



انواع روشهای بازیافت پلی اتیلن ترفتالات



پلاستیک ها به طور کلی موادی با مقاومت بالا هستند که با اسید، باز و مواد شیمیایی معمول به سختی واکنش می دهند. این مواد کاملاً در برابر میکرو ارگانیزمها مقاوم بوده و در نتیجه زیست تخریب پذیر نیستند. لذا دورریز ضایعات پلاستیکی با فرایندهای عملیاتی مواد جامد و مایعات معمول امکان پذیر نمی باشد. چنانچه مواد پلاستیکی به شیوه های معمول سوزانده شوند، گازهای سمی تولید می کنند. لذا جمع آوری و سیستم جداسازی مناسب ضایعات مواد پلاستیکی و فرایندهای بازیافت در مورد آنها به کار برده نمی شود. یکی از پرمصرف ترین پلاستیکها، پلی (اتیلن- ترفتالات) با نام اختصاری PET است. پلی (اتیلن- ترفتالات) در زمینه های مختلف چون الیاف، فیلمها، غشاهای، بطری های نوشیدنی، فیلم برای قالبگیری فشاری و صنایع بسته بندی فیلمهای رادیوگرافی و نوارهای ویدیویی مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از فراوان ترین انواع ضایعات PET بطری های نوشیدنی است و بازیافت ضایعات بطری این پلیمر اهمیت زیادی پیدا کرده است. شایان ذکر است که بازیافت PET یکی از موفق ترین نمونه های بازیافت پلیمرها بوده و انواع بازیافتهای مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی برای این پلیمر مورد استفاده قرار می گیرند .

بازیافت مکانیکی

این روش به نوعی مرحله آماده سازی برای بازیافتهای فیزیکی و شیمیایی میباشد. بطریهای نوشیدنی PET شامل چندین نوع ماده هستند که عبارتند از PET ،؛ پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE) ، آلومینیوم، کاغذ، فیلم پلاستیکی و چسب که همگی قبل از به کارگیری PET باید جدا شوند چرا که آلاینده ها بزرگترین عامل نزول خواص فیزیکی و شیمیایی PET بازیافتی در حین فرایند میباشند. از انواع آلاینده ها میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

1- آلاینده های تولیدکننده اسید

2- آب

3- آلاینده های رنگی

4- استالدهید

Office Address:

No.18 , Mina blv, Africa St., Tehran/IRAN

Tel.: (+98 21) 88 20 20 60 - 50 lines

Fax: (+98 21) 88 20 20 81

www.parsethylene-kish.com



الف- فرآیندهای مکانیکی

دو روش در این مرحله از بازیافت PET توسعه یافته است. در روش اول، بطریها تکه تکه شده، به واحد فرایند- جایی که به قطعات کوچک خرد میشوند- منتقل می گردند. براده ها در حجم و سرعت بالا به HDPE، PET، آلومینیوم، کاغذ و باقیمانده به صورت چسب جدا میشوند. در روش دوم، کل بطریها در فرم اولیه به واحد فرایند منتقل شده و در آنجا برچسب و کاپ پایه طی یک فرایند مکانیکی جدا و بخش PET از بطریها به صورت جداگانه شسته و خرد میشوند .

حسن روش اول این است که نیازمند هزینه کمتری جهت انتقال بطریهای خرد شده است و امکان تاسیس واحدهای فرایندی با حجم کاری بالا را فراهم میکند که منجر به کاهش هزینه ها می گردد. در مقایسه، روش دوم دارای این حسن است که هر مرحله با دقت و نظارت بیشتری انجام می گیرد تا PET بازیافتی خالصتری به دست آید.

