



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Epoxi gyanta félfolyamatos üzemű, szelektív hidrotermális bontása

TDK dolgozat

Szerző: Képes Bence

Vegyésszmérnök BSc, 3. évfolyam

Témavezető: Dr. Székely Edit

Egyetemi tanár, BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Konzulens: Kántor Petra

Doktoráns, BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

Lezárva: 2024. december 22.

Tartalmi összefoglaló

Az epoxi gyantákat jó mechanikai és kémiai tulajdonságaik miatt egyre szélesebb körben használják bevonatokhoz, kompozitok mátrixaként, építkezéseken, elektronikai-, és elektromos szigetelés céljából, valamint ragasztókban. Fontos előnyük, hogy a legkülönbözőbb adalékanyagokkal széles tartományban adalékolhatóak valamint kiemelten jól használhatóak kompozitokban, és így a tulajdonságaik finomhangolhatóak. A probléma az epoxi gyantákkal és kompozitjaikkal, hogy az életciklusuk végére érve a hulladékfeldolgozás a komplex összetétel miatt nem egyszerű. A kémiai újrahasznosítás célja a kompozit korlátozott mértékű lebontása, amellyel csökkenthető az ipar nyersanyagigénye. A szolvólízis is egy kémiai újrahasznosítási módszer, ezen belül epoxi gyanták esetében az irodalomban elterjedten használt szakaszos rendszerben a glikolízis, alkoholízis és hidrolízis (hidrotermális bontás), illetve ezek kombinációja. A hidrotermális bontás előnye, hogy csak vizet használ oldószernek és reagensnek is. Magas hőmérsékleten és nyomáson a bontásnak kedvező irányban változnak a víz fizikai-kémiai tulajdonságai, melyek adalékanyagokkal tovább fokozhatóak. Bármilyen adalékanyagot is alkalmazunk, általános tapasztalat, hogy az erősítő szálak nagyobb mértékű szakítószilárdság csökkenést szenvednek el, mint tiszta víz esetén. A munkámban egy elterjedt összetételű, biszfenol-A alapú, epoxi gyanta teljes konverziójú, félfolyamatos üzemű hidrotermális bontását valósítottam meg. Termékként 7 komponensű termék keletkezett, amelyek közül az egyik az epoxi készítés adalékanyaga volt. Ez egy felettebb szelektív termékprofilnak mondható az eddig leírt szakaszos módszerekhez képest. Box-Behnken-kísérletterv segítségével vizsgáltam a nyomás, hőmérséklet és az átlagos tartózkodási idő hatását a bontások végpontjára és a termék koncentrácioprofiljára. Szignifikáns hatása a hőmérsékletnek és az átlagos tartózkodási időnek van, vagyis a vizsgált tartományban (20 – 25 MPa) a nyomáshatás elhanyagolható. A gyanta bontása 330 °C-on már megvalósítható, azonban ekkor még sok idő kell a teljes konverzió eléréséhez, ehhez képest 360 °C-on pár perc alatt elbontható a gyanta. A víz átlagos tartózkodási ideje, a 2 – 4 perces tartományban, inkább a termékösszetételt befolyásolta, mégpedig minél nagyobb volt, annál nagyobb mértékű volt a bontás, vagyis nőtt a kisebb vegyületek mennyisége. Mivel az epoxi gyantákat ritkán alkalmazzák önmagukban, így megvizsgáltam egy nagy jelentőségű kompozit (leszerelt szélérőmű lapát) bontását is a kidolgozott módszerrel. A bontás során a visszamaradt szilárd maradék egy fehér, szálás, laza szerkezetű szálhalom volt, mely az eredeti kompozit tömegének 65 %-át teszi ki. Ez a tömegcsökkenés korábbi, üvegszáltisztítással foglalkozó munkánk alapján megfelel egy átlagos üvegszállal társított kompozit rendszer polimer tartalmának.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	2
1. Bevezetés.....	4
2. Az epoxi gyantákról	6
2.1. Történet és alkalmazás	6
2.2. Az alapgyanták.....	9
2.2.1. BPA alapú gyanták	9
2.2.2. Novolak alapú gyanták.....	11
2.2.3. Egyéb alapgyanták	11
2.3. Keresztkötők	12
2.3.1. Nitrogéntartalmú keresztkötők	12
2.3.2. Oxigéntartalmú keresztkötők	14
2.3.3. Formaldehid gyanták (feno-, és aminoplasztok)	14
2.3.4. Epoxi homopolimerizációt iniciáló Lewis – savak.....	15
2.4. Adalékanyagok	15
2.4.1. Hígítók	15
2.4.2. Töltőanyagok.....	16
2.4.3. Lágýítók	16
2.5. Egészségi kockázatok	17
3. Hulladékfeldolgozás.....	19
3.1. Jogi hájtóerő: Az Európai Unió irányelvei, cselekvési direktívái	20
3.2. A hulladékkezelés fizikai módszerei.....	21
3.3. A hulladékkezelés kémiai és termikus módszerei	22
3.3.1. Égetés	22
3.3.2. Pirolízis	23
3.3.3. Szolvólízis.....	24
3.3.3.1. A hidrotermális bontás.....	25
4. Az alkalmazott anyagok és bontási-, illetve analitikai módszerek.....	30
4.1. A felhasznált anyagok	30
4.2. A bontáshoz használt berendezés és a bontási kísérletek lépései.....	31

