

بازیافت مکانیکی پلی (وینیل کلرید) - بخش دوم Mechanical Recycling of Poly(vinyl chloride)-II

سلوی فرهنگزاده*، هاجر جمشیدی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

در بخش اول، PVC و مقدار تولید و مصرف آن در جهان، کاربردها و موانع بازیافت این پلیمر و نیز فرایندهای بازیافت مکانیکی بطری‌ها و روکش‌های کابل‌ها بحث شد. این بخش به بازیافت قراضه‌های برخی کاربردهای دیگر PVC مانند لوله، قاب پنجره، فیلم‌های بسته‌بندی و غشاهای سقف اختصاص دارد. لوله‌های PVC در سامانه‌های آب و فاضلاب کاربرد گسترده‌ای دارند. لوله‌های PVC اغلب با آلودگی‌هایی چون شن، سنگ، شیشه، فلز و لاستیک و نیز لوله‌های پلی‌اتیلنی همراه‌اند. یکی از فرایندهای بازیافت لوله‌ها، فرایند Solvay است که شامل چند مرحله آسیاب، جداسازی و مش‌بندی است. قاب‌های پنجره جمع‌آوری شده افزون بر PVC، دارای شیشه، فلز، چوب و لاستیک‌اند. از این رو، این قراضه‌ها پس از خردشدن، جداسازی ناخالصی‌ها و مش‌بندی مجدداً استفاده می‌شوند. فیلم‌های بسته‌بندی PVC انعطاف‌پذیر با فرایند هوست قابل بازیافت‌اند. در این فرایند، ترکیبی از محلول‌ها با چگالی‌های مختلف و هیدروسیکلون‌ها استفاده می‌شود. غشاهای PVC به کار رفته در سقف که با نخ پلی‌استر تقویت می‌شوند، به طور مؤثری به کمک آسیاب کردن در سرما بازیافت می‌شوند. غشاها ابتدا در یک آسیاب برشی تبدیل به دانه شده، سپس این ماده از یک تونل سرمایش عبور داده می‌شود که با پاشش نیتروژن مایع همراه است. این امر موجب افزایش مدول آن به مقدار ۲ برابر می‌شود.

چکیده



سلوی فرهنگزاده



هاجر جمشیدی

واژگان کلیدی

پلی (وینیل کلرید)،
بازیافت مکانیکی،
لوله،
فیلم انعطاف‌پذیر،
غشا

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

s.farhangzadeh@ippi.ac.ir

مقدمه

همان طور که در بخش اول این مقاله گفته شد، پلی (وینیل کلرید)، PVC، پس از پلی اتیلن دومین پلیمر مصرفی در جهان به شمار می رود. مصرف جهانی PVC در سال ۲۰۱۱ به ۳۵ میلیون تن رسیده است [۱]. طی سالیان اخیر مشکلات زیست محیطی و بهداشتی ناشی از ضایعات PVC به طور گسترده‌ای مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. این امر موجب پیدایش رهیافت‌های مختلفی برای تنظیم و دفع ضایعات در چرخه عمر این پلاستیک شده است. مبحث پیشین به معرفی PVC، کاربردها و موانع بازیافت آن و نیز فرایندهای بازیافت مکانیکی بطری‌ها و روکش‌های کابل‌ها اختصاص داشت. به طور کلی، فرایندهای بازیافت مکانیکی مبتنی بر کاهش اندازه، غربال کردن و مش بندی است. استفاده از آسیاب‌های سرمایشی و هیدروسیکلون‌ها نیز در این فرایندها متداول است. در این بخش، فرایندهای بازیافت سایر محصولات PVC ارائه می شود.

توسط بخشی از برنامه بازیافت احداث شده از طرف Vinyl 2010 بازیافت و بخش اعظم آن مجدداً به لوله تبدیل شده است [۲]. لوله‌های PVC در سامانه‌های آب و فاضلاب کاربرد گسترده‌ای دارند.

