

بازیافت مکانیکی پلی (وینیل کلرید) – بخش اول Mechanical Recycling of Poly(vinyl chloride) – I

سلوی فرهنگزاده*، هاجر جمشیدی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۵۶

پلی وینیل کلرید (PVC) از جمله پلیمرهای شناخته شده و بسیار پرمصرف است. این پلاستیک سومین پلیمر مصرفی در جهان پس از پلی اتیلن و پلی پروپیلن به شمار می رود. PVC دارای خواص خوبی چون آسانی فرآوری، دوام و در دسترس بودن به اشکال مختلف، سبکی وزن و پایداری ابعادی، خنثی بودن از نظر شیمیایی با خواص عایقی و نفوذناپذیری خوب و ارزانی در مقایسه با چوب، آلومینیم، آهن، سیمان، شیشه و ABS کاربردهای گسترده روزافزونی یافته است. PVC در کشاورزی، ساختمان، مصارف خانگی، انواع بسته بندی های تجاری و خانگی، وسایل اداری، تسمه نقاله ها، مصارف پزشکی، محصولات پوشش دار، خودرو و تجهیزات و وسایل برقی کاربرد دارد. از آنجا که بیشترین مصرف PVC در صنعت ساختمان و برای کاربردهای با طول عمر ۴۰-۲۰ سال طراحی می شوند، بازیافت این پلاستیک با توجه به خطرناک بودن محصولات جانبی تولید و دفع آن مواد نظیر دیوکسین ها نیازمند توجه است. روش های بازیافت PVC را می توان به دو گروه عمده مکانیکی و شیمیایی دسته بندی کرد. دو روش عمده در بازیابی مکانیکی مبتنی بر فرایند Solvay و Geon است. در این مقاله، روش های کاهش اندازه، جداسازی و نیز بازیافت مکانیکی ضایعات PVC عمده موجود از قبیل لوله، بطری، روکش کابل و سایر کاربردها به تفصیل ارائه می شود.

چکیده



سلوی فرهنگزاده



هاجر جمشیدی

واژگان کلیدی

پلی (وینیل کلرید)،
بازیافت مکانیکی،
ضایعات،
دیوکسین،
کاربرد

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

s.farhangzadeh@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی وینیل کلرید (PVC) از جمله پلیمرهای شناخته شده و بسیار پر مصرف است [۴-۱]. این پلاستیک سومین پلیمر مصرفی در جهان پس از پلی اتیلن و پلی پروپیلن به شمار می رود [۶،۵]. PVC از پلیمر شدن مونومر وینیل کلرید (VCM) به دست می آید. ۸۰٪ کل PVC مصرفی در جهان به روش پلیمر شدن تعلیقی (سوسپانسیون) حاصل می شود. در این روش قطره های VCM در تعلیق با کمک کلوئید محافظ و همراه با هم زدن در حضور رادیکال های آزاد پلیمر می شوند. دوغاب حاصل فیلتر شده و مونومر واکنش نکرده بازیابی می شود. پلیمر به دست آمده پس از خشک شدن و غربال کردن بسته بندی می شود [۷،۳].

طی سالیان اخیر، مشکلات زیست محیطی و بهداشتی ناشی از ضایعات PVC به طور گسترده ای مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. این امر موجب پیدایش رهیافت های مختلفی برای مدیریت و دفع ضایعات این پلاستیک شده است. دفع مواد خطرناکی مانند دیوکسین ها، که محصولات جانبی تولید و دفع PVC هستند و سایر مواد افزودنی خطرناک آن هدف اصلی سازمان های بین المللی قرار گرفت. از آنجا که PVC معمولاً در کاربردهای درازمدت استفاده می شود، مانند سایر پلاستیک های مصارف خانگی پس از یک بار مصرف وارد جریان شهری نمی شود [۴]. PVC دارای خواص خوبی چون:

- آسانی فرآورش به نحوی که می توان با اکستروژن، غلتک کاری، قالب گیری دمشی و تزریقی و پوشش دهی به راحتی محصولات نهایی را تهیه کرد.

- دوام و در دسترس بودن به اشکال مختلف: سخت یا انعطاف پذیر، شفاف یا کدر

- سبکی وزن و پایداری ابعادی

- خشتی بودن از نظر شیمیایی با خواص عایقی و نفوذناپذیری خوب - ارزانی در مقایسه با چوب، آلومینیم، آهن، سیمان، شیشه و ABS.

کاربردهای PVC

PVC کاربردهای مختلفی دارد، اما بیشتر از نیمی از آن در صنعت ساختمان استفاده می شود. انواع کاربردهای PVC عبارتند از:

- کشاورزی، مانند لوله، فیلم، انواع شیلنگ و غیره.
- ساختمانی، مانند لوله، پروفیل پنجره، سایر پروفیل ها، کابل، کف پوش، روکش در و دیوار و سقف و ...

- خانگی، مانند سفره، اسباب بازی، کارت های اعتباری، چرم مصنوعی، لوح فشرده، صفحه های گرامافون و ...
- بسته بندی، از نوع تجاری و خانگی از جمله پلیسترهای دارو...
- صنعتی، وسایل اداری، تسمه نقاله ها، کاربردهای پزشکی، محصولات پوشش دار
- خودرو
- تجهیزات و وسایل برقی، مانند کابل ها، قطعات قالب گیری تزریقی شده و ... [۸،۴،۳].

جدول ۱ برای نمونه عمده مصارف PVC را در اروپا در کاربردهای با دوام در سال ۲۰۱۰ نشان می دهد [۶].