4.2.1.	Előkísérletek.....	31
4.2.2.	A kísérlettervben foglalt mérések menete	32
4.3.	A termékek vizsgálatának módszerei.....	34
4.3.1.	A folyadéktermék vizsgálata	34
4.3.2.	Az üvegszálak tisztaságának vizsgálata	35
5.	Az epoxi gyanta hidrotermális bontása	36
5.1.	Előkísérletek	36
5.2.	A folyadékfázis összetétele	38
5.3.	Nyomás, hőmérséklet és átlagos tartózkodási idő hatása – kísérlettervezés.....	38
5.3.1.	A nyomás hatása a koncentrációprofilra.....	42
5.3.2.	A hőmérséklet hatása a koncentrációprofilra.....	43
5.3.3.	A víz átlagos tartózkodási idejének hatása a koncentrációprofilra	44
6.	A bontási módszer alkalmazása epoxi gyanta kompozitra.....	45
6.1.	Előkísérletek	45
6.2.	Az üvegszálak felületének vizsgálata	48
7.	Összegzés	51
	Köszönetnyilvánítás	53
	Hivatkozások	54
	Függelék.....	61
F1.	A benzil-alkohol nélküli gyanta bontása	61
F2.	Víz térfogatáramok számítása.....	62
F3.	Koncentrációk meghatározása belső standard módszerrel – lineáris válaszfaktor számolás.....	63
F4.	Szitaanalízis	64
	Függelék hivatkozások.....	66

1. Bevezetés

Az epoxi gyanták az igen széles körben alkalmazott műszaki műanyagok közé tartoznak. A leginkább kompozitokban előforduló polimer alkalmazható keresztkötő nélkül adalékanyagként, mint lágyítószer, vagy a keresztkötőkkel térhálósítva egy felettebb ellenálló és hosszúéletű műanyagot kapunk. Alkalmazásának széles körét indokolja, hogy a legkülönbözőbb összetétel kombinációktól függően találkozhatunk olyan epoxi gyantákkal, melyek kis viszkozitású folyadékok, vagy akár felettebb kemény szilárd anyagok. [1]

2024-ben a világ becsült epoxi gyártása évi 4,37 millió tonna, míg 2029-re további növekedést, 5,91 millió tonnát becsülnék. [2] Az epoxi gyantákhoz hasonló, ellenálló, hosszú életű polimerek egyik nagy hátránya, hogy elérve életciklusuk végét, az újrahasznosításuk felettebb bonyolult. A polimer hőre keményedő, így melegítésre nem lágyul és ellenállóságát még az is fokozza, hogy legtöbbször kompozitok formájában alkalmazzák. A komplex összetétel miatt, az égetésen kívül, kevés megoldás, lehetőség van a hulladékok biztonságos, környezetkímélő ártalmatlanítására is, nemhogy az értékes anyagok visszanyerésére és az ipari termelésben való felhasználásra.