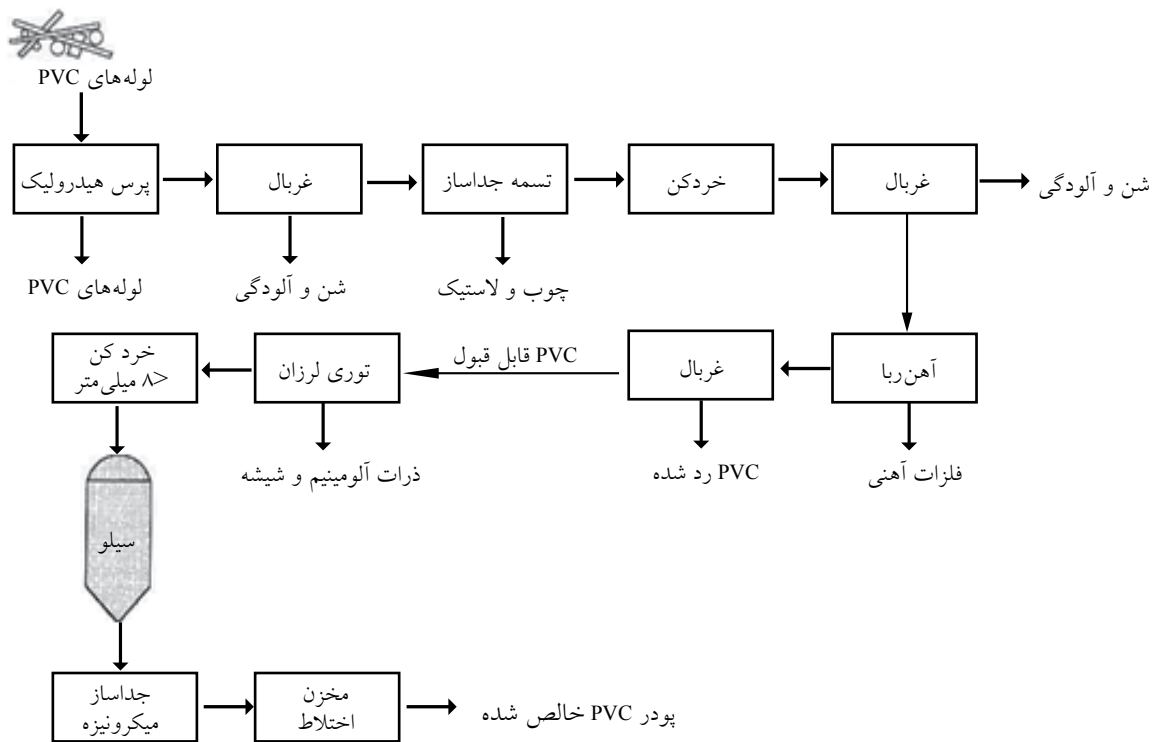
لوله‌های PVC مستعمل از بناها و کارگاه‌های ساختمانی مختلف جمع‌آوری و بازیافت می‌شوند. این کار با فرایندی انجام می‌شود که شامل کاهش اندازه و خالص سازی است. لوله‌های PVC اغلب با آلودگی‌هایی چون شن، سنگ، شیشه، فلز و لاستیک همراه‌اند. افزون بر این، لوله‌های پلی اتیلنی نیز با این لوله‌ها همراه می‌شوند. بنابراین، فرایند بازیافت مستلزم مراحل جداسازی است. در شکل ۱ فرایند بازیافت Solvay نشان داده شده است.

این فرایند شامل مراحل زیر است [۳، ۴]:

- جداسازی لوله‌های PVC و PE
- خرد کردن لوله‌های PVC با پرس هیدرولیک، به نحوی که تکه‌های خرد شده ۳۰ cm طول داشته باشند. در این مرحله لوله‌های PVC سخت به آسانی خرد می‌شوند، در حالی که لوله‌های PE باقی مانده به آسانی شکسته و دچار تغییر شکل و ترک نمی‌شوند.
- جداسازی شن و هر نوع آلودگی (کثیفی) چسبیده با غربال لرزشی
- انتقال خرده‌های PVC با تسمه نقاله و جداسازی مواد غیر PVC به طور دستی
- کاهش اندازه مواد به کمک آسیاب و غربال مجدد برای جداسازی

بازیافت لوله‌های PVC

لوله‌ها دومین کاربرد گسترده PVC است. تنها در اروپای غربی سالانه بیش از ۱/۳ میلیون تن لوله PVC به همراه اتصالات تولید می‌شود. در سال ۲۰۰۹، در حدود ۱۷/۰۰۰ تن از لوله‌های مستعمل



شکل ۱- فرایند بازیافت Solvay [۳].

ذرات مواد باقی مانده مانند شن

- استفاده از آهن ربا در طول مسیر برای جداسازی مواد آهنی از جریان

PVC

- سومین مرحله غربال، جداسازی و دسته بندی مواد برای دست یابی

به جریانی از ذرات PVC با قطرهای بین ۱/۵ تا ۵ mm

- تبدیل گرانول های PVC به پودری با اندازه ذرات کمتر از ۸ mm و

غربال مجدد برای جداسازی ذرات باقی مانده آلومینیم یا شن

- مرحله نهایی خالص سازی، گرانول شدن، میکرونیزه و همگن شدن

PVC و به دست آمدن پودری با جریان پذیری آسان و اندازه ذرات

متوسط $800\mu\text{m}$

مزیت عمده این فرایند خشک بودن آن است، بنابراین هیچ گونه

مشکل فاضلاب ندارد.

بازیافت قاب پنجره و پروفیل PVC

پروفیل، بیشترین کاربرد این پلاستیک است. در حدود ۱/۴ میلیون

تن از رزین به فروش رفته به این کاربرد اختصاص دارد. در سال

۲۰۰۹، بیش از ۸۳/۰۰۰ تن از قراضه های پروفیل PVC و قاب های

پنجره در اروپا بازگردانی شده است [۲]. در یک فرایند بازیافت

قاب پنجره و پروفیل PVC، این مواد به پودر PVC تبدیل شده و

به طور مجدد در قاب پنجره جدید به کار می رود. قاب های

پنجره جمع آوری شده افزون بر PVC، دارای شیشه، فلز، چوب و

لاستیک اند. قاب پنجره ممکن است شامل قاب های چوبی پوشش

داده شده با پلاستیک باشد. فرایند طوری طراحی شده است که این

نوع قاب ها نیز به کمک آن قابل بازیابی است. مواد ورودی به یک

قیف خوراک هدایت می شوند. یک پرس قاب های پنجره را طوری

فشرده می کند که طول متوسط آنها از ۱/۳ متر تجاوز نمی کند. مواد

با سرعت کنترل شده ای به خردکن وارد می شوند. قطعات خرد شده



شکل ۲- جداساز فلزات غیر آهنی [۶].

کوچکتر از یک توری عبور کرده و روی یک تسمه نقاله می ریزد،

در حالی که قطعات بزرگتر به خردکن بازگردانده می شوند.

مخلوط PVC، فلز، شیشه، لاستیک و کمی چوب از یک درام فلزی

چرخان عبور داده می شود. قطعات فلزی آهنی جدا شده و به یک

ظرف انتقال داده می شود. آنگاه، مخلوط وارد یک درام فلزی غربالی

می شود که در آنجا ذرات به چهار اندازه طبقه بندی می شود [۴،۵]:

- کمتر از ۴ mm

- ۴ تا ۱۵ mm

- ۱۵ تا ۴۵ mm

- بیش از ۴۵ mm

جزء ریزتر شامل حدود ۲/۵٪ ذرات شیشه است که تخلیه می شود.

جزء بسیار درشت بیش از ۴۵mm به خردکن بازگردانده می شود.

جزء ۱۵-۴۵ mm به جداساز فلزات غیر آهنی ارسال (شکل ۲) و

سپس به یک جداساز لاستیک وارد می شود که شامل درام چرخان

با پوشش لاستیکی است. پس از جدا کردن فلز و لاستیک این جزء

به خردکن بازگردانده می شود. مخلوط مواد با اندازه ذرات ۵-۴۵

که شامل PVC، شیشه، خرده های ملات و تراشه های چوب است،

به یک درام غربالی دیگر هدایت می شود.

در این مرحله، مواد مجدداً به دو جزء با اندازه ذرات ۸-۴ mm و

۸-۱۵mm جداسازی می شوند. از دو خط فراروش جداگانه برای

هر یک از این اندازه ذرات استفاده شده و چوب و شیشه جداسازی

می شود. چوب با غربال های لرزشی به وسیله دمش از پایین جریان

پرفشار هوا از میان سوراخ های غربال جدا می شود.

چوب که وزن نسبتاً سبکی نسبت به سایر مواد دارد، به سمت

پایین با بالشتکی از هوا حمل می شود. در حالی که ذرات سنگین تر

به سمت بالا هدایت می شوند. جداسازی شیشه به روشی مشابه در

غربال دیگری انجام می شود که در آن ذرات سبک تر (مانند PVC)

به سمت پایین حمل می شود و ذرات سنگین تر (مانند شیشه) از بالا

هدایت می شوند. پس از جداسازی چوب و شیشه جزء PVC از

تمام چهار خط فراروش به دست می آید.

PVC خالص سازی شده به آسیاب حمل می شود که در آن جا به

ذرات با اندازه ۳-۶ mm آسیاب می شود. به طور هم زمان، ذرات با

آب شست و شو داده شده و با هوای داغ خشک می شوند. PVC به

ذراتی با چهار اندازه ۳، ۴، ۵ و ۶ mm طبقه بندی می شوند.

دانه های درشت تر (بیش از ۶ mm) به آسیاب خیس بازگردانده و

ذرات لاستیک ریز با غربال لرزشی از PVC جدا می شوند. مرحله

نهایی شامل فرایند جداسازی نورالکترونیکی به کمک رنگ است.

در این فرایند، ذرات سفید PVC از PVC غیر سفید با استفاده



شکل ۳- جداساز PVC بر مبنای جداسازی الکتروستاتیکی و نوری [۷].

بازیافت فیلم های PVC انعطاف پذیر

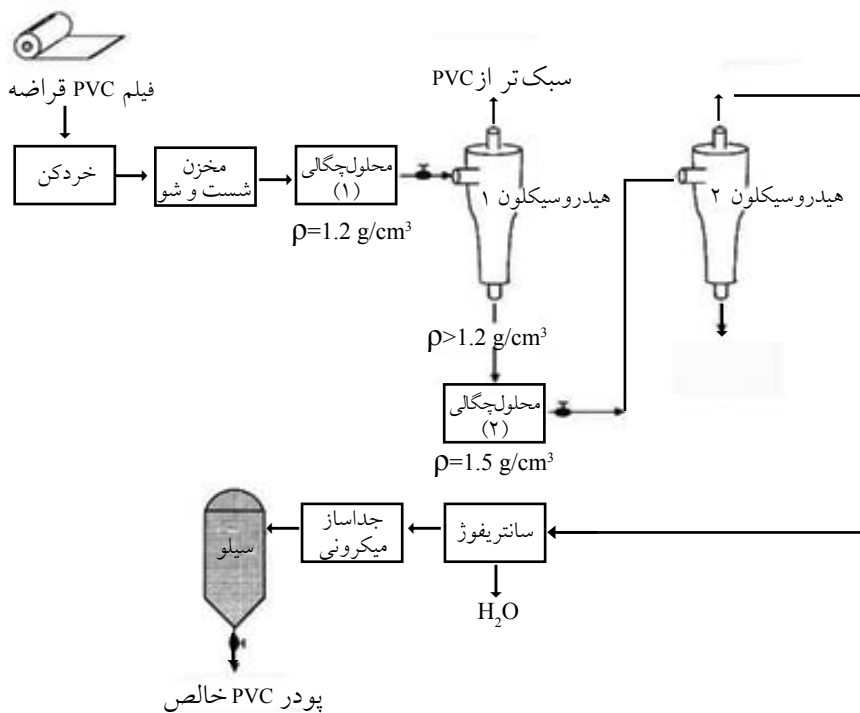
فیلم های بسته بندی PVC انعطاف پذیر با فرایند هوخست قابل بازیافت است. در این فرایند، ترکیبی از محلول ها با چگالی های مختلف و هیدروسیکلون ها استفاده می شود (شکل ۴). فرایند با خرد کردن فیلم های قراضه در آسیاب آغاز می شود و با شست و شو با آب ادامه می یابد. دوغاب پلیمر از غربال گذشته و پس از جداسدن آب از آن به مخزن حاوی محلول جداسازی با چگالی $1/2 \text{ g/cm}^3$ انتقال می یابد. [۳۸،۹]

محیط جداسازی معمولا آب است که مقداری نمک (مانند کلسیم نیترات) به آن افزوده می شود تا چگالی آن بهبود یابد. سپس، دوغاب به هیدروسیکلون پمپ می شود که در آن جزء

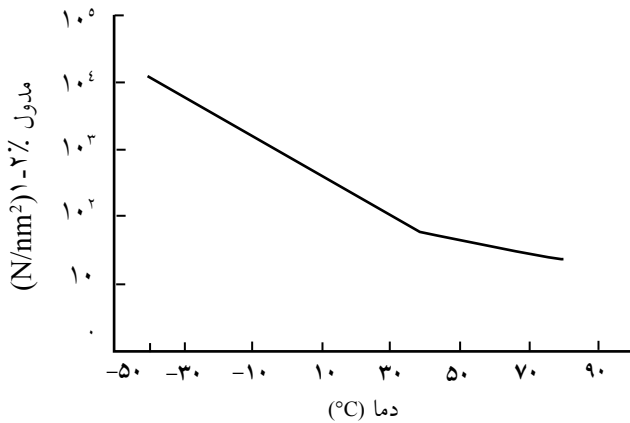
از هوای فشرده ای که به شکل زمان دار قطع و وصل می شود، جدا می شود. این کار برای هر یک از اجزا با دانه بندی های مختلف انجام می شود. PVC سفید در سیلوه های جداگانه و PVC های غیر سفید با یکدیگر مخلوط و در یک سیلو ذخیره می شوند. در این فرایند هیچ نوع آلودگی هوا به وجود نمی آید، زیرا خردکن و غربال ها به سامانه گردگیر مجهز اند. این موضوع موجب می شود تا گرد و غبار، کاغذ و فویل موجود در جریان هوا گرفته شود و در یک ریزصافی به تله بیفتند. آسیاب و درام های غربالی در فضای بسته قرار دارند تا از انتشار صدا کاسته شود.

PVC آسیابی، به کمک آسیاب خیس و شست و شو بازیافت می شود. PVC بازیافتی برای تولید پروفیل های پنجره جدید و دستیابی به نمایی زیبا برای قاب های پنجره به وسیله کواکستروژن به کار می رود. در پروفیل های کواکستروژن شده از لایه های داخلی PVC بازیافتی استفاده می شود، در حالی که لایه بیرونی از PVC نو است. قاب های جدید شامل ۸۰ درصد وزنی PVC بازیافتی است و خواص مکانیکی و کارایی آن با قاب های PVC ساخته شده از ۱۰۰ درصد مواد نو قابل مقایسه است [۴،۵].

اخیرا شرکت Hamos دستگاهی برای جداسازی PVC از سایر مواد همراه در قاب ها و پروفیل های پنجره ساخته است. این دستگاه قابلیت جداکردن PVC را با استفاده از جداسازی الکتروستاتیکی و نوری دارد. شکل ۳ این دستگاه را نشان می دهد [۷].



شکل ۴- نمایی از فرایند هوخست برای بازیافت فیلم های انعطاف پذیر PVC [۳۸،۹].



شکل ۵- افزایش مدول PVC در اثر پاشش نیتروژن مایع [۳].

مانند: روکش صندلی و پشت‌سری، روکش داخلی درب‌ها و ... کاربرد دارد. منسوجات پشت PVC دار از ۸۰ درصد وزنی PVC و ۲۰ درصد وزنی منسوج تشکیل شده است. جزء منسوج معمولاً پلی استر یا پلی آمید است. جزء وینیلی معمولاً PVC نرم شده است. یک فرایند چرخه بسته توسط شرکت Atochem برای بازیافت این نوع PVC ابداع شده است. منسوج غلتک شده دارای ناخالصی‌هایی چون شیشه، سیم‌های الکتریکی، گیره‌های پلاستیکی یا فلزی، شن، گرد و غبار و غیره است. برای بازیافت این منسوجات، ابتدا آنها را به طور دستی از خودروهایی فرسوده جدا می‌کنند. ذرات شیشه و فلز به وسیله نوعی غربال استوانه‌ای و سپس مغناطیسی جدا می‌شود. آنگاه، مواد در یک آسیاب برشی آسیاب می‌شود. الیاف منسوج و ذرات سبک به وسیله هوای فشرده از پلیمر جدا شده و شن و سایر آلودگی‌ها به کمک غربال جداسازی می‌شوند. مواد نهایی دارای ۸۳ درصد PVC و ۱۷ درصد وزنی الیاف منسوج است. با استفاده از فرایند غلتک‌کاری این مواد را می‌توان در تولید فرش و پوشش درب‌های داخلی خودرو به کار برد [۲،۳،۵،۸].

روکش‌های PVC داشبورد

امروزه، اغلب داشبورد خودروها از سه جزء تشکیل می‌شود: - روکش PVC برای ایجاد ظاهری زیبا و چرم‌گونه و مقاومت در برابر جو - اسفنج پلی‌یورتانی قالب‌گیری شده به روش تزریقی - واکنشی برای ایجاد نرمی زیردست - بخش ABS/PC برای سخت کردن و ایجاد کارایی مکانیکی لازم در قطعه

در فرایند بازیافت، لایه وینیلی - PU از زیرلایه پلاستیکی جدا شده و سپس اسفنج PU و لایه وینیلی نیز از یکدیگر جدا می‌شوند. در نهایت، مواد آسیاب و مجدداً جداسازی می‌شوند. اسفنج PU به عنوان زیرفرش و زیرلایه پلاستیک برای تولید داشبوردهای جدید

سبک‌تر از 0.1 g/cm^3 (عمدتاً PE) جدا می‌شود. جزء سنگین‌تر از 0.1 g/cm^3 به محلول دوم چگال ($\rho=0.1 \text{ g/cm}^3$) منتقل می‌شود. دوغاب حاصل از هیدروسیکلون دوم عبور می‌کند که در آن جزء سنگین‌تر از $1/5 \text{ g/cm}^3$ جدا و جزء سبک‌تر که عمدتاً PVC است، در یک دستگاه مرکزگریز خشک و پس از میکرونیزه شدن، کیسه‌بندی می‌شود. لازم به یادآوری است، هر پلیمری که چگالی آن در گستره $1/5 - 1/2 \text{ g/cm}^3$ (مانند PET) قرار دارد، در این فرایند ناخالصی بالقوه به شمار می‌رود [۳،۹].

خوشبختانه پلی‌اتیلن ترفتالات به مقدار زیادی وارد جریان فیلم‌های PVC نمی‌شود. فیلم PVC که نسبتاً عاری از ناخالصی است، به طور مستقیم پس از اولین چگالی‌بندی بازیافت می‌شود. فیلم PVC را می‌توان به وسیله فراروش با برخی دستگاه‌ها و بدون هرگونه تاریخچه گرمایی چگالی‌بندی کرد. این دستگاه دارای دو صفحه مدور ثابت و چرخان است. در این دستگاه پلیمر به کمک اصطکاک آن قدر گرم می‌شود تا به دمای نرمی برسد. آنگاه پلیمر به وسیله نیروی گریز از مرکز به بیرون از صفحه رانده شده و سپس دانه‌بندی می‌شود. دانه‌های حاصل را می‌توان به طور مستقیم اکستروود کرد.

بازیافت غشاهای PVC به کار رفته در سقف

تا سال ۲۰۰۳، بازیافت غشاهای سقف PVC تنها مختص بازارهای آلمان بود [۲]. غشاهای PVC به کار رفته در سقف که با نخ پلی‌استر تقویت می‌شوند، به کمک آسیاب کردن در سرما بازیافت می‌شوند [۱۰]. غشاها ابتدا در یک آسیاب برشی تبدیل به دانه شده، سپس دانه‌ها از یک تونل سرمایش با پاشش نیتروژن مایع عبور داده می‌شوند [۲،۳،۵]. این امر موجب افزایش مدول آن به مقدار حداقل ۲ برابر می‌شود (شکل ۵). آنگاه، پلیمر به یک آسیاب سرمایشی فرستاده می‌شود. پس از این مرحله، مواد غربال شده و پودر PVC و توده‌های پلی‌استر جدا می‌شود. در این فرایند دو جزء قابل بازیافت است: توده پلی‌استر و پودر PVC.

کامپوزیت‌های PVC به کار رفته در خودرو

منسوجات پشت PVC دار
منسوجات PVC غلتک شده به طور گسترده در مبلمان خودرو

را سایر مواد پلاستیکی و فلزات تشکیل می‌دهند. ناهمگون بودن مجموعه کابل سبب بروز مشکلاتی در بازیافت آن می‌شود. فرایند بازیافت کابل‌های PVC خودروها توسط شرکت Benze با همکاری سازندگان کابل‌ها توسعه یافته است. این فرایند شامل ۵ مرحله اصلی است:

- جداسازی اولیه کلیدها، غلاف‌ها و سایر متعلقات همراه با کاهش اندازه به وسیله برش‌دهنده چرخان تا حدود ۱ تا ۴ mm

- جداسازی فلزات با غربال کردن و الک کردن

- جداسازی الکتروستاتیک فلزات و پلیمرهای پرشده با دوده به کمک باردار کردن مواد در الکتروود کرونا و سپس عبور دادن آنها از آسیاب و به دست آمدن مواد پلاستیکی با تنها ۳۵٪ مس باقی مانده

- جداسازی به کمک چگالی با دستگاه مرکزگریز برای جداسازی پلیمرهایی است که دمای ذوب آنها بیش از ۱۹۰°C (مانند PET) باشد و طی فیلتر کردن مذاب، بسته شدن سوراخ‌های توری را به دنبال دارد.

- فیلتر کردن مذاب طی فرایند دومرحله‌ای با غربال‌هایی با اندازه سوراخ‌های به ترتیب ۱۲۵ و ۶۳ μm

پس از این مراحل مواد بازیافتی به وسیله اکستروژن به کابل‌های جدید تبدیل می‌شوند [۲،۳].

مراجع

1. The latest in PVC Additives and Compounds- High Tec Solutions, *Special Chem*, Feb 20, 2012.
2. PVC Recycling by Application, <http://www.pvc.org/en/p/pvc-recycling-by-application>.
3. Scheirs J., *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
4. LaMatia F.P., *Recycling of PVC and Mixed Plastic Waste*, Chem Tec, 51-62, Canada, 1996.
5. Plink E., Wenk N., Wolff G., Castiglione D., and Palmark M., *Mechanical Recycling of PVC Waste*, European Commission, Final Report, 2000.
6. <http://www.mastermagnets.com/content/view/52/lang,en/>
7. PVC Window Profile Recycling, 2011, <http://www.solvinaward.com/node/1210>
8. *National Plastics Recycling Survey 2003*, Main Survey Report, September 2003.
9. Menges G., PVC Recycling Management, *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1809-1822, 1996.
10. PVC in Buildings: Hazards and Alternatives, www.Healthyuilding-.net, 2003.

جدول ۱- مقایسه خواص محصولات دارای PVC بازیافتی و نو.

PVC		خواص
بازیافتی	نو	
۷۶	۷۵	سختی (شور A)
۳۰۰	۳۱۰	ازدیاد طول تا پارگی (%)
۱۱/۳	۱۵	استحکام کششی (MPa)
۵۰	۵۰	استحکام پارگی (N/cm)

مصرف می‌شود. در یک فرایند بازیافت دیگر، که توسط Atochem توسعه یافته، پوسته PVC قالب‌گیری شده در لایه PU/PVC با ورقه ورقه کردن، آسیاب کردن سرمایشی و جداسازی از جزء PU جدا می‌شود و PVC با ۹۹ درصد خلوص حاصل می‌شود. محصول برای استفاده مجدد در کاربردهای قالب‌گیری مانند قالب‌های قاب درب‌ها به کار می‌رود. مقایسه خواص محصولات ساخته شده از PVC بازیافتی و PVC نو در **جدول ۱** آمده است [۳،۹].

بازیافت کابل‌های خودرو

سه مجموعه اصلی از کابل در خودروها استفاده می‌شود که حدود ۴۹ درصد وزنی آنها را مس، ۲۲ درصد وزنی PVC و باقی‌مانده