

## مشکلات وجود PVC در بازیافت پلی (اتیلن ترفتالات)

لاله سنگ سفیدی

کرج، پژوهشگاه استاندارد، صندوق پستی ۱۶۳-۳۱۵۸۵

دریافت: ۱۳۹۴/۸/۲۰، پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۲

پلی (اتیلن ترفتالات)، PET، بازیافتی در بسیاری از فرآورده‌ها مانند لیاف، فرش، بطری‌های مواد غذایی و صنعتی و بسته‌بندی ظروف یکبار مصرف می‌شود. بنابراین، تولیدکنندگان برای غلبه بر مشکلات بازیابی و احیای این مواد فعالیت می‌کنند. جداسازی اجزای پلی‌وینیل کلرید (PVC) از پلی (اتیلن ترفتالات)، به ویژه در بطری‌های PET، حین فرایند بازیافت بسیار اهمیت دارد. زیرا PVC حتی در غلظت‌های بسیار کم، مشکلاتی را در این فرایند و تولید رزین PET پس از مصرف و سایر فرآورده‌ها ایجاد می‌کند. PVC می‌تواند اسید تولید کرده و سبب تخریب فیزیکی و شیمیایی رزین PET شود. در نتیجه، این پلاستیک شکننده و زرد رنگ می‌شود. افزون بر این، تولید گاز کلر طی فرایند بازیافت، خطر عمومی به شمار می‌رود. بنابراین، شناسایی این آلاینده پیش از فرایند بازیافت، بسیار حائز اهمیت است. سازمان ملی استاندارد ایران در سال ۲۰۱۴ پیشنهاد جدیدی را به سازمان ایزو ارائه داد. در این پیشنهاد، برای شناسایی و تعیین آلاینده PVC در پرک‌های PET بازیافتی، چهار روش آمده است. امید است، کارشناسان و متخصصان صنعت بازیافت PET با دانش مفید خود در پیشرفت این امر مشارکت کنند.

### چکیده



لاله سنگ سفیدی

### واژگان کلیدی

پلی (اتیلن ترفتالات)،  
پلی‌وینیل کلرید،  
بازگردانی،  
پلاستیک،  
ضایعات

## مقدمه

پلی (اتیلن ترفتالات) (PET) پلیمری بلندزنجیر و نیمه بلوری از خانواده پلی استرهاست که از واکنش ترفتالیک اسید خالص و اتیلن گلیکول تهیه می شود. فرایندهای تولید پلی استرها با مواد واسطه دیگری نیز وجود دارند که از واکنش های پلیمر شدن یک اسید و یک باز تهیه می شوند. در عمل برای سنتز PET اغلب از نمک متیل ترفتالیک اسید استفاده می شود، زیرا متانول تولید شده از آب فرارتر بوده و خارج کردن آن از محیط واکنش راحت تر است.

PET به تنهایی یا مخلوط با پشم یا پنبه، برای بهبود مقاومت در برابر چین و چروک، پوشش، شست و شوی پارچه و البسه استفاده می شود. تا پیش از سال ۱۹۵۰، PET به شکل فیلم برای استفاده در فیلم های ویدیویی، پرتو X، عکاسی و بسته بندی های انعطاف پذیر استفاده می شد. پس از آن در صنایع بسته بندی های انعطاف پذیر، بسته بندی با روش های شکل دهی تزریقی و اکستروژن با الیاف شیشه، تقویت و اصلاح شده و به کار گرفته شد. در اوایل سال ۱۹۷۰، PET با فناوری شکل دهی دمشی، کشیده شد و از اولین ساختار مولکولی سه بعدی آرایش یافته به سرعت برای تولید بطری های با وزن بسیار کم و انعطاف پذیر با استحکام زیاد بهره برداری شد.