Az leselejtezett polimer alapú termékeket a körforgásos gazdaság megvalósítása érdekében nem hulladéknak, hanem alapanyagnak kell tekinteni. A műanyagok újrahasznosítási lehetőségei közül a fizikai módszerek a legkönnyebben megvalósíthatóak (pl. hőre lágyuló műanyagok esetén az ismételt extrúzió), azonban az újrafeldolgozások számával a polimer és így a belőle készült termék minősége folyamatosan romlik. Hőre keményedő polimerek, mint az epoxi gyanták esetén a fizikai (mechanikai) újrahasznosítási módszerek nem elterjedtek, kompozitok esetén nem is perspektivikusak. A kémiai módszerek jobban támogatják a körforgásos gazdaság elvét, a szükséges nyersanyag felhasználás csökkentésével vagy éppen új, magas hozzáadott értékű termékek előállításával.

A semleges hidrotermális bontás magas hőmérsékletű (250-330 °C) és nagynyomású, folyadék halmazállapotú vízzel végzett gyors hidrolízis, amely egyéb reagenseket, katalizátorokat nem igényel. A szükséges hőmérséklet katalizátorok, jellemzően bázisok vagy savak alkalmazásával csökkenthető, amely a primer energiaigényt csökkenti, azonban környezetvédelmi (pl. életciklus energia) és korróziós szempontból ezen katalizátorok számos aggllyt felvetnek.

Kutatómunkám során egy amin keresztkötővel térhálósított diglicidil-éter alapú epoxi gyanta félfolyamatos üzemű, teljes konverziójú hidrotermális bontását valósítottam meg, a szakaszos bontáshoz képest szelektív termékprofillal. Vizsgáltam továbbá a hőmérséklet, nyomás és a víz

átlagos tartózkodási idő hatását a termékek koncentrácioprofiljára, valamint a bontás végpontjára. A kidolgozott bontási módszer alkalmazhatóságát ellenőriztem egy nagy volumenben előforduló üvegszállal erősített kompoziton, mégpedig egy leszerelt szélerőmű lapáton.

Számos szélturbina található Európa területén, akár szárazföldön, akár nyílt vízen, és az első generációs lapátok lassan az életciklusuk (20-25 év) végére érnek. Egy teljes szélerőmű tömegének 85 – 90%-ának az újrahasznosítása megoldott, azonban a lapátok, kompozittartalmuk miatt, egy komplexebb problémát jelentenek. A lapátokban jellemzően a tömeg kb. 5%-át különböző fémek alkotják, melyek a csatlakozásért és villámelhárításért felelnek és melyek általában, elválasztás után közel 100%-ban újrahasználhatóak. [3] Nagyjából 9%-át alkotják a ragasztásért, bevonatokért és kitöltésért felelős poliuretán és egyéb anyagok (pl. balsafa, poli(etilén-tereftalát), poli(vinil-klorid)), illetve 86%-át a szálerősített kompozit teszi ki. A kompozit legtöbbször egy üvegszállal erősített epoxi gyanta mátrixú rendszer, melynek átlagosan 65 tömeg%-át teszi a szálerősítés és 35 tömeg%-át az epoxi mátrix, ennek általános oka, hogy 65% felett a szálerősítést már nehezen tudja teljesen átjárni a mátrixanyag ezért üres helyek maradnak, melyek gyengítik a kompozitot. [4] Összesen tehát a teljes szélerőmű lapát tömegének nagyjából 56%-a az üvegszál, 30%-a az epoxi gyanta. [5]

A 2020-2025 időszak során 15000 turbina lapát leszerelése várható, ami kb. 66000 tonna hőre keményedő kompozithulladékot jelent. [3] Ezen polimereknek még mindig elterjedt hulladékkezelési módszere, sajnálatos módon, a deponálás vagy az égetés. Ezek a módszerek a mátrixanyagokban lévő kötetlen, mérgező vegyületek kioldódása, a nagy káros anyag kibocsájtás, illetve a nagymértékű nem-éghető anyagtartalom miatt a környezetre és az emberiségre nézve is károsak és veszélyt jelentenek. Ennek a veszélynek a moderálása, valamint a körforgásos gazdaság legnagyobb mértékű alkalmazása végett, valamennyit a legjobb mértékben újra kell hasznosítani. Ehhez nyújthat környezetbarát, hatékony és a megfelelő hőintegráció alkalmazásával kontrolálható energiaigénynek köszönhetően, költséghatékony megoldást a hidrotermális bontás. Az epoxi tartalomhoz hozzászámolva a tömeg 9%-t alkotó anyagok erre alkalmas elemeit is, ez azt jelenti, hogy a lapát nagyjából 35 tömeg%-ának lebontása célozható kémiai módszerekkel a szálak tisztítása során.

