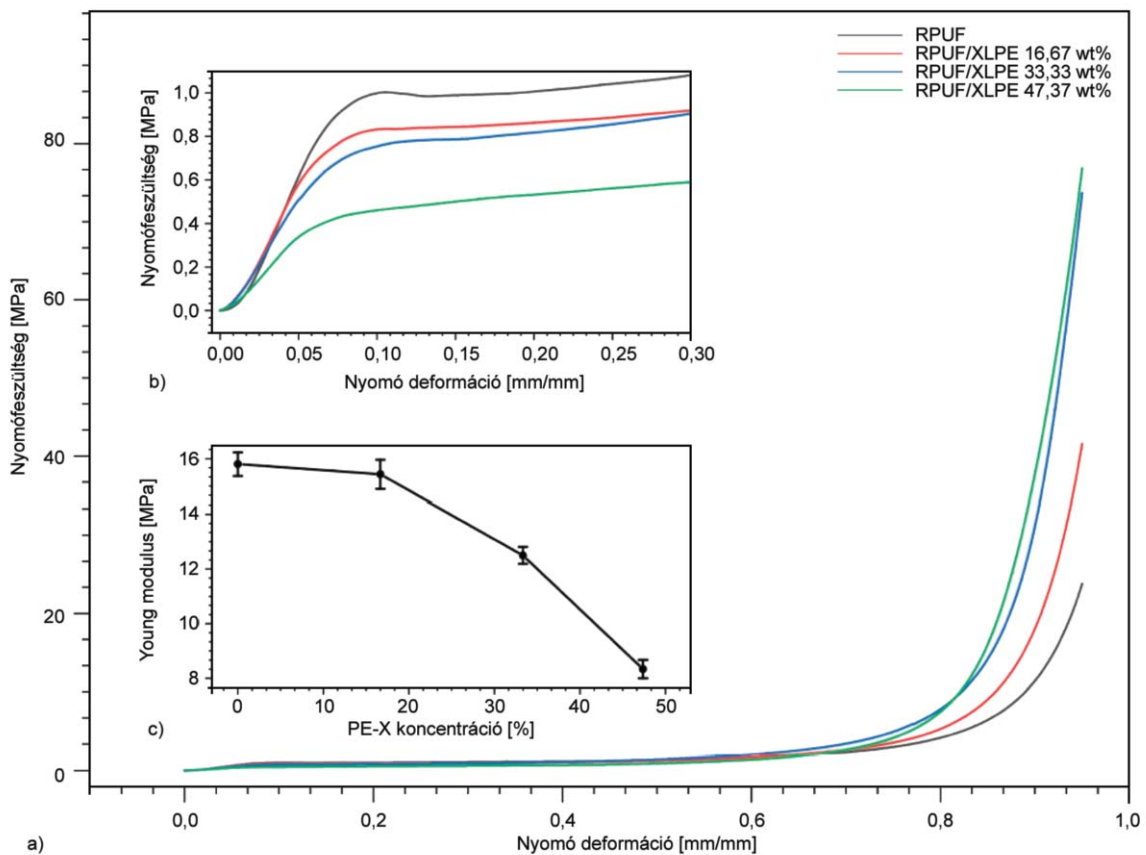
Pásztázó mikroszkópos (SEM) felvételek mutatták, hogy a PE-X adagolás nem változtatta meg a hab zárt cellás morfológiáját, de a pórusok mérete csökkent. Egészen 33% PE-X tartalomig a zárt habcella struktúra még felismerhető, afölött gyakorlatilag összeomlik. A habok zártcellás morfológiája különösen alkalmas hő- és hangszigetelésre. A legnagyobb PE-X koncentrációknál a habok celláinak alakja már nem olyan éles, mint a kisebb koncentrációknál.

A kemény habokra vonatkozó ASTM D1621-16 szabvány szerint mérték a habok nyomószilárdságát. A Young modulus a PE-X koncentráció növelésével a 4. ábra szerint csökkent. Az ábrában láthatók a feszültség-megnyúlási görbék is, külön a kinagyított kis deformációs tartománnyal, ahol a modulus leolvasható.

Tekintettel arra, hogy a PE-X komponens bomlási hőmérséklete meghaladja a PUR komponensét, az PE-X por hozzáadása javítja a kompozit hab hőállóságát.



3. ábra. A térhálós polietilén szigetelésű kábelek feldolgozása és a PE-X por kinyerése.



4. ábra. PUR/PE-X habok Young feszültség-deformációs görbéi (a), a b) kinagyítva a kis deformációhoz tartozó részt, a c) a modulus a PE-X koncentráció függvényében.

A kevert habok hővezetése a PE-X koncentráció növelésével nő, a hő diffuzivitás csökken, a mérések szerint egy ciklikusan változó hőmérsékletprogram hatására a felületi hőmérséklet ingadozása kisebb a PE-X tartalmú rendszerekben. A vizsgálatok eredményeként el lehet mondani, hogy sikerült egy újabb felhasználási területet találni a PE-X hulladékok számára.

Összeállította: dr. Orbán Sylvia és dr. Bánhegyi György

https://mag.k-online.com/en/Borealis_Chemical_Recycling_Wire_Cable

<https://www.borealisgroup.com/news/borealis-borcycle-c-chemical-recycling-provides-circular-solutions-for-crosslinked-polyethylene-for-the-wire-cable-and-infrastructure-sectors>

<https://www.intcorecycling.com/Recycling-Method-Of-Crosslinked-Polyethylene.html>

Frank A., Roest S., Bresser R.: Vernetzt und dennoch recycelt = Kunststoffe, 6. k. 2023. p. 78–80.

Bawareth M., Xu W., Ravichandran D., Zhu Y., Jambhulkar S., Fonseca N., Miquelard-Garnier G., Camille V., Matthew L., Campbell W., Song K.: Crosslinked Polyethylene (XLPE) Recycling via Foams, *Polymers*, 14.k., 2022, 2589