ب- جداسازی بعد از گرانول سازی

گرانولها علاوه بر PET ممکن است حاوی HDPE از کاپ پایه، آلومینیوم از درپوش و حلقه بخش گردن بطری، برچسبهای کاغذ یا فیلمهای پلاستیکی (PP)، چسب برای چسباندن برچسب و بعضی مواقع پوششی از PVC باشند. جداسازی تمامی این آلاینده ها در گرانولها الزامی است. به طور کلی یک فرایند چند مرحله ای انجام می گیرد که شامل شستشو با آب یای ک حلال مناسب، جداسازی استیل با آهنربا، جداسازی آلومینیوم از طریق دستگاه الکترواستاتیک و روش شناوری برای جداسازی پلاستیکهایی که دانسیته متفاوتی از PET دارند میباشد .

ج- جداسازی بطریهای PVC

فلسفهای PET بازیافت شده باید عاری از PVC باشند چرا که در فرایندهای بعدی مشکل آفرین خواهند بود. به طور مثال، در فرایند بازیافت فیزیکی که نیازمند حرارت بالا است، این حرارت منجر به تخریب و تجزیه PVC باقیمانده در مخلوط شده و در نتیجه باعث افت خواص و تیره شدن موضعی قطعات می گردد. جداسازی PVC در اروپا اهمیت بالایی دارد چرا که بطریهای PVC به مقدار زیادی در محصولاتی که حاوی نوشیدنی های کربناتی هستند به کار می روند .

د- جداسازی برچسب

ه- شستشوی گرانولها

گرانولها برای خارج سازی چسبها، گرد و خاک، شیره شیرین و دیگر بقایایی که قابلیت آلوده کردن براده ها را دارند، باید شسته شوند. محیط شستشو معمولاً آب داغ (71 - 85 °C) است تا اتیلن وینیل استات (EVA) یا دیگر چسبها مشابه حل شوند. این چسبها در دمای بالامیتوانند ترکیباتی اسیدی تولید کنند که منجر به گسست ملکولهای PET میشود، بنابراین باید حتماً شسته شوند. افزودنی هایی مثل سود سوزآور، پاک کننده ها، امولسی فایرها و یا مواد خاص دیگری به آب شستشو اضافه میشوند تا از رسوب مجدد EVA روی گرانولها جلوگیری به عمل آورند. آب شستشو به طور معمول سیرکوله میشود تا محصولات ناشی از ضایعات آب و مواد شیمیایی افزودنی مورد استفاده به حداقل برسند. شستشو در تانک همزن دار و یا خط انتقال صورت می گیرد. امروزه در یک روش مدرن از ازت مایع استفاده میشود تا آلاینده های سطحی و چسب از بین بروند .

Office Address:

No.18 , Mina blv, Africa St., Tehran/IRAN

Tel.: (+98 21) 88 20 20 60 - 50 lines

Fax: (+98 21) 88 20 20 81

www.parsethylene-kish.com



و- خرد کردن و تمیز کردن در حالت سرد

خرد کردن بطریهای PET در دمای زیر -130°C ، پولکهای شکننده ای در ابعاد $16/3-8/1$ ایجاد می کند که عاری از هرگونه باکتری هستند.

ز- جداسازی HDPE

براده های HDPE از PET از طریق روش اختلاف دانسیته جداسازی میشوند. مخلوطی از گرانولها در آب ریخته شده و در یک تانک شناوری قرار می گیرند. گرانولهای سبک HDPE به صورت دائمی روی سطح مایع شناور می مانند و گرانولهای PET سنگین تر در انتهای تانک جمع آوری می شوند.

ح- استفاده از حلالها برای خارج سازی آلاینده ها

ضایعات PET ممکن است با قسمتهایی از بطری که از مواد دیگر ساخته شده اند و یا موادی که از انواع بطریهای دیگری که به صورت اتفاقی در چرخه بازیافت وارد شده اند آلوده شوند. همچنین بطریها ممکن است با مایعات و محتویات داخل آنها آلوده شده باشند، لذا حلالهایی برای خالص سازی گرانولهای PET استفاده می شوند تا ناخالصیهای موجود را حل کرده و از بین ببرند.