2. Az epoxi gyantákról

Az Ullmann Vegyipari Enciklopédiája [1] úgy definiálja az epoxi gyantákat, mint az „*olyan polimerek osztálya, melyek több, mint egy epoxi, epoxid, oxirán vagy etoxilin csoportként ismert háromtagú gyűrűt tartalmaz*”. Ez alapján szigorúan véve csak az alapláncot alkotó monomerek és oligomerek nevezhetők epoxi gyantának, még bármiféle térhálósítás vagy lánc hosszabbítás nélkül. A gyakorlatban azonban számos esetben a már térhálósított, nagy molekulatömegű műanyagokat, kompozitokat is, melyek gyártása valamilyen oxirán gyűrűvel végzett reakcióval kezdődött epoxi gyantáknak nevezik, annak ellenére, hogy ezek már alig, vagy egyáltalán nem tartalmaznak epoxi csoportot (lásd térhálósító reakciók).

Jelen munkában a megkülönböztethetőség és az egyszerűség érdekében a térhálósított polimereket epoxi gyantának, a nem térhálósított polimereket alapgyantának, míg az alapgyanták esetében jelen lévő reakcióképes csoportot epoxi csoportnak nevezem.

2.1. Történet és alkalmazás

A már említett, epoxi csoportok előállítását általában Nikolai Prilezhaev orosz szerves kémikusról elnevezett reakcióhoz kötik, aki 1909-ben, ezt olefinek persavakkal történő direkt oxidációjával hajtotta végre. [6] A csoporttal végzett első szabadalmaztatott szintézisek és reakciók 1934-re Paul Schlack német vegyész munkásságára vezethetők vissza. Schlack nagy molekulatömegű és magas nitrogéntartalmú aminokat állított elő a legkülönbözőbb alapgyantákból és aminokból. [7] Ezek a reakciók teremtették meg a lehetőséget az amin keresztkötők elterjedt alkalmazásának.

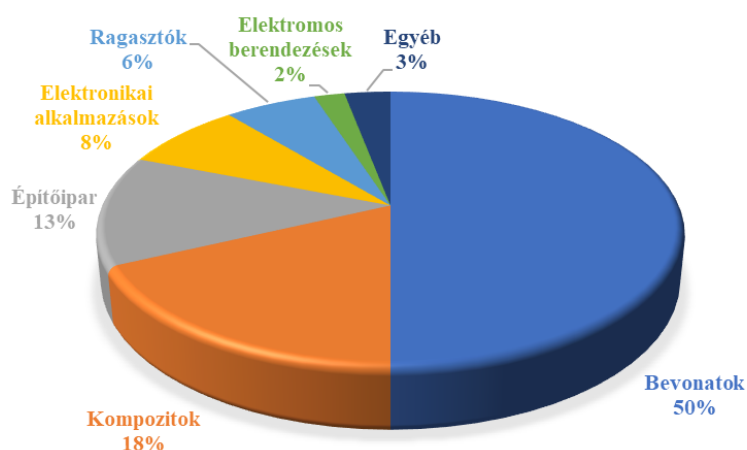
Az epoxi gyanták ipari forgalma elsőként 1936-ban egy francia (P. Castan) és amerikai (S. Greenlee) vegyész egyidejű, bár független felfedezése során lendült fel. Pierre Castan szabadalmaztatta az első hőre keményedő epoxi gyantát amikor az alacsony olvadáspontú BPA diglicidil-éter alapgyantát térhálósította ftálsav-anhidriddel. [8] Később a II. világháború után Sylvan Greenlee szabadalmában [9] különböző zsírsavakból az alapgyanták epoxi csoportjának segítségével szintetikus száradó olajok készítését írja le, melyek rendkívül jó védőbevonatként szolgáltak. Ebből eredően az epoxi gyanták első, és még ma is jelentős, nagymértékű felhasználása a védőbevonatok voltak.

A magasabb hőmérséklettűrés érdekében az 1960-as években megjelentek a piacon a többértékű (több epoxi csoportot tartalmazó) alapgyanták, illetve a Dow Chemicals kifejlesztett tűzálló epoxi gyantákat, míg az 1970-es években kémiai hatásoