



Kutasi Csaba

# A PET palackok és egyéb poliészterhulladékok újrafeldolgozása, újrahasznosítása

A polietilén-tereftalát (PET) összetételű műanyag a környezetben poliészterként terjedt el. 1928-ban sikerült először előállítani, a szállkészségre alkalmas polimer gyártása 1941-ben kezdődött. Jelenleg a mesterséges textilipari nyersanyagok 70%-a poliészter-szál, az ebből előállított ruházati és egyéb késztermékek életciklusa végén jelentős mennyiségű műanyag-hulladék képződik. Az 1970-es években megjelent fröccsfúvási eljárás tette lehetővé a háromdimenziós termékek kialakítását, így terjedtek el a könnyű, átlátszó, ellenálló és nem törékeny PET palackok. Tekintettel a PET kb. 450 év alatti lebomlására, az újrafeldolgozás és újrahasznosítás fokozása egyre sürgetőbb feladat.

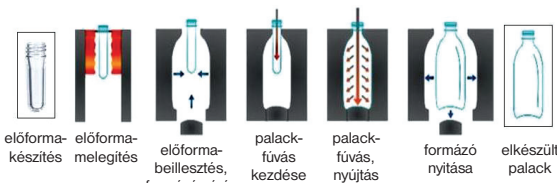
A lineáris poliészter előállításához évente 104 millió hordó (1 hordó kb. 159 liter) kőolajat használnak, a gyártott poliészter kb. 60%-ából textilipari szálanyag készül, mintegy 30%-ából lesz PET palack (a többi egyéb műanyag tárgy). Az összes szálltermelés kb. 60–65%-a mesterséges szál, ennek a fajtának kb. 70%-át a poliészter teszi ki. Az újonnan előállított poliészter gyártásához jelentős mennyiségű, 125 MJ/kg energiát használnak fel, az újrahasznosított változat energiaigénye csak 66 MJ/kg. A szén-dioxid-kibocsátás az alapvegyületekből történő előállításnál 9,52 CO<sub>2</sub>/kg, a másodlagos felhasználásánál 5,19 CO<sub>2</sub>/kg terheléssel jár. Minden olyan újrahasznosító eljárás összeegyeztethető a fenntartható fejlődéssel, amelynek során új alapanyagok, polimerek állíthatók elő. Ugyanígy az újrafeldolgozási lehetőségek is csökkentik a környezetterhelést.

Az anyagelemzések, degradációs modellezések szerint a PET kb. 450 év alatt bomlik le. Az új állapotú polietilén-tereftalát rendkívül ellenálló, nincs hatással az élő szervezetekre. Viszont a termelő PET hulladékkezelés nélkül, a környezetben való felhalmozódása és nagy mennyisége következtében ártalmassá válik. Hazánkban évente 1,4–1,6 milliárd db PET palackhulladék keletkezik (a poliészter textilhulladékok szelektív gyűjtésének hiányában ennek mértéke bizonyára nem ismert), egyelőre közel 20%-át újrahasznosítják Magyarországon, további részét részben külföldre szállítják (1. ábra).

Az országban működő újrahasznosító üzemből az összegyűjtött és ismételt feldolgozásnak megfelelő műanyag palackokat a bezúzás után megtisztítják, majd fröccsöntéssel regnanulátumot készítenek. Ez a másodlagos granulátum a palackgyártás új alapanyagát váltja ki, amit nagyrészt külföldről szereznek be a magyar palack-előállítók. Az újrahasznosított alapanyagból az előforma és a palack már nálunk készül, így egyes ásványvizek, ill.



1. ábra. A PET jelenlegi újrahasznosítása nálunk



2. ábra. A PET palackok gyártási folyamata

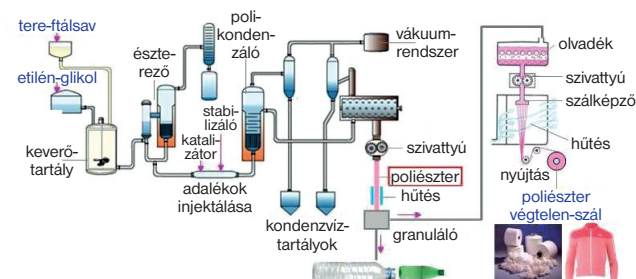
szénsavas üdítők egy része a forgalmazók által előállított, újrahasznosított palackokba kerül (2. ábra).

## Az új poliészter előállítása alapvegyületekből

A polietilén-tereftalát tereftálsavból, pontosabban dimetil-észteréből és dietilén-glikolból állítják elő polikondenzációval. A tereftálsavat főleg a kőolajparlatból származó p-xilolból nyerik oxidáció és észteresítés során. Az etilén-glikol etilénből (ami kőolajból vagy a földgázból krakkolással nyerhető) készül, etilén-oxidon vagy etilén-klórhidriden keresztül képződik. Az alapvegyületekből kétféle polikondenzációval alakul ki a polimer. Először a tereftálsav-dimetil-észtert katalizátor jelenlétében etilén-glikollal melegítik (etilén-glikolos diészter képződik). A szűrési tisztítás után, vákuumban 280 °C-on játszódik le a polikondenzációs polimerképző reakció, antimon-oxid (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katalizálásával. Az így előállított polietilén-tereftalát ömledéket lehűtik és granulálják. Az ebből az ömledékből előállított, nagyobb mole-



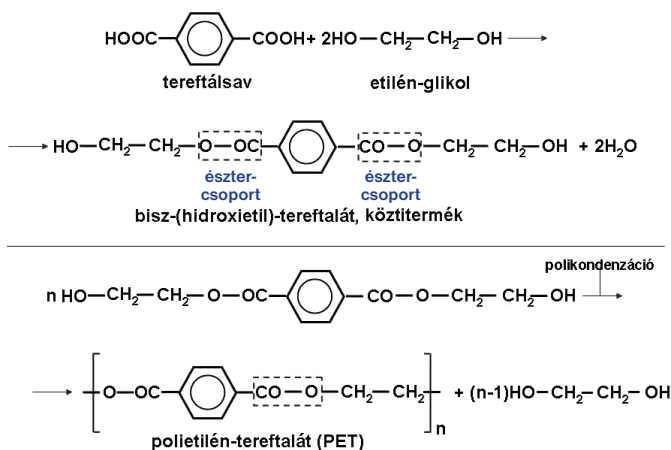
kulatömegű polietilén-tereftalát az ún. szilárd fázisú polimerizáció eredménye. A tiszta PET amorf polimer, de képes kristályosodni göcképzők, ill. hőkezelés hatására. A nagy molekulájú anyag 72 °C-ra melegítve a ridegből nagy rugalmasságú, kristá-



3. ábra. Az új előállítású poliészter képzése

lyos fázisú szemipoláris polimerré alakul. Ilyen állapotban a láncmolekulák nyújthatók, egymás mellé rendezhetők egy vagy két irányban. Az egyirányú orientáció alapja a textilipari szálanyag előállítása, a két irányban rendezett polimerből pedig pl. PET palack vagy film készülhet. A szálglyártáshoz a polimert megolvastják kb. 260 °C-on, és a szálfézéshez olvasztóárcsás berendezést használnak. A végtelen, de még vastagabb ágakból álló szálfolyamat végül 100–150%-ra nyújtják (3. ábra).

A közvetlen kőolajból (vagy részben földgázból) történő PET-előállítás jelentős szénhidrogén- és energiaigénnyel terheli az eleve túlterhelést mutató földi erőforrás-rendszert. Az energiagazdálkodással kapcsolatban kiemelendő, hogy az újrahasznosított polietilén-tereftalátban rejlő, ún. rezervált energiataralom hasznosítása is lényeges forrás. Egy kilogramm poliészterben annyi energia raktározódik, amely közel nyolc és fél liter átlagos oktánszámú benzín energiataralmával egyenértékű (4. ábra).



4. ábra. A PET típusú poliészter előállításának kémiája

A polietilén-tereftalát szerkezetű poliészter textilipari újrahasznosítása egyelőre nem terjedt el olyan mértékben, mint amit a megnövekedett hulladékmennyiség elvileg lehetővé tenné. A PET anyagú eszközök, tárgyak és textilipari termékek jelentős mennyiségben kínálnak újrafelhasználható alapanyagot. Meghatarozó bázist képeznek az ásványvizes és üdítőitalos palackok, melyekből – a jól szervezett szelektív hulladékgyűjtés ellenére – még nagyon sok kerül a szeméttelpekre, hulladékégetőkbe. Így komoly környezeti probléma és anyagi veszteség okozói a nem hasznosuló és nem biodegradálható palackok (továbbá a textilhulladékok).

### Az újrahasznosítás forrásai, lehetőségei

Az újrahasznosított polietilén-tereftalát alapanyagok többféle forrása ismert. A világon a legfőbb alapanyagbázist a szelektív palackgyűjtés, illetve a használt poliészter alapanyagú, hulladékká vált használt textilanyagok begyűjtése képezi. Utóbbit a fogyasztói forgalomból származó, újrafelhasználható PCR-PET-nek (Post Consumer Recycled PET) nevezik. A jelentős mennyiségű forrást képező, textiliparból származó poliészter a PIRPET (Post Industrial Recycled PET), amely a kelmeképző és kikészítő üzemekben keletkező hulladékvágatokból, valamint a konfekcionáló vállalkozásoknál képződő szabászati hulladékból származik. Az összegyűjtött PET-hulladékból (palack, textil) mechanikus és kémiai eljárással képezhető újrahasznosuló anyag. A mechanikus módszer egyszerű, miután az aprított nyers PET-ből hőkezelés után készítenek újrahasználatos műanyagot. Ezzel az energiakímélő eljárással (csak az aprítási és hevítési művelet igényel energiát) viszont nem állíthatók elő minden irányú felhasználásra alkalmas homogén szálanyagok (főleg az idegen és szennyezőanyagok előfordulása miatt). A kémiai alapú újrahasznosító eljárások közül kiemelendő az ún. PETRETEC-eljárás. Ennek során a hulladék polietilén-tereftalátot tereftálsav-dimetil-észterrel (DMT – dimetiltereftalát, a tereftálsav és a metanol észtere) és etilén-glikol monomerekké alakítják. A PET-ből lebontással tereftálsav-dimetil-észter alakul. Az etilén-glikol izolálása nehezebb, de megoldható feladat.

### Mechanikai újrahasznosítás

Az aprítás során különböző méretű, alakzatú és vastagságú részek keletkeznek. A palack falrészéből 0,5 mm-nél vékonyabb, lemez jellegű darabkák képződnek, ezek 65–70%-ot tesznek ki. A talp- és nyakrészéből általában 1 mm-nél vastagabb, tömörebb részcsekék nyerhetők, arányuk 30–35%-os. Ugyanakkor számolni kell az átmenetet képező részecskék elfordulásával is. Amennyiben az újrahasznosítási folyamatba a különböző hulladékrészek vegyesen kerülnek be, úgy a visszanyert anyagot ingadozó minőség jellemzi. Az optimális minőség érdekében szükséges olyan ipari méretekben megbízható osztályozási technika biztosítása, amely a vastagság és alakzat szerinti elkülönítést lehetővé teszi. A szétválasztás hatékonysága a részecskék mozgásától függ, amit az áramlásnál fellépő, a hulladékaprítékra ható ellenállások befolyásolnak. Főleg a lemez jellegű részecskék áthaladása kritikus az osztályozótérben, eltérő helyzetük és különböző légellenállásuk miatt. Ennek következtében az azonos jellemzőkkel rendelkező részecskék is eltérően süllyedhetnek, szemben a vastagabb és tömörebb hulladékrészek mozgásával.

Az elválasztási módszerek közül a pneumatikus fluidizáció, illetve az ún. cikcakk-szeparátor került előtérbe. A tapasztalatok alapján utóbbival érik el a részecskék éles váltású besorolását, különös tekintettel az átmeneti darabkák viselkedésére. Ezek a fluidizációs eljárás során a lemezszerű csoportba kerültek, a cikcakk-szeparátorban történő szétválasztásnál a tömörebb részecskéknek megfelelő frakcióban válnak ki, ami a feldolgozás szempontjából kedvezőbb.

A felaprított szilárd hulladék olvasztását főleg az egy irányba forgó kétcsigás extruderekben végzik, az olvadáskor előforduló légnemű anyagok (gázok és gőzök) maradéktalan eltávolítása többlépcsős folyamat eredménye (így a szárítás is elkerülhető). A polimerolvadék szűrésénél lényeges az állandó nyomás fenntartása, csak így oldható meg a hatékony tisztítás. Egyidejűleg több



válogatás, tisztítás

bálázás

aprítás darálással

regranulátum-képzés

regranulátum

előforma-készítés palackkészítéshez

5. ábra. PET palackok újrafeldolgozása Karcagon

szűrőegység működik, ezekben a szűrőelemek rozsdamentes acélhuzalból készült szitaszövetek optimális aktív felülettel. Az adott üzemszámotánában a szennyeződéssel telített polimeroldék visszaáramoltatható – miközben a többi egység végzi a hatékony szűrést –, majd a tiszta szűrővel rendelkező csatorna ismét munkába áll.

Az ún. primer újrafeldolgozásnál a tisztított és felaprított PET-hulladékot részben hozzákeverik az alapvegyületből készített polimerhez. A szekunder hasznosításnál a kellően előkészített anyagból extruderen képeznek újrafelhasználható műanyagot, ami granulálás után alkalmas feldolgozásra (5. ábra). Ugyanakkor az így feldolgozott polietilén-tereftalát minősége romlik, molekulatömege valamelyest csökken (a polimert felépítő láncmolekulák részleges szakadása miatt).

## Kémiai újrahasznosítás

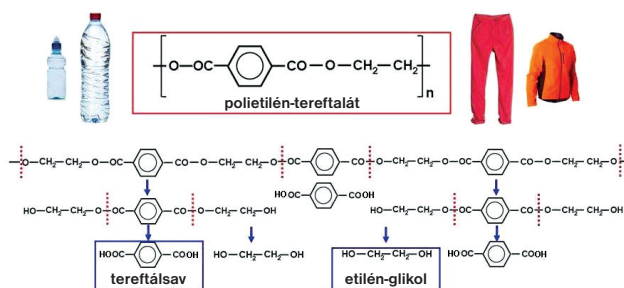
A terciér feldolgozásnak is nevezett módszernél a PET-et felépítő láncmolekulák kisebb egységekké, akár monomerekké bomlanak le, szolvólízis (az oldószer végzi a lebontást), vagy pirolízis (a műanyag levegőtől elzárt hevítése) útján.

A PET-hulladék újrafeldolgozhatóságát nagyban befolyásolja annak szennyezettsége, a szennyezőanyagok kémiai hovatartozása, bomlása. Például a polivinil-acetátból ecetsav, a polivinilkloridból sósav szabadul fel, a savas vegyületek pedig a láncmolekulák részleges szakadását, a molekulatömeg csökkenését okozzák, szilárdságcsökkenést előidézve. Többek között a palackokon előforduló nyomtatott fóliák színezőanyaga is zavaró tényező, ezért is fontos a tökéletes válogatás és előkészítés.

A PET kémiai újrahasznosításának lényege a – már említett – szolvólízis, aminek során a polimerláncban levő észterkötéseket megbontják; ehhez különböző oldószerek (víz, sav, alkoholok, esetleg aminok) alkalmasak. A hidrolízises lebontás történhet semleges, savas, ill. lúgos közegben. Az ammonolízis (koncentrált ammóniával), a metanolízis (metanollal) szintén alkalmas a láncmolekulák leépítésére, monomerré bontására. A glikolízissel végzett degradáció esetében különböző glikolokat (etilén-glikol, dietilén-glikol, propilén-glikol, dipropilén-glikol) használnak, a lebontás katalitikus, oldószeres, szuperkritikus (az etilén-glikol szuperkritikus hőmérséklete és nyomása felett) és mikrohullámú (a sugárzás biztosítja a fűtési energiát) körülmények között végezhető.

A nem teljes lebontásig végzett glikolízissel ún. poliészter-poliolok képződnek, ezek többek között a poliuretán nyeresre, műgyanták, ill. textilgyártók előállítására használhatók. A szálgyártásnál keletkező rossz minőségű termékek, poliészterhulladékok nem használhatók fel újra a szálképzési folyamatban, ezekből is poliészter-poliolokat készítenek. A megfelelő minőségű hulladék-

anyagból célirányosan kialakított depolimerizációs reakcióval a teljes lebontás megvalósítható, a kialakított alapvegyületekből lehet szintetizálni a polietilén-tereftalátot (6. ábra). (A PET depolimerizációja a kémiai újrahasznosítás során)



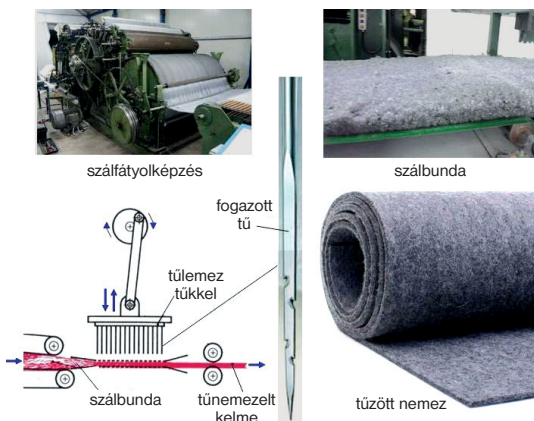
6. ábra. A PET depolimerizációja a kémiai újrahasznosítás során

## A textilipari újrahasznosítás helyzete

A poliészterhulladékok (szál- és kelmegyártási maradványok, ruhaipari szabászati belső hulladékok; életciklus végét követően összegyűjtött ruházati és egyéb textiltermékek) aránylag egyszerűbb hasznosítására nyílik lehetőség a nemszőtt kelmék (törlőkendők, szűrőkelmék, geotextíliák, töltőanyagok, egyszer használatos egészségügyi textilák stb.) gyártásánál. Ezek egyik típusa többretegű szálfátyolból felépülő szálbundából készül. A lapszerű textilanyagú hulladékot ún. farkasoló tépőgépen szálakra bontják szét, majd a fonodákban használatos kártológépeken közel párhuzamos helyzetű szálakból álló fátylat képeznek. Ezeket több rétegben keresztezve egymásra helyezik, így alakul ki a szálbunda. Megoldást jelenthet az is, hogy az önálló elemi szálakat légáramlat segítségével továbbítják egy szállítószalagra vagy egy perforált szívódob felületére; a leválasztott szálréteg alkotja a bunda alapanyagot.

A készülő textilfelületen belüli szálak között kötőanyaggal vagy hőkezeléssel (olvasztásterű lágýítással) érik el a szilárdítást a vegyi módszer esetén. A mechanikus szilárdítás a szálak közötti súrlódás fokozásával történik. Például a tűnemezelés során nagyszámú speciális kialakítású fogozott (szakállas) tűt szúrnak keresztül a szálrétegen, amelyek a visszahúzásnál szálakat/pásmákat húznak magukkal, vastagság irányban tömörítve a szálréteget. A mechanikus szilárdítás másik módszere a vízsugaras kuszálás. Ennek során vékony, nagy nyomású vízsugarakat bocsátanak a textilrétegre, így a szálak vastagság irányban kuszálódva tömörítik, szilárdítják a nemszőtt-kelmét (7. ábra). Mechanikus szilárdítású nemszőtt-kelme képzés)

A kémiailag újrahasznosított polietilén-tereftalát mechanikai tulajdonságai egyrészt kedvezőbbek, a szálát felépítő anyag át-



7. ábra. Mechanikus szilárdítású nemszött kelme képzése

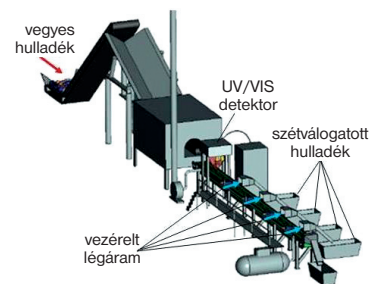
lagos molekulatömege nagyobb, fokozottabb a szívósság (mint a dinamikai igénybevételekkel szembeni ellenállás), ugyanakkor alacsonyabb a rugalmassági modulus (az a fajlagos húzóerő, amely szükséges lenne a szál hosszának megkétszerezéséhez).

A kémiailag újrahasznosított PET szálak esetében néhány tényező azonban még gátolja az új előállítású szálakkal való egyenértékűséget:

- A szálak alapszíne az újrahasznosított változatnál enyhén krém elszíneződésű, így fehér és élénk színezetű termékek gyártása nehézkes.
- A szálak színezésénél eltérések fordulnak elő, az újrahasznosított alapanyag nehezebben színezhető, több színezék, víz és energia szükséges adott színezet eléréséhez.
- A másodlagos feldolgozású poliészterszál nem jelent korlátlan felhasználhatóságot, finom textíliák előállítását még nem teszi lehetővé. Ezért pl. polártermékek, egyen- és munkaruha-alapanyagok, speciális hálós bélések céljára alkalmazzák. Gyakori az alapvegyületekből kiinduló PET szálak gyártása során, a hulladékból kémiai újrahasznosítással visszanyert monomerek bekeverése. Az egyes műszaki textíliákhoz (pl. hálók, kisebb igényű kompoziterősítő vázanyagok stb.) is felhasználható az újrahasznosított PET-ből készült szálanyag.

### A műanyag hulladékok szétválasztása

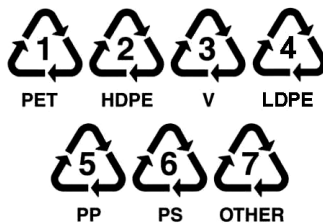
A sikeres újrahasznosítás előtt általában gondot okoz, hogy a hulladékban többféle műanyag van jelen. A külső képi elven alapuló kézi válogatással például alak és szín szerint – esetleg azonosító jelzések figyelésével – azonosíthatók az egyes anyagfajták (pl. PET palack), textiltermékeknel a szalagcímken feltüntetett nyersanyag-összetétel alapján. Ismertek automatizált azonosító eljárások is. A hulladék aprítása utáni szitálás során az elválasztásra módot ad a sűrűség szerinti osztályozódás a levegőáramban. Komplex spektrofotometriás elosztási technológiák is rendelkezésre állnak [UV/VIS (ultraibolya-látható tartományú spekt-



8. ábra. Automata műanyag hulladék-osztályozó rendszer

roszkópia), NIR (közeli infravörös spektroszkópia), lézer stb., 8. ábra].

A különböző hulladékanyagok, csomagolóeszközök újrahasznosíthatóságát több módon jelölik a világon. A leggyakoribb, Európában egységesen használt a három egymásra mutató stilizált nyíl jellegű embléma, számmal a közepén, és/vagy betűkkel alatta. Ezt a jelölési rendszert nem terjesztették ki minden anyagtipusra, pl. a szálerezésű kompozitokra sincs jelzés (9. ábra).



- 1 - PET vagy PETE – polietilén-tereftalát
- 2 - HDPE – nagy sűrűségű polietilén
- 3 - PVC – polivinil-klorid
- 4 - LDPE – kis sűrűségű polietilén
- 5 - PP – polipropilén
- 6 - PS – polisztirol
- 7 - vagy 0 - egyéb újrahasznosítható anyag

9. ábra. Néhány újrahasznosítható anyag jelölése

### A közvetlen pusztító műanyag hulladék

2018 februárjában vetette partra a víz egy fiatal, nagy ámbráscet tetemét Spanyolország déli partvidékén. A kutatók kiderítették, mi végzett a hatalmas állattal. A boncolás során a szakértők csaknem 29 kg műanyag hulladékot szedtek ki az elpusztult cet gyomrából és beleiből (10. ábra). A 10 méter hosszú állatból kioperált szemét között voltak műanyag zacskók, kötél- és üveg-



hasúri fertőzés miatt elpusztult fiatal ámbráscet teteme

29 kg műanyag volt a cet gyomrában és beleiben

10. ábra. Példa a pusztító műanyag hulladékra

darabok, valamint flakonok. Az állat tápcsatornájában maradt idegen anyagok okozták a végzetes hasúri fertőzést.

Befejezésül mutatunk egyet a számos biztató törekvés közül a tengerbe került műanyag hulladékok kezelésére. Yvan Bourgnon 2016 szeptemberében hozta létre a The Sea Cleaners nevű szervezetet a tengeri műanyag hulladék begyűjtésére, feldolgozására. Az innovatív – mintegy üzemmódban is működő – vízi jármű, a Manta nevű quadrimarán a tervek szerint 70 méter hosszú, 49 méter széles és 61 méter magas lesz. A hajó hibrid hajtóműrendszere szél- és napenergiára, valamint a Dyna-Rigg nevű vitorlarendszerre (a forgó oszlopok modern szögletes vitorlafelülete zárt szélfogórendszert képez) épül. Naponta csaknem tíz tonna műanyag szemét begyűjtésére és feldolgozására lesz képes, ami egy nagyjából 25 napos misszió esetén 250 tonna hulladék begyűjtést és feldolgozást jelent.

### IRODALOM

- [1] Máthé Csabáné: PET palackok újrahasznosítása, Műanyagipari szemle (Műanyagok és a környezet) (2007) 1.
- [2] Bugyi Orsolya: Polietilén-tereftalát kémiai újrahasznosítása, és az új, értéknovelt termékek jellemzése, BME Fizikai Kémia és Anyagtudományok Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, Budapest, 2005.