پلی استرها از واکنش اسید و باز در مجاورت کاتالیزور تولید می شوند. مرحله کلیدی فرایند، پلیمر شدن ثانویه است که در فاز جامد اتفاق می افتد. مواد اولیه تولید PET، ترفتالیک اسید خالص و اتیلن گلیکول هستند که از نفت خام استخراج می شوند. وقتی که مواد اولیه با یکدیگر مخلوط می شوند و تحت تاثیر گرما و فشار ثابت قرار می گیرند، مونومر بیس هیدروکسی اتیلن ترفتالات با پلیمرهای با جرم مولکولی کم (اولیگومر) مخلوط می شود. سپس، واکنش پیش می رود و با خارج شدن آب، پلیمر PET شکل می گیرد. سه کاربرد عمده PET در صنعت بسته بندی شامل ظروف و بطری ها، پارچه ها، لوله ها، ورق های نیمه سخت برای شکل دهی گرمایی (سینی ها) و فیلم های نازک آرایش یافته، کیسه ها و لفاف بسته بندی غذاهاست. بطری های PET با فرایند شکل دهی دمشی - کششی، از فرایندهای پیشرفته با ایجاد حداکثر خواص ویژه تولید می شوند. انتخاب دمای دمش بهینه برای رسیدن به خواص مطلوب PET بسیار مهم و حیاتی است. مقاومت در برابر ضربه، شفافیت، سفتی، نفوذناپذیری گازها، خزش و سایر پارامترهای در حین فرایند شکل دهی بهینه سازی می شوند. در فرایند تولید ورق های نیمه سخت و شفاف PET که برای تولید اشیای گوناگون به روش شکل دهی گرمایی استفاده می شود، در ابتدا چیپس های PET با

اکسترودر ذوب و پس از خنک کردن و کمپرس کردن با غلتک های مخصوص به شکل ورق در می آید.

## ضرورت بازیافت ظروف PET

مصرف انواع نوشیدنی و مواد غذایی و داروها در ظروف پلی (اتیلن ترفتالات) به سرعت در حال افزایش است. مصرف کنندگان، ظروف یکبار مصرف را با سایر زباله ها مخلوط می کنند، یا آن ها را در طبیعت رها می کنند و چون هزینه های زیادی برای ظروف خالی نپرداخته اند، انگیزه مادی برای جمع آوری آن ها ندارند. به دلیل عدم وجود آموزش های لازم، احساس مسئولیت اخلاقی هم در برابر رهاسازی آزادانه آن ندارند. از سوی دیگر، چون کارخانه های بازیافت PET با ظرفیت کافی در کشور وجود ندارد، مصرف کننده دلیلی برای جداسازی این نوع بطری از سایر زباله ها نمی بیند.

بطری های PET تجزیه نشدنی بوده و فضای زیادی را اشغال می کنند. در بیشتر دره ها و دامنه های کوهستانی، گردشگاه ها، ساحل ها، کنار جاده ها و بسیاری نقاط دیگر، ریخت و پاش این بطری ها چشم انداز بسیار زنده ای را ایجاد کرده است. در مسیر رودخانه ها، به ویژه در پایین دست، این بطری ها باعث گرفتگی زیر پل ها و کانال های آبیاری می شوند و در طغیان رودخانه ها و پدید آمدن سیل و اختلال در آبیاری مؤثرند. در تالاب ها و دریاچه ها، حتی باعث ترسیدن و اختلال در مهاجرت و زادآوری پرندگان می شوند. افزون بر این، دورریختن و بازنگرداندن بطری های PET به چرخه تولید، هدر دادن آشکار و پراسراف منابع تجدیدناپذیر نفت است.

بازیافت بطری ها، در پاره ای کشورها با تعیین قیمت و گرفتن «گرویی» آغاز می شود. کسی که بطری را بازگرداند، پول کمتری برای مصرف آن می پردازد و هر کس که بطری را دور بیندازد، هزینه ای در برابر آلوده سازی پرداخته است.

در بازیافت، می توان از بطری های مصرف شده، بطری نو یا



شکل ۱- نماد بین المللی محصولات PET.

حداکثر مقدار مجاز آلودگی PVC، در پایان کار ppm ۱۰ است. یعنی مقدار PVC در پایان کار باید کمتر از ۰/۰۷ درصد مقدار آن در شروع فرایند بازیافت باشد. به عبارتی، از میان هزاران بطری که جمع‌آوری می‌شوند، کمتر از یک بطری PVC مجاز به ورود به خط بازیافت است.

بررسی بخش خرد کردن بطری‌ها بسیار مهم است، چرا که اشتباه در مراحل پیش از ورود به خط بازیافت به معنای مواجه شدن با مشکلات بسیار، حین مراحل بازیافت است. ماشین خردکن باید از قدرت کافی برخوردار باشد و تیغه‌های آن همواره تیز باشد تا مشکلاتی مانند حبس شدن هوا به هنگام فرو بردن در آب و شناور شدن آن‌ها در کنار آلودگی‌های PET روی آب ایجاد نشود. وجود خاک و کاغذ، خرد شدن را با اشکال مواجه می‌سازد. از این رو انتظار می‌رود، تیغه‌ها در زمان کوتاهی فرسوده شوند.