تا حدود ۸۵ درصد محصولات PVC در کاربردهای میان مدت تا درازمدت استفاده می شوند. اغلب کاربردهای PVC دارای عمر کاربری ۴۰-۲۰ سال است. برای لوله های PVC عمر مفید بیش از ۳۰ سال برآورد می شود. PVC کاربرد گسترده ای در صنعت ساختمان دارد و ضایعات این صنعت منبعی برای قراضه های PVC به شمار می رود. برخی آمارها حکایت از آن دارد که حدود ۳۰ درصد ضایعات ساختمانی سرشار از PVC هستند. بازیافت دورریزهای صنعتی PVC سال هاست که با موفقیت ادامه دارد. مقالاتی در این باره وجود دارد که به سال ۱۹۵۴ باز می گردد. تولیدکنندگان محصولات PVC دورریزهای خط تولید خود را آسیاب کرده و به طور مستقیم به خط تولید خود باز می گردانند، به نحوی که تا ۳۵ درصد وزنی محصول خود را به این ماده بازیافتی اختصاص می دهند. PVC در ساختار خود ۵۷ درصد وزنی کلر و ۴۲ درصد وزنی اتیلن دارد [۱۲-۸، ۲].

میزان تولید و مصرف جهانی

در سال ۲۰۱۱، بیش از ۳۷ میلیون تن در جهان PVC تولید شده و جدول ۱- کاربردهای اصلی PVC در اروپا طی سال ۲۰۱۰ [۶].

کاربرد	سهم (%)	کاربرد	سهم (%)
لوله و اتصالات	۲۳	کف پوش	۶
پروفیل ها	۲۸	ظروف سخت	۲
فیلم و ورق های سخت	۹	عایق سیم و کابل	۷
لوله و پروفیل انعطاف پذیر	۲	تخت کفش و دمپایی	۲
بطری و PVC سخت	۷	منسوجات پوشش دار	۳
فیلم و ورق انعطاف پذیر	۶	سایر موارد	۵

آنکه تخریبی در ساختارش صورت گیرد. بنابراین، PVC بازیافتی باید دوباره پایدار شود تا به طور مناسب بتوان آن را بازفرآوری کرد. برخی مشکلات حین پایدارسازی مجدد PVC بازیافتی با پایدارکننده‌های مایع یا نرم کننده‌ها به وجود می‌آید.

چندجزئی بودن محصولات PVC

بسیاری از کاربردهای PVC نظیر عایق سیم و کابل، پوشش داشبورد، اجزای سقف و غیره مستلزم به کارگیری PVC به حالت ترکیب با سایر پلیمرهاست. برای جداسازی PVC با خلوص کافی و لازم برای قالب‌گیری مجدد باید از تجهیزات جداسازی مناسب نظیر آسیاب سرد، سیکلون‌های آبی و کلاسی فایر هوا استفاده شود. افزون بر موارد موجود در مخلوط، خود جزء PVC نیز مواد افزودنی مختلفی دارد. به ویژه PVC انعطاف‌پذیر که کاملاً از نظر شیمیایی ناهمگن است و آن هم به دلیل تنوع گسترده نرم‌کننده‌ها مانند فتالات‌ها و آدیبات‌هاست که انعطاف‌پذیری کافی و خواص کاربری مناسب به PVC می‌دهند.

کم‌بودن حجم مصرفی جمع‌آوری شده

همان‌طور که گفته شد، عمده PVC قابل دسترس برای بازیافت از منابع پس از مصرف تأمین نمی‌شود، بلکه بسیاری از آنها از ضایعات ساختمانی و پوشش‌های عایق کابل‌ها به دست می‌آیند. بنابراین، در بسیاری از اماکن حجم PVC جمع‌آوری شده برای بازیافت اقتصادی آن کم است.

جداسازی و فنون کاهش اندازه PVC

آسیاب کردن در دمای محیط

آسیاب کردن PVC در دمای محیط نسبت به سایر پلیمرها نظیر HDPE و PET مقادیر زیادی ذرات ریز ایجاد می‌کند. از این مشخصه برای جداسازی آسان PVC از PET استفاده می‌شود. جداسازی به رفتار متفاوت این مواد طی آسیاب کردن باز می‌گردد. پس از میکرونیزه کردن، ذرات PET درشت‌تر از ذرات PVC هستند که اجازه جداسازی این دو پلیمر را به وسیله غربال فراهم می‌کنند. از این فرایند جداسازی به طور تجاری استفاده می‌شود.

آسیاب کردن در سرما

در این فرایند از نیتروژن مایع برای شکننده کردن پلیمر پیش از آسیاب استفاده می‌شود. آسیاب کردن در سرما به ویژه برای PVC مناسب است و ذرات آسیابی را به وجود می‌آورد که یکنواختی

پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۱۵ این مقدار به ۴۰ میلیون تن برسد [۵،۶]. رشد تقاضای سالانه این گرمانرم در هشت سال گذشته ۳۳٪ بوده است. برآورد می‌شود، میزان تقاضا در سال آتی به ۳۹٪ نیز برسد.

با بهره‌برداری از طرح‌های توسعه پتروشیمی، ایران به یکی از تولیدکنندگان عمده PVC تبدیل خواهد شد که این امر با توجه به رشد مصرف داخلی معضل قراضه‌های PVC و آلودگی محیط زیست ناشی از آن را حادتر می‌کند [۱۲].

