

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

اکسترودر ذوب و پس از خنک کردن و کمپرس کردن با غلتک‌های مخصوص به شکل ورق در می‌آید.

ضرورت بازیافت ظروف PET

مصرف انواع نوشیدنی و مواد غذایی و داروها در ظروف پلی (اتیلن ترفتالات) به سرعت در حال افزایش است. مصرف‌کنندگان، ظروف یک‌بار مصرف را با سایر زباله‌ها مخلوط می‌کنند، یا آن‌ها را در طبیعت رها می‌کنند و چون هزینه‌های زیادی برای ظروف خالی نپرداخته‌اند، انگیزه مادی برای جمع‌آوری آن‌ها ندارند. به دلیل عدم وجود آموزش‌های لازم، احساس مسئولیت اخلاقی هم در برابر رهاسازی آزادانه آن ندارند. از سوی دیگر، چون کارخانه‌های بازیافت PET با ظرفیت کافی در کشور وجود ندارد، مصرف‌کننده دلیلی برای جداسازی این نوع بطری از سایر زباله‌ها نمی‌بیند.

بطری‌های PET تجزیه‌نشده‌ی بوده و فضای زیادی را اشغال می‌کنند. در بیشتر دره‌ها و دامنه‌های کوهستانی، گردشگاه‌ها، ساحل‌ها، کنار جاده‌ها و بسیاری نقاط دیگر، ریخت و پاش این بطری‌ها چشم‌انداز بسیار زنده‌ای را ایجاد کرده است. در مسیر رودخانه‌ها، به ویژه در پایین دست، این بطری‌ها باعث گرفتگی زیر پل‌ها و کانال‌های آبیاری می‌شوند و در طغیان رودخانه‌ها و پدید آمدن سیل و اختلال در آبیاری مؤثرند. در تالاب‌ها و دریاچه‌ها، حتی باعث ترسیدن و اختلال در مهاجرت و زادآوری پرندگان می‌شوند. افزون بر این، دورریختن و بازنگرداندن بطری‌های PET به چرخه تولید، هدردادن آشکار و پراسراف منابع تجدیدناپذیر نفت است.

بازیافت بطری‌ها، در پاره‌ای کشورهای با تعیین قیمت و گرفتن «گروبی» آغاز می‌شود. کسی که بطری را بازگرداند، پول کمتری برای مصرف آن می‌پردازد و هر کس که بطری را دور بیندازد، هزینه‌ای در برابر آلوده‌سازی پرداخته است.

در بازیافت، می‌توان از بطری‌های مصرف‌شده، بطری نو یا



شکل ۱- نماد بین‌المللی محصولات PET.

پلی (اتیلن ترفتالات) (PET) پلیمری بلندزنجیر و نیمه‌بلوری از خانواده پلی‌استرهاست که از واکنش ترفتالیک اسید خالص و اتیلن گلیکول تهیه می‌شود. فرایندهای تولید پلی‌استرها با مواد واسطه دیگری نیز وجود دارند که از واکنش‌های پلیمرشدن یک اسید و یک باز تهیه می‌شوند. در عمل برای سنتز PET اغلب از نمک متیل ترفتالیک اسید استفاده می‌شود، زیرا متانول تولید شده از آب فرارتر بوده و خارج کردن آن از محیط واکنش راحت‌تر است.

PET به تنهایی یا مخلوط با پشم یا پنبه، برای بهبود مقاومت در برابر چین و چروک، پوشش، شست‌وشوی پارچه و البسه استفاده می‌شود. تا پیش از سال ۱۹۵۰، PET به‌شکل فیلم برای استفاده در فیلم‌های ویدیویی، پرتو X، عکاسی و بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر استفاده می‌شد. پس از آن در صنایع بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر، بسته‌بندی با روش‌های شکل‌دهی تزریقی و اکستروژن با الیاف شیشه، تقویت و اصلاح شده و به کار گرفته شد. در اوایل سال ۱۹۷۰، PET با فناوری شکل‌دهی دمشی، کشیده شد و از اولین ساختار مولکولی سه‌بعدی آرایش‌یافته به‌سرعت برای تولید بطری‌های با وزن بسیار کم و انعطاف‌پذیر با استحکام زیاد بهره‌برداری شد.

پلی‌استرها از واکنش اسید و باز در مجاورت کاتالیزور تولید می‌شوند. مرحله کلیدی فرایند، پلیمرشدن ثانویه است که در فاز جامد اتفاق می‌افتد. مواد اولیه تولید PET، ترفتالیک اسید خالص و اتیلن گلیکول هستند که از نفت خام استخراج می‌شوند. وقتی که مواد اولیه با یکدیگر مخلوط می‌شوند و تحت تاثیر گرما و فشار ثابت قرار می‌گیرند، مونومر بیس‌هیدروکسی اتیلن ترفتالات با پلیمرهای با جرم مولکولی کم (اولیگومر) مخلوط می‌شود. سپس، واکنش پیش می‌رود و با خارج شدن آب، پلیمر PET شکل می‌گیرد. سه کاربرد عمده PET در صنعت بسته‌بندی شامل ظروف و بطری‌ها، پارچه‌ها، لوله‌ها، ورق‌های نیمه‌سخت برای شکل‌دهی گرمایی (سینی‌ها) و فیلم‌های نازک آرایش یافته، کیسه‌ها و لفاف بسته‌بندی غذاهاست. بطری‌های PET با فرایند شکل‌دهی دمشی-کششی، از فرایندهای پیشرفته با ایجاد حداکثر خواص ویژه تولید می‌شوند. 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 شکل‌دهی بهینه‌سازی می‌شوند. در فرایند تولید ورق‌های نیمه‌سخت و شفاف PET که برای تولید اشیای گوناگون به روش شکل‌دهی گرمایی استفاده می‌شود، در ابتدا چیپس‌های PET با

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°C و پلاستیک PET در 260°C نرم می‌شود. در این روش، مخلوط پرک‌های PET و PVC روی تسمه نقاله حرکت کرده و تا دمای 180°C تا 200°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°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.