ط- خشک کردن گرانولها

بازیافت فیزیکی

بعد از اتمام بازیافت مکانیکی، گرانولهای (RPET پلی اتیلن ترفتالات بازیافت شده) به تنهایی و یا به صورت ترکیبی با PET خالص اولیه و یا آلیاژی از پلیمرهای دیگر برای تولید قطعاتی که عموماً خواص و کیفیت بالایی ندارند مورد استفاده قرار می گیرند. عمده ترین ایراد این روش بازیافت، افت خواص محصول در طی هر سیکل از فرایند میباشد که این مسئله به دلیل کاهش جرم ملکولی رزین بازیافتی است که با گسستن زنجیرها از طریق واکنشهای هیدرولیز توسط آب و یا ناخالصیهای اسیدی باقی مانده و یا تخریب در اثر گرما رخ می دهد. لذا روش بازیافت فیزیکی کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

بازیافت شیمیایی

بین روشهای دیگر بازیافت پلیمرها، بازیافت شیمیایی اکثر پلیمرهایی که از پلیمریزاسیون تراکمی به دست آمده اند و حساس به پاره شدن زنجیره پلیمری هستند بسیار مورد توجه میباشد.

پلی آمیدها، پلی اوره تان ها، پلی استرها جزء این گروه پلیمرها می باشند PET. یکی از پلیمرهایی است که به روش شیمیایی بازیافت میشود و میتوان گفت که بازیافت PET همزمان با تولید آن در مقیاس صنعتی عرضه گردید. به صورتی که از این روش برای از بین بردن ضایعات چرخه تولید PET استفاده شد. گستردگی محصولات به دست آمده از این روش یکی از دلایل بازیافت شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات است.

Office Address:

No.18 , Mina blv, Africa St., Tehran/IRAN

Tel.: (+98 21) 88 20 20 60 - 50 lines

Fax: (+98 21) 88 20 20 81

www.parsethylene-kish.com



روشهای تخریب شیمیایی ضایعات PET با توجه به دلایل عملی به گروههای زیر تقسیم میشوند:

- I- **methanolysis** متانولیز
- II- **glycolysis** گلیکولیز
- III- **hydrolysis** هیدرولیز
- IV- **ammonolysis** آمونولیز
- V- **aminolysis** آمینولیز
- VI- **روشهای دیگر**

تاکنون عمدتاً متانولیز و گلیکولیز در مقیاس صنعتی استفاده میشود. البته در سالهای اخیر تولید محصولات میانی الیگومری بیشتر مورد توجه قرار گرفته است و گلیکولیز اهمیت بیشتری یافته است .

متانولیز

در این روش PET توسط متانول در دماهای بالا و تحت شرایط فشاری بالا تخریب می گردد. محصولات اصلی متانولیز PET عبارتند از: دی متیل ترفتالات (DMT) و اتیل گلیکول (EG) که مواد اولیه تولید همین پلیمر نیز محسوب می گردند .

امکان قرار دادن واحد متانولیز PET در خط تولید آن یکی از مزیت های این روش است در این صورت کلیه ضایعات PET در چرخه تولید قابل بازیافت می شوند.

کلیه روشهای مختلف متانولیز شرایط واکنش مشابهی دارند، به عنوان مثال میتوان به فشار 4-2 مگاپاسکال و دمای 180-280 سانتیگراد اشاره داشت .

باید در نظر داشت که واکنش متانولیز تنها در حضور کاتالیزور به صورت مؤثر پیش می رود. کاتالیزورهایی که مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: استات کبالت، نمکهای منگنز چون استات و فسفات منگنز، فسفات کلسیم، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، سیلیکات سدیم و اکسید قلع که استات روی بیشترین مصرف را به خود اختصاص می دهد. در پایان واکنش، کاتالیزور باید حتماً غیرفعال گردد، در غیر اینصورت در بخشهای بعدی فرایند، واکنش ترانس استریفیکاسیون DMT با EG امکان پذیر می گردد که باعث کاهش مقدار DMT خواهد شد. در انتها، بعد از رسوب دادن DMT حاصله از مخلوط واکنش آن را سانتریفیوژ کرده و بلورینه می کنند. متانولیز PET در غیاب کاتالیزور شامل سه مرحله است: مرحله اول شامل تخریب زنجیرها و کوتاه شدن طول زنجیر به یک سوم طول اولیه میباشد. در مرحله دوم زنجیرها به الیگومرها تبدیل میشوند و مرحله سوم تبدیل الیگومرها به مونومرها که تنها در حضور کاتالیست انجام می گیرد و چنانچه کاتالیزور وجود نداشته باشد، درصد تولید DMT پایین است و درصد PET باقیمانده بالا .

گلیکولیز

یکی از روشهای مهم بازیافت شیمیایی ضایعات PET، گلیکولیز است. این فرایند بیشتر در مقیاس صنعتی انجام میشود. در صورت انتخاب شرایط اولیه مناسب گلیکولیز جزئی PET نتیجه فرایند، الیگومرهای کوچک میباشد که طول زنجیرهای آنها به شرایط عملیاتی بستگی دارد. این خاصیت در تهیه رزینهای پلی استر مطلوب میباشد، اما مشکلاتی را بوجود می آورد. به دلیل واپلیمریزاسیون جزئی واکنش، امکان حذف مواد رنگزانیست و استفاده مجدد از محصولات آن در تولید PET باید با اختلاط مواد اولیه خالص همراه باشد. در غیر اینصورت PET

Office Address:

No.18 , Mina blv, Africa St., Tehran/IRAN

Tel.: (+98 21) 88 20 20 60 - 50 lines

Fax: (+98 21) 88 20 20 81

www.parsethylene-kish.com



به دست آمده شفافیت لازم را نخواهد داشت. محصولات این روش در تولید رزین های پلی استر غیراشباع (UPR)، اسفنجهای پلی یورتان (PU) و پلی ایزوسیانات ها کاربرد یافته اند.

نوع و مقدار گلايکول های مصرفی در این روش، بر ویژگیهای محصولات نهایی آن تأثیر چشمگیری دارند. گلايکولهای رایجی که در این روش مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: اتیلن گلايکول (EG)، 1، 4- بوتان دی ال، نئوپنتیل گلايکول (NPG)، پروپیلن گلايکول (PG) و دی اتیلن گلايکول (DEG). در بین گلايکولهای مذکور بیشتر DEG, EG, PG در واپلمریزاسیون PET مورد بررسی قرار گرفته اند. بررسی ها نشان می دهند که در بین این سه گلايکول، EG بهترین عملکرد را در گلايکولیز PET دارد و DEG ضعیف ترین عملکرد را از خود نشان می دهد.

از طرفی نسبت گلايکول به PET بر روی خواص نهایی محصول بسیار مؤثر میباشد. تحقیقات نشان می دهند که با افزایش نسبت گلايکول به PET تعادل بین مونومر و الیگومر در واکنش، سریعتر اتفاق می افتد و محصول نهایی دارای درصد کمتری از الیگومرهایی با جرم ملکولی بالا میباشد.

اما نسبت بالای PET به گلايکول که جهت دستیابی به الیگومرهایی با جرم ملکولی بالاتر مناسب است میتواند مشکلاتی در امر اختلاط ایجاد کند. لذا برای رفع مشکل از محملی مثل زایلن استفاده می کنند. زایلن باعث افزایش سرعت واکنش می گردد چراکه PET و EG در زایلن حتی در دمای بالا حل نمی شوند ولی محصولات گلايکولیز حل می شوند لذا با انتقال محصولات از فاز واکنش (قطرات معلق گلايکول و PET) به محمل زایلن، واکنش از تعادل خارج می شود و واکنش بیشتر پیش می رود. از طرف دیگر جداسازی محصولات گلايکولیز با استفاده از زایلن آسان تر است.

منبع: نشریه PET

Office Address:

No.18 , Mina blv, Africa St., Tehran/IRAN

Tel.: (+98 21) 88 20 20 60 - 50 lines

Fax: (+98 21) 88 20 20 81

www.parsethylene-kish.com