موانع بازیافت PVC

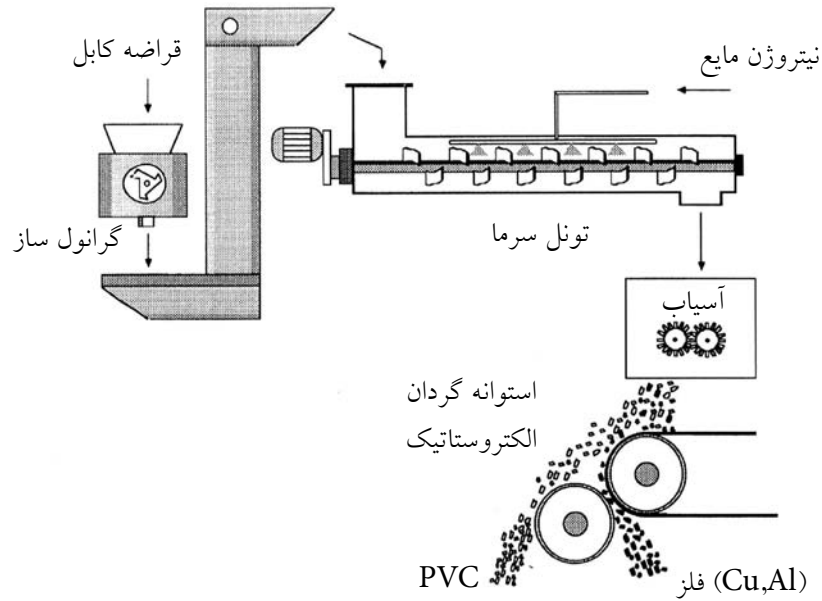
موارد عمده‌ای که مانع از بازیافت گسترده PVC می‌شود، عبارتند از: آلودگی، ناپایداری نسبی گرمایی PVC، چندجزئی بودن محصولات PVC و کم‌بودن حجم مصرفی جمع‌آوری شده. در ادامه هریک از این موارد به طور مختصر شرح داده می‌شود [۲].

آلودگی

بطری‌های PVC مانند شیشه‌های نوشابه پلی‌اتیلین ترفتالات (PET) یا شیشه‌های شیر پلی‌اتیلن سنگین (HDPE) به راحتی قابل تشخیص نیستند. بطری‌های PVC بسیار متنوع‌اند: شفاف یا کدر، براق یا مات، دسته‌دار و بی‌دسته و ... این گستردگی در هیچ یک از پلاستیک‌های مصارف خانگی مشاهده نمی‌شود و این امر یکی از علل عدم تشخیص بطری‌های PVC از سایر بطری‌هاست. بنابراین، کار جداسازی آنها دشوار می‌شود. از طرفی، تشخیص آزمایشگاهی آن گران قیمت است. در سال‌های اخیر از جداسازی به وسیله تابش X بیشتر استفاده می‌شود.

ناپایداری گرمایی PVC

ناپایداری PVC در برابر تخریب گرمایی به نقص‌های ساختاری آن باز می‌گردد، نظیر: واحدهای سر به سر، کلرهای نوع سوم در کربن‌های شاخه‌دار و اتم‌های کلر مجاور به پیوندهای دوگانه داخلی. فرورش PVC باید به دقت انجام شود و این امر نیازمند افزودن پایدارکننده‌های گرمایی است که HCl به وجود آمده طی تخریب را می‌ربایند. از آنجا که پایدارکننده‌های گرمایی طی فرورش و استفاده مصرف می‌شوند، پلی (وینیل کلرید) بازیافتی دارای پایداری گرمایی کمتری نسبت به PVC اولیه است. اگر PVC به اندازه کافی پایدار شده باشد، می‌توان آن را چند مرتبه بازفرآوری کرد، بدون

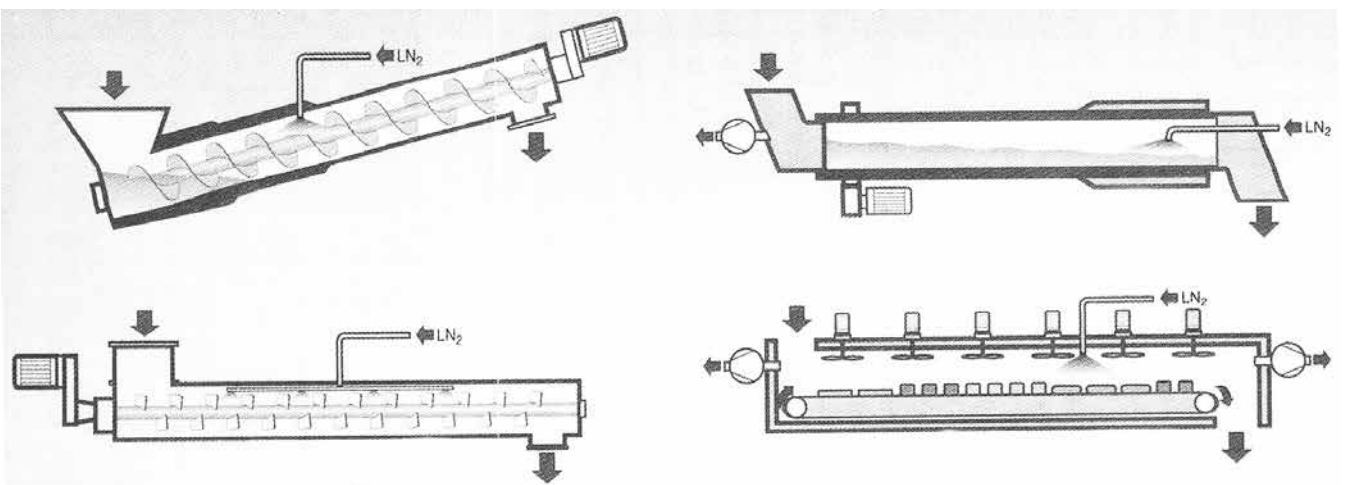


شکل ۱- نمایی از آسیاب کردن در سرما [۲].

مایع (-196°C) به آن پاشیده می شود (شکل ۱). تونل سرمازا شامل ماریچی است که پلیمر را از میان نیترژن مایع عبور می دهد. پلیمر حین گذر از تونل سرمازا به دمایی زیر دمای شکنندگی سرد می شود. سپس، مواد سرد شده با آسیاب به ذرات ریز خرد می شوند. مایع سردکن به حالت بخار نیترژن، از سطح آسیاب جمع آوری و به وسیله آن مواد آسیاب نشده پیش سرد می شوند. مواد آسیاب شده از یک جداساز کرونای الکتروستاتیک عبور می کند و در آن فلز مس از عایق PVC جدا می شود. شکل ۲ طراحی های مختلف تونل سرمازا را نشان می دهد. این تونل ها برای عبور مواد پلیمری مانند قراضه های PVC در نظر گرفته شده اند، تجهیزات سرمازای مشابهی

خود را در مقایسه با آسیاب مکانیکی حفظ می کند. آسیاب کردن PVC در سرما موجب صرفه جویی اساسی در انرژی در مقایسه با آسیاب کردن در دمای محیط می شود. از مزایای آسیاب کردن در سرما PVC در مقایسه با آسیاب کردن در دمای محیط کاهش برخورد و جلوگیری از ورود بار اضافی به موتور است که باعث اجتناب از تخریب گرمایی PVC و در نتیجه احتراز از اعمال تاریخچه گرمایی اضافی به ماده می شود.

روش های آسیاب کردن در سرما به ویژه برای قطعات چندجزئی ساخته شده از PVC مانند عایق کابل به کار می رود. کابل های آسیاب شده به یک تونل سرمازا هدایت می شوند که در جا نیترژن



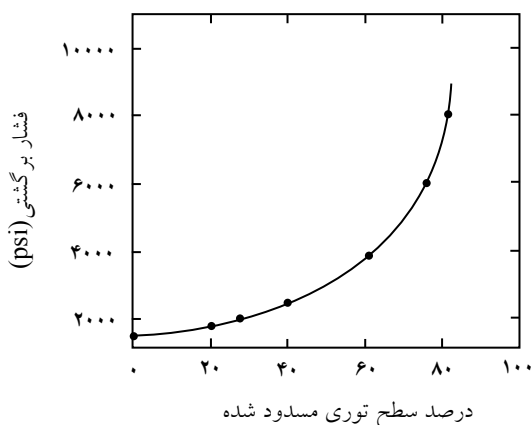
شکل ۲- انواع تونل های سرمازا [۲].

نیز در بازار موجود است [۲].

فیلتر کردن مذاب

مسدود و فشار ایجاد می‌شود. این امر موجب افزایش زمان اقامت پلیمر شده که به نوبه خود موجب تخریب پلیمر می‌شود. چیدمان توری‌های به کار رفته در فیلتر کردن مذاب بسته به نوع آلودگی‌های موجود در PVC بازیافتی نیازمند طراحی است. توری‌های با اندازه منفذ ۴۰۰ مش در عین گذردهی خوب اغلب آلودگی‌ها را نیز فیلتر می‌کنند. خواص مکانیکی PVC بازیافتی کاملاً به مقدار آلودگی‌ها بستگی دارد. این آلودگی‌ها به عنوان مراکز تنش عمل کرده و عموماً شکست PVC را به هنگامی که تحت تنش مکانیکی قرار می‌گیرد، آغاز می‌کنند.

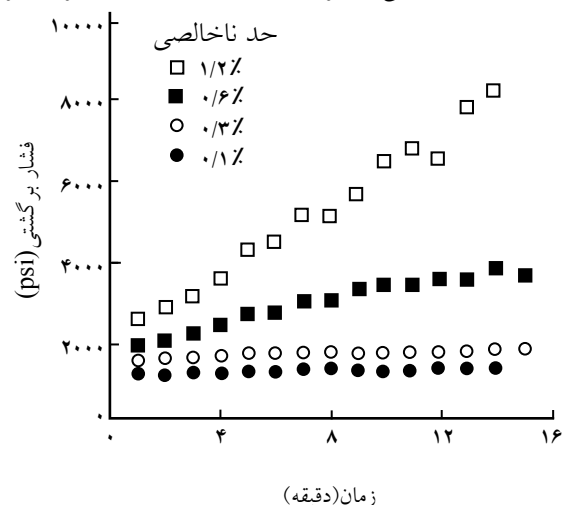
مطالعات نشان می‌دهد، مقادیر ناخالصی در PVC باید در حدود ۰/۱ درصد حجمی یا کمتر باشد تا فیلتر کردن و گذردهی مطلوبی حاصل شود. به وسیله توری فیلتر با اندازه ۱۵۰ مش (۱۶۹ μm) فیلتر کردن اغلب آلودگی‌ها به خوبی انجام می‌شود. آلودگی‌های بسیار سوزنی نظیر الیاف کاغذ و خرده‌های پلی‌اتیلن ترفتالات بسته به نسبت منظر (aspect ratio) آنها در امتداد طولی به توری‌ها ضربه می‌زند [۲، ۱۳]. PVC نوع بطری بسته به ترکیب آن، ویژگی‌های رئولوژیکی خاصی نشان می‌دهد که روی فیلتر کردن مذاب اثر می‌گذارد. به ویژه وجود مقادیر زیادی اصلاح‌کننده‌های ضربه‌پذیری (همان طور که در بطری‌های ساخت آمریکا وجود دارد) سبب می‌شود تا در سرعت‌های کم جریان، پلیمر جریان مرکزی پیدا کند. یعنی جریان مذاب در مرکز مسیر سریع‌تر و در کناره‌ها آهسته‌تر جریان می‌یابد. این امر موجب ایجاد نقاط مرده می‌شود و زمان اقامت مذاب را طولانی‌تر می‌کند و از این رو آن را در معرض تخریب قرار می‌دهد. اغلب واحدهای فیلتر کردن مذاب تجاری برای HDPE (پایداری مذاب خوبی دارد) یا PET (که گرانی‌تری مذاب کمی دارد) طراحی می‌شود. به عبارت دیگر، PVC دارای



شکل ۴- اثر حد ناخالصی روی فشار برگشتی توری طی فرایند فیلتر کردن مذاب [۱۳].

PVC اکستروود شده با سطح پرداخت شده از نوع بازیافتی آن حاصل می‌شود که به طور ویژه فیلتر شده باشد. برای جداسازی ذراتی مانند PET که در قالب‌گیری ایجاد نقص می‌کنند، می‌توان از فیلتر کردن مذاب استفاده کرد. زیرا ذرات PET در دماهای به کار رفته برای فراورش PVC همچنان جامد باقی می‌مانند. به طور کلی، فیلتر کردن مذاب درست پیش از حدیده انجام می‌شود. آلودگی‌های ذوب نشده مانند فلزات، گاز، الیاف و برخی از پلیمرها مانند PET به وسیله شبکه ریزبافت جدا می‌شود. کیفیت پلیمر مذاب فیلتر شده در درجه اول به اندازه سوراخ‌های توری‌های به کار رفته بستگی دارد. عمده اشکال اصلی در فیلتر کردن مذاب آن است که در صورت افزایش بیش از حد غلظت آلودگی‌های موجود در پلیمر، سوراخ‌های توری فیلتر به سرعت مسدود می‌شود. از عوامل موثر در فیلتر کردن مذاب PVC بازیافتی به وجود آمدن فشار روی توری است که منجر به جریان برگشتی اضافی (کاهش گذردهی پلیمر) در اکستروودر و در نهایت پاره شدن توری می‌شود. رابطه میان مقدار آلودگی‌ها، نحوه چیدمان توری‌ها و سرعت ایجاد فشار برگشتی توسط Sell و Boo مطالعه شده است [۱۳].

شکل ۳ نشان می‌دهد، فشار برگشتی مذاب هنگامی با سرعت‌های زیاد ایجاد می‌شود که سطح مؤثر فیلتر مسدود شود. هنگامی که مقدار انسداد به نزدیک ۵۰ درصد برسد، فشار به سرعت افزایش می‌یابد. شکل ۴ اثر مقدار آلودگی‌ها را روی ایجاد فشار در توری طی فیلتر کردن مذاب PVC نشان می‌دهد. اگر مقدار آلودگی‌ها در PVC از ۱ درصد وزنی بیشتر باشد، آنگاه توری‌های فیلتر به سرعت



شکل ۳- رابطه میان فشار برگشتی مذاب و سطح توری مسدود شده حین فرایند فیلتر کردن مذاب [۱۳].



شکل ۵- عدل‌های بطری‌های PVC [۱۵].

سیستم خودکار، که بر اساس XRF کار می‌کند، یا به شکل دستی با کمک نور UV جداسازی می‌شوند. جریان بطری از یک آشکارساز فلز عبور می‌کند تا هر گونه جزء فلزی که به آسیاب یا تجهیزات گرانول‌سازی صدمه می‌زند، از آن جدا شود. آنگاه بطری‌ها، گرانول شده و با یک نقاله ماریپیچ به مجموعه‌ای از جداکننده‌های مرکز‌گریز حمل می‌شوند تا مواد سبک نظیر برچسب‌های کاغذی، فیلم‌های پلاستیکی و آشغال‌های چسبیده از آن جدا شود. جداسازی پرک‌های آلومینیم از بطری‌ها، به وسیله جداکننده الکتروستاتیک انجام می‌شود. در فرایند گرانول‌سازی اندازه پرک PVC عامل بحرانی به شمار می‌رود. زیرا، این عامل معین می‌کند که چه مقدار ذرات ریز PVC با برچسب‌های کاغذی و فیلم‌های پلاستیکی جدا می‌شود. لازم است تا اندازه ذرات پرک PVC بزرگتر از اندازه مش توری‌های فیلتر مرکز‌گریز باشد، تا سوراخ توری‌ها بسته نشود و کارایی جداسازی کاهش نیابد.

مواد از زیرخشک‌کن به وسیله نقاله ماریپیچ از راه ته‌نشینی - شناوری به مخزن جداسازی حمل می‌شوند. در این مخزن، مواد خارجی نظیر پلی‌اولفین و اسفنج پلی‌استیرن شناور و PVC و PET ته‌نشینی می‌شوند. جزء ته‌نشینی شده بازیافت و خشک می‌شود. در این مرحله مواد بیش از ۹۹ درصد PVC دارند. جریان پلی‌وینیل کلرید به وسیله فیلترکردن مذاب بیشتر خالص‌سازی می‌شود. در این مرحله، غلظت PET کمتر از ۱۰۰ ppm می‌شود.

مواد نهایی پس از جداسازی برای فرآوری آماده‌سازی می‌شوند. راه‌کار دیگری برای جداسازی پرک‌های PET از PVC میکرونیزه کردن مواد پس از غربال‌کردن است. اختلاف میان تردی PVC و PET منجر به اختلاف اندازه ذرات این دو پس از میکرونیزه شدن می‌شود. بخش‌های اصلی بطری‌های PET مانند ته و گردن بطری

پایداری گرمایی کم و گرانبوی مذاب زیادی است. افزون بر آن، PVC بازیافتی آلودگی زیادی دارد که فیلترکردن مذاب را زیر سؤال می‌برد. با توجه به حساسیت دمایی و خواص جریانی ضعیف PVC (به ویژه PVC سخت) الزامات زیر عوامل مهمی در فیلترکردن مذاب به شمار می‌رود [۱۴]:

- ۱ - افت فشار مینیمم
- ۲ - تعویض‌کننده‌های توری بدون نوسان فشار
- ۳ - تعویض‌کننده‌های توری بدون وارد کردن خلل به مسیر جریان مذاب
- ۴ - زمان اقامت کم مذاب در سیستم
- ۵ - مسیرهای جریان بهینه شده از نظر رئولوژی
- ۶ - عدم ایجاد نقاط مرده در کانال مذاب

نقص‌هایی که معمولاً در بطری‌های ساخته شده از PVC به وجود می‌آید، ناشی از الیاف کاغذ است که مانع از فیلترکردن مذاب شده و نیز ژل‌های ایجاد شده در اثر وجود پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر در PVC است.

چسب‌هایی که با پلی‌وینیل کلرید ناسازگارند، نیز منجر به ایجاد ژل می‌شوند. برچسب‌ها و چاپ‌های اسکرین معمولاً در فرایند شست و شو برطرف نشده و منجر به کدرشدن آن می‌شوند. PVC بازیافتی عموماً نسبت به نوع اولیه کمی تیره‌تر و با ته‌فام خاکستری است. از این رو، بطری‌های ساخته شده از PVC اولیه شفاف‌ترند.

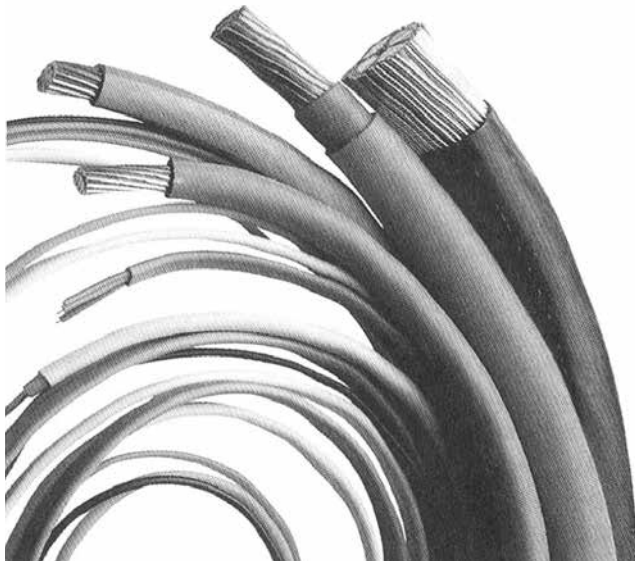
فرایندهای بازیافت مکانیکی

بطری‌های PVC

بطری‌های PVC به دلیل شفافیت زیاد، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنها قالب‌پذیری آسانی دارند و نسبت به PET ارزاترند. بطری‌های PVC در فرانسه برای آب معدنی کاربرد فراوانی دارند. زیرا، کمتر روی آب اثر گذاشته و آن را آلوده می‌کنند، برخلاف آنکه بطری‌های PET به علت تشکیل استالدهید طی فرآوری مزه آب را می‌توانند کمی تغییر دهند. تاکنون، دو فرایند عمده با نام‌های Geon و Solvay برای بازیافت بطری‌ها توسعه یافته است. در هر دو فرایند بطری‌های PVC به شکل عدل به واحد بازیافت حمل می‌شوند (شکل ۵) [۱۵، ۲].

فرایند Solvay

در این فرایند برای بازیافت بطری‌های PVC، ابتدا عدل‌های آنها در خردکن خرد می‌شود. بطری‌های PET از بطری‌های PVC به وسیله



شکل ۶- کاربرد PVC در روکش عایق سیم و کابل [۲].

دو روش دفن و سوزاندن قراضه‌های کابل از رده خارج‌اند، زیرا خطر آلودگی محیط زیست را در پی دارند. پایدارکننده‌های سربی در دمای زیاد سوزاندن تبخیر شده و چنانچه به طور مؤثر گرفته نشود، وارد اتمسفر می‌شوند. افزون بر این، باقی مانده‌های بسیار جزئی مس نقش کاتالیزور را در تشکیل دیوکسین ایفا می‌کنند. با توجه به این مسائل بازیافت کابل در یک سیکل بسته بهترین گزینه برای این نوع بازیافت است. عایق‌های پلاستیکی خرد شده را می‌توان به طور مستقیم مجدداً قالب‌گیری کرد و از آن قطعات مفید ساخت، ولی در واقع آنها به علت ماهیت مخلوط بودنشان برای کاربردهای مصرفی با کارایی کم مفید هستند.

این توده‌های خرد شده علاوه بر ذرات مس ترکیبی از عایق‌های پلاستیکی مانند پلی‌اتیلن، پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده، پلاستیک‌های مختلف و فلئوروپلیمرها را شامل می‌شوند. این آلودگی‌ها خواص کششی و ازدیاد طول محصولات قالب‌گیری مجدد را تضعیف می‌کنند [۲، ۹، ۱۱].

فرایند پاک‌سازی و بازیافت عایق‌های کابل

فرایند پاک‌سازی و بازیافت عایق‌های کابل شامل ۵ مرحله اصلی به شرح زیر است:

- ۱- خردکردن فلز و پلاستیک،
- ۲- غربال‌کردن،
- ۳- شست و شو با سرعت زیاد و جداسازی بر مبنای چگالی (با استفاده از سه محلول با چگالی‌های مختلف)،
- ۴- آب کشیدن و خشک‌کردن و
- ۵- فیلترکردن مذاب و رسیدن به آلودگی نزدیک به صفر.

که جهت‌گیری دومحوری نیافته‌اند، طی میکرونیزه کردن رفتار مشابهی با PVC دارند و ایجاد آلودگی می‌کنند.

فرایند Geon

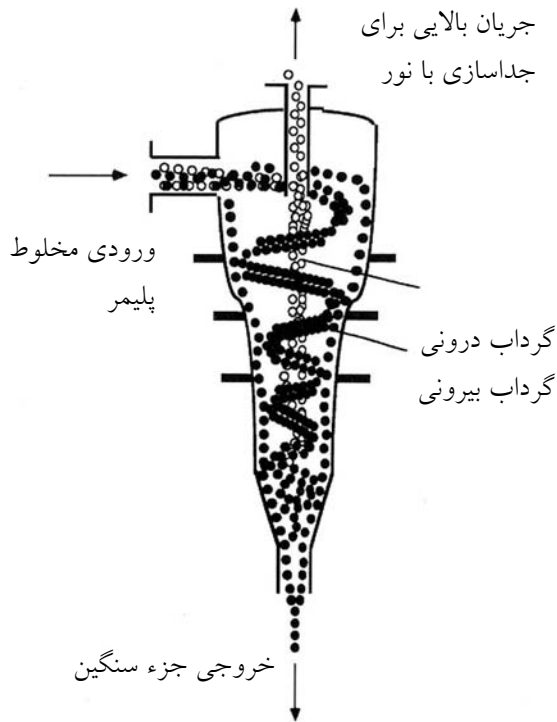
فرایند بازیافت مشابهی برای بازیافت بطری‌های PVC توسط شرکت Geon ارائه شده است که شامل خالص‌سازی بطری‌های PVC پس از مصرف است. به جای استفاده از فیلترکردن مذاب برای زدودن آلودگی‌های PET از جریان PVC (مانند فرایند Solvay) در فرایند Geon مجموعه‌ای از حمام‌های چگالی استفاده می‌شود. بطری‌های PVC با استفاده از گرانوناتور (دانه‌ساز) به پرک تبدیل و هوا داده می‌شوند که بدین وسیله ذرات ریز PVC، برچسب‌های کاغذی و فیلم‌های نازک از راه فیلترکردن جدا می‌شوند. پرک‌های برجای مانده ابتدا با هم‌زدن شدید در حمام آب حاوی ۱ درصد شوینده در دمای 80°C شسته می‌شوند.

ضایعات پلی‌اولفین‌ها و کاغذ شناور شده در حالی که پرک‌های PVC غوطه‌ور می‌شوند. آنگاه، پرک‌های PVC با استفاده از حمام چگالی شست و شو و خالص‌سازی می‌شوند. این کار با استفاده از محلول کلسیم نیترات آبی ($P=1/35 \text{ g/cm}^3$) انجام می‌شود. در این حمام آلومینیم و عمده PET باقی مانده ته‌نشین شده در حالی که قسمت اعظم پلی‌وینیل کلرید شناور می‌شود. جزء بالایی به حمام دیگری حاوی محلول کلسیم نیترات ($P=1/3 \text{ g/cm}^3$) منتقل می‌شود که در آن کوپلیمرهای PET و PC شناور شده در حالی که پلی‌وینیل کلرید خالص شده ته می‌نشیند. بخش مهمی از مرحله آمیزه‌سازی مذاب، فیلترکردن مذاب است که طی آن میزان سطح آلودگی برای برخی از کاربردها حین قالب‌گیری، باید نزدیک صفر برسد [۲، ۱۱].

بازیافت روکش کابل PVC

یکی از زمینه‌های کاربرد عمده PVC انعطاف‌پذیر روکش عایق سیم و کابل است (شکل ۶). تقریباً ۹ درصد PVC تولیدی در اروپای غربی و ۴ درصد آن در آمریکا برای روکش درکابل استفاده می‌شود. تا این اواخر پلاستیک‌های به دست آمده از قراضه‌های سیم و کابل ریز خرد شده و به وسیله دفن کردن دفع می‌شد.

۷۵ درصد وزنی این پلاستیک‌های خرد شده را PVC تشکیل می‌دهد و باقی مانده آن به طور عمده نایلون، پلی‌استر و PE شبکه‌ای شده است. با شروع سخت‌گیری و وضع قوانین دولتی برای دفن مواد سمی، توده‌های خرد شده سیم و کابل به عنوان ضایعات خطرناک در نظر گرفته می‌شوند، زیرا حاوی افزودنی‌های کادمیم و سرب است. با توجه به سمیت پایدارکننده‌های سربی هر



شکل ۷- اساس کار هیدروسیکلون‌ها در جداسازی ناخالصی‌ها از PVC [۲].

که PVC خالص‌سازی شده است، برای آب‌کشی به یک دستگاه مرکزگیز ارسال می‌شود. PVC خالص شده با آب تازه در دستگاه مرکزگیز شست‌وشو داده می‌شود تا نمک‌های باقی مانده از آن جدا شود، آنگاه وارد خشک‌کن چرخان با هوای داغ می‌شود [۲، ۹، ۱۱]. PVC خشک شده در یک سیلو ذخیره شده و برای استفاده مجدد نگه‌داری می‌شود. کابل PVC می‌تواند به وسیله سرما نیز بازیافت شود. مس از عایق PVC به وسیله جداکننده الکتروستاتیک جداسازی می‌شود. جریان PVC حاصل از این فرایند بسیار خالص است. کاربردهای PVC بازیافتی از سیم و کابل شامل پادری، شیلنگ خانگی، کف‌پوش و گلگیر کامیون‌هاست. هم‌چنین، این ماده در مواد صداگیر و لرزه‌گیر نیز کاربرد یافته است. PVC بازیافتی از کابل خواص مکانیکی مناسبی دارد، ولی ظاهر آن رضایت‌بخش نیست. زیرا، ناخالصی‌ها طی اکستروژن تمایل به مهاجرت به سطح آن دارند. توده‌های بازیافتی را نمی‌توان برای کاربردهایی استفاده کرد که در نهایت قراضه‌های آنها دفن می‌شوند. به همین دلیل، بازیافت در چرخه بسته از جاذبه بیشتری برخوردار است.

Geon از PVC بازیافتی تا ۳۰ درصد در ساخت روکش کابل استفاده می‌کند. خواص این روکش با روکش ساخته شده از مواد اولیه جدید قابل مقایسه است. برای امکان‌پذیر ساختن بازیابی

قراضه‌های مخلوط کابل معمولاً به شکل عدل یا در ظرف به واحد بازیافت حمل می‌شود. جداسازی اولیه روی این مخلوط انجام و باعث می‌شود تا جریان کابل PVC تا اندازه‌ای خالص شود. قراضه‌های کابل برای کاهش اندازه به خردکن فرستاده می‌شود. در این مرحله، سیم فلزی از عایق پلاستیک جدا می‌شود. در طول مسیر و بین مراحل مختلف آسیاب کردن مغناطیس‌هایی تعبیه می‌شود که هر گونه آهن را از قراضه‌ها جدا می‌کند. مواد باقی مانده به یک جداساز گرانشی ارسال می‌شود که در آن پلیمر از فلز جدا می‌شود. جریان خالص‌سازی شده PVC از جداساز خارج می‌شود، در حالی که اغلب مواد تا حصول خالص‌سازی مطلوب دوباره به جداساز بازگردانده می‌شوند. پس از جداسازی، توده‌های پلاستیک به وسیله غربال‌های لرزشی جداسازی می‌شوند.

در این مرحله سه جریان خروجی درشت، ریز و قابل قبول از غربال خارج می‌شود. جریان درشت موادی را نشان می‌دهد که درشت‌ترند و ترکیب‌بندی آنها به اندازه سوراخ‌های غربال و نوع کابل اولیه بستگی دارد. ولی، معمولاً شامل الیاف بریده (پلی‌استر) قطعات درشت عایق و آلودگی خارجی (مانند چوب، پلاستیک، فیلم و غیره) است. جریان ریز، مخلوطی از گرد مس و پلیمرهای بسیار ریز است. آنگاه جریان محصول به یک شست‌وشو دهنده سایشی منتقل شده و در آنجا پلاستیک از هر نوع سیم مسی عاری می‌شود. آنگاه، مواد وارد مخزنی می‌شوند که دارای محلول آب نمک با چگالی $1/40 \text{ g/cm}^3$ است. سپس، توده‌ها و محیط جداساز به مجموعه‌ای از هیدروسیکلون‌ها پمپ می‌شود. اساس کار این هیدروسیکلون‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. در محیط جداسازی ذرات توده پلاستیک معلق می‌شوند، درحالی که آلودگی‌های سنگین‌تر مانند فلزات باقی مانده تمایل به ته‌نشینی دارند. در اولین هیدروسیکلون مواد با چگالی بیش از $1/4 \text{ g/cm}^3$ به غربال جداسازی آب منتقل و از چرخه بازیافت خارج می‌شود. این جریان شامل فلئوئوروپلیمرهایی مانند پلی‌تترافلوئورواتیلن، پلی‌تتراکلروواتیلن، پلی‌وینیلیدن فلئوئورید، اتیلن-پروپیلن فلئوئوردار شده و غیره است. سپس، جریان مواد از محلول نمک جدا شده و به محیط بعدی دوم یعنی محلولی با چگالی $1/2 \text{ g/cm}^3$ اضافه می‌شود. این دوغاب وارد هیدروسیکلون دوم می‌شود که در آن مواد با چگالی کمتر از $1/2 \text{ g/cm}^3$ جداسازی، آب‌گیری و سپس منتقل می‌شوند. جریان خروجی به طور عمده شامل پلی‌اتیلن، لایه‌هایی از پلی‌اتیلن ترفتالات، آلومینیم و الیاف پلی‌استر است. در نهایت، جریان به آخرین محلول جداسازی هدایت و پس از آن به سومین هیدروسیکلون فرستاده می‌شود. در این جا، جریان پایینی

برخی از شرکت‌های اروپایی پلی (وینیل کلرید) روکش کابل را بازیابی کرده و آن را مجدداً در روکش کابل استفاده می‌کنند. در آمریکا PVC بازیافت شده به روش Geon، که از عایق‌های سیم و کابل به دست می‌آید، در تولید صفحات وینیلی انعطاف‌پذیر استفاده می‌شود. این صفحات به عنوان صداگیر در ماشین خودروها به کار می‌رود [۲،۱۱].

PVC به کار رفته در عایق سیم و کابل با چرخه بسته لازم است خالص‌سازی بیشتری روی مواد انجام شود. خالص‌سازی بیشتر PVC به وسیله فیلترکردن مذاب امکان‌پذیر است که طی آن PVC به درجه‌ای از خلوص قابل قبول برای عایق‌سازی می‌رسد که خاصیت بحرانی آن استحکام دی‌الکتریکی به شمار می‌رود. وجود مقادیر بسیار جزئی از رساناها (مانند ذرات ریز مس) اثر فاجعه‌آمیزی روی استحکام دی‌الکتریکی عایق دارد.

مراجع

1. *PVC Market Dynamics*, chemsystems.com, 2008.
2. Scheirs J., *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
3. *Polyvinyl Chloride*, SRI International, 13E, Oct 1991.
4. Plink E., Wenk N., Wolff G., Castiglione D. and Palmark M., *Mechanical Recycling of PVC Waste*, European Commission, Final Report, 2000.
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_chloride
6. <http://chej.org/2011/06/new-study-vinyl>
7. Braun D., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 578-587, 2004.
8. <http://earth911.com/recycling/construction/pvc/facts-about-pvc/>
9. Thommeret R. and Dewilt R., *Cables 2006 Conference*, Classification of Cables: The PVC Answer, 15-16 March 2006.
10. *National Plastics Recycling Survey 2003*, Main Survey Report, September 2003.
11. *Plastics in Europe*, Plastics Europe Association of Plastics Manufactures, Summer 2004.
12. Richardson J., Middle East, www.icis.com, March 2007.
13. Shell W.A. and Boo H.K., *Recycling Vinyl Wire and Cable: A New Approach*, Proceedings of Wire and Cable Focus, Wire Symposium, New Jersey, September 20-23, 1993.
14. Carroll W.F., *Recycling Post-consumer PVC Bottles: Technology and Market Development*, Proceedings of Antec'98, 1001, 1998.
15. <http://www.ecoengineering.am/index.php?al=bottlequote>