پس از مرحله خرد کردن، مرحله شست‌وشو آغاز می‌شود. ابتدا باید درپوش‌ها، نوارهای پلمپ و برچسب‌ها حذف شوند. بنابراین، خرده‌ها با سرعت ثابتی که توسط اپراتور تنظیم می‌شود از مخزن برداشته و به مخزن جداسازی با آب وارد می‌شوند. در این مخزن، جداسازی پلی‌اولفین‌ها انجام می‌شود. سپس، چسب‌ها با استفاده از آب گرم و مواد شیمیایی جدا شده و پرک‌ها دوباره شست‌وشو داده می‌شوند. برای رهایی از برچسب‌های پلاستیکی که در ماشین شست‌وشو از خرده‌ها جدا شده‌اند، دوباره مرحله جداسازی انجام و سپس با آب مقطر شسته می‌شوند. خشک‌کن مکانیکی، پرک‌ها را تا حد رطوبت ۰/۷ درصد خشک می‌کند و پرک‌ها به مخزن ذخیره منتقل می‌شوند.

### منابع آلودگی در بازیافت PET

مواد آلاینده‌ای که پایه اسیدی دارند، در دماهای زیاد مشکلات اساسی طی فراورش مجدد پلی‌اتیلن ترفتالات به وجود می‌آورند. اتیلن وینیل استات (EVA)، که معمولاً در درپوش بطری‌ها به کار می‌رود، می‌تواند استیک اسید تولید کند. چسب‌هایی که برپایه کربوکسیلیک اسیدها هستند نیز می‌توانند به آلودگی اسیدی محیط کمک کنند. اما مهم‌ترین ناخالصی موجود در فرایند بازیافت PET آلودگی پرک‌ها با PVC است. آلودگی رزین پایه با PVC حتی در مقادیر کم می‌تواند سبب تغییر رنگ محصول و افت خواص مکانیکی محصول نهایی شود. آلودگی مهم دیگر پرک‌های تولید شده با چسب‌های باقی مانده از برچسب‌های بطری‌هاست که باعث زرد شدن گرانول تولید شده می‌شود. اثر PVC بر گرانول تولید شده را می‌توان با استفاده از فناوری‌های جدید تولید گرانول کاهش داد.

منسوج پلی‌استر و غیره تولید کرد. اگر امکان مصرف تمام بطری‌های بازیافت شده به علت پرهزینه بودن تأسیس کارخانه‌های بازیافت در کوتاه‌مدت میسر نباشد، می‌توان در کارگاه‌ها و کارخانه‌های کوچک‌تر و ساده‌تر آن‌ها را خرد و برای صادرات آماده کرد.

### ضایعات PET

ضایعات PET شامل ضایعات صنعتی و خانگی است که نسبت به سایر پلاستیک‌ها دارای قابلیت بازیافت دوباره و کاربرد مواد بازیافتی در مصارف مختلف، مانند آلیاژسازی با سایر پلیمرها و مواد افزودنی را دارند. بنابراین کارخانه‌های زیادی در دنیا در این زمینه فعالیت می‌کنند. ولی PET دارای ضعف تجزیه مولکولی به وسیله آب و در نتیجه کاهش وزن مولکولی و در نتیجه تضعیف خواص مکانیکی پلیمر است.

### روش‌های بازیافت PET

روش‌های بازیافت ضایعات پلاستیکی، مکانیکی و شیمیایی هستند. در بازیافت مکانیکی، ضایعات به محصولات قابل مصرف و در بازیافت شیمیایی به مواد اولیه تبدیل می‌شوند. بهبود خواص مواد بازیافتی از اهمیت بسیاری برخوردار است. روش بازیافت مکانیکی، از معمول‌ترین و ساده‌ترین روش‌های بازیافت PET است که از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. PET یک پلاستیک مهندسی است و محصول نهایی باید خالص باشد. در فرایند بازیافت، بطری‌ها با حرکت یکنواخت روی تسمه نقاله، وارد فرایند گروه‌بندی می‌شوند. معمولاً حدود ۹۷-۹۶ درصد بطری‌های جمع‌آوری شده از جنس PET، حدود ۱/۵ درصد PVC و باقی مانده هم پلی‌استیرن هستند.

برخی قوطی‌های آلومینیومی و سایر موارد نیز جمع‌آوری می‌شوند.



شکل ۱- نمونه‌ای از بطری‌های پس از مصرف جمع‌آوری شده PET.

از روش‌های دیگر تجاری که عموماً برای جداسازی پلاستیک PVC از پرک‌های PET استفاده می‌شود، جداسازی گرمایی است، زیرا PVC در  $200^{\circ}\text{C}$  و پلاستیک PET در  $260^{\circ}\text{C}$  نرم می‌شود. در این روش، مخلوط پرک‌های PET و PVC روی تسمه نقاله حرکت کرده و تا دمای  $180^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$  گرما داده می‌شود. در این حالت، PVC داغ شده و به نقاله می‌چسبد، در بخش پایینی تسمه نقاله یک تیغه ثابت قرار داده شده تا تکه‌های PVC چسبیده را از تسمه جدا کند.

روش کم هزینه‌تر و موثرتر دیگر، جداسازی الکتروستاتیکی PVC - PET است. با باردار کردن سطح پلاستیک، به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی، PVC بار منفی و PET بار مثبت پیدا می‌کند. در زمان باردار کردن، پلاستیک‌ها در معرض پل‌های شارژ کننده قرار می‌گیرند و هنگام عبور از میان پل‌های بعدی قطب‌های غیرهم‌نام مواد باردار شده را جذب می‌کنند. عامل اصلی در موفقیت جداسازی در این روش، باردار کردن پلاستیک‌ها با انرژی کافی است، اما به اندازه‌ای که این دو پلیمر یکدیگر را جذب کنند.

### مشکلات وجود PVC در پرک‌های PET و تدوین استاندارد

#### ملی ایران

هدف از تدوین استاندارد ملی ایران به شماره ۱۹۴۸۵ با عنوان پلاستیک‌ها - جداسازی و شناسایی آلودگی پلی (وینیل کلرید) موجود در پرک‌های پلی (اتیلن ترفتالات)، تعیین چهار روش برای جداسازی و شناسایی کیفی آلودگی پلی (وینیل کلرید) موجود در پرک‌های پلی (اتیلن ترفتالات) است.

در روش الف، مقدار مشخصی از پرک‌های PET در معرض تابش فرابنفش قرار می‌گیرند. معمولاً فلئوئورسان PET به رنگ آبی یا بنفش است. پرک‌هایی که با رنگ‌های دیگری نور فلئوئورسان منتشر می‌کنند، جدا شده و چنانچه هنگام گرمادهی روی سیم مسی، رنگ شعله سبز براق شود به عنوان PVC شناسایی شده و وزن می‌شوند.

در روش ب، پرک‌های PET در یک گرم‌خانه در دمای  $235 \pm 5^{\circ}\text{C}$  گرما داده می‌شوند. پس از ۴۵ min، پرک‌های سوخته و سیاه جدا شده و چنانچه از PVC بودن آن‌ها اطمینان حاصل شود (مطابق بند ۴-۱ استاندارد) وزن می‌شوند.

در روش پ، پرک‌های PET در محلول استون آبی رنگ قرار داده می‌شوند، به نحوی که ترجیحاً همه پرک‌های PVC لکه‌دار شوند. پرک‌ها به روش چشمی شناسایی و جدا شده و چنانچه از PVC بودن آن‌ها به روش شناسایی با شعله، اطمینان حاصل شود (مطابق

برای شناسایی وجود آلودگی PVC در پرک‌های PET تولید شده، استاندارد ملی ایران به شماره ۱۹۴۸۵ تدوین شده است.

پرک مصرفی در تولید گرانول مناسب برای تزریق، باید دارای کمترین ناخالصی باشد. گرانول تولید شده را می‌توان در بسته‌بندی مواد خوراکی، مانند آب معدنی، دوغ و نوشابه و هم در بسته‌بندی مواد غیرخوراکی، مانند مایعات بهداشتی، سموم، مایعات خودرو و تینر به کار برد. نفوذپذیری PET کم است و سبب می‌شود که آلودگی‌ها به سختی به درون آن نفوذ کنند. البته نفوذ مواد شیمیایی به درون PET رابطه مستقیمی با وزن مولکولی آن دارد، به طوری که هر چه آلاینده‌ها دارای وزن مولکولی بیشتر باشند، نفوذ آن‌ها در PET دشوارتر است.

در بعضی از کاربردهای ظریف، مانند تولید پلی استر، به پرک‌هایی با مقدار ناخالصی PVC کمتر از ۵۰ ppm نیاز دارد. بنابراین برای فروش با حداکثر قیمت، سازندگان دستگاه‌های بازیافت PET باید تلاش کنند تا با تولید ماشین آلات مجهزتر، بهتر بتوانند PVC را از پرک PET جدا کنند.

در کل چهار منبع آلودگی پرک‌های PET با PVC وجود دارد:

۱- برخی بطری‌های PVC شبیه بطری‌های PET هستند. بطری‌های PVC در اثر دوپهن شدن، در محل تاخوردگی خط سفید رنگی به جا می‌گذارند که توسط نیروی انسانی جدا می‌شوند.

۲- برخی درب‌ها و حلقه‌های پلمب مخصوص بطری‌های PET از جنس PVC هستند و باید پیش از گرانول‌سازی از بطری‌ها جدا شوند.

۳- درزگیرهای درپوش بطری‌ها نیز ممکن است از جنس PVC باشند و باید از بطری‌ها جدا شوند.

۴- برچسب دور بطری‌ها نیز ممکن است از جنس PVC باشند و باید از بطری‌ها جدا شوند.

۵- جداسازی PVC از پرک‌های PET به وسیله دستگاه‌های بازیافت و استفاده از نیروی انسانی آموزش دیده انجام می‌شود.

بخش اعظم آلودگی‌های PVC بر اساس مشاهدات چشمی جدا می‌شود. برای جداسازی باقی‌مانده آلودگی PVC نیز می‌توان از فناوری بهره جست. برای مثال، تابش UV از مسیر بطری‌های PET عبور می‌کند. پلاستیک PET، تابش UV را جذب و نور فلئوئورسان آبی رنگ انتشار می‌دهند. درباره بطری‌های PVC اگر چه خود PVC باعث فلئوئورسنت نمی‌شود، ولی افزودنی‌های رایج در آن اغلب باعث می‌شود تا بطری‌های PVC نور فلئوئورسنت زرد یا سبز از خود منتشر کنند. روش دیگر، استفاده از پرتو X برای تشخیص کلر در میان بطری‌های PVC است.

بند ۴-۱) وزن می‌شوند.

در روش ت، پرک‌های PET با یک محلول آبی حاوی شفاف‌کننده نوری، که ترجیحاً پرک‌های PVC را لکه‌دار می‌کند، گرما داده می‌شوند. پرک‌ها در اتاق تاریک زیر نور UV دسته‌بندی شده و پرک‌های PVC که فلوئورسان آبی دارند، وزن می‌شوند.

PET است.

در این پیش‌نویس روش‌های آزمون مشابه استاندارد ملی است، ولی تمام روش‌ها کمی شده‌اند. بیان نتایج به شرح زیر است: مقدار PVC از معادله زیر بر حسب mg/kg به دست می‌آید:

$$\text{PVC content} = \frac{m_1 \times 10^6}{m_0}$$

که در آن:

$m_1$  در روش الف، جرم ذرات، که رنگ استاندارد آبی یا آبی-بنفش PET را نشان نمی‌دهند؛ در روش ب، جرم ذرات تغییر رنگ داده (سیاه)؛ در روش ج، جرم پرک‌های آبی PVC جدا شده؛ در روش د، جرم ذرات PVC که نور آبی روشن می‌تابانند، بر حسب گرم و  $m_0$  جرم اولیه قسمت مورد آزمون بر حسب گرم است. امید است با مشارکت کلیه کشورهای عضو کمیته متناظر ISO/TC61 از جمله کشور ایران که عضو فعال این کمیته است و همکاری کلیه دست‌اندرکاران این صنعت در کشورمان، به تدوین این استاندارد بین‌المللی کمک کرده و بخشی از چالش‌های موجود در این صنعت را کاهش داد.

### پیشنهاد تدوین استاندارد بین‌المللی در سازمان ISO

پیش‌نویس استاندارد یاد شده با هدف کمی کردن روش‌های آزمون پیش‌گفته در سال ۱۳۹۳ به سازمان ایزو پیشنهاد داده شد. در هدف و دامنه کاربرد پیش‌نویس مزبور آمده است:

هدف از تدوین این استاندارد ارائه چهار روش برای شناسایی و تعیین آلاینده پلی‌وینیل کلرید در پرک محصول بازیافت پلی(اتیلن ترفتالات) است.

روش الف، بر مبنای فلوئورسان‌های متفاوت PVC و PET به هنگام قرارگرفتن در معرض تابش نور فرابنفش است. روش ب، آزمون گرم‌خانه بر مبنای زغال کردن PVC به هنگام گرمادهی در هوا در دمای  $235^\circ\text{C}$  است. روش‌های ج و د، آزمون رنگینه بر مبنای لکه‌زایی متفاوت PVC و

### مراجع

1. Soheilifard H., Recycling of PET, <http://www.isanat.com>, available in 19 May 2013.
2. Plastics-Separation and Identification of Poly(vinyl chloride)

(PET) Contamination in Poly(ethylene terephthalate) (PVC) Flake- Test Method, INSO 19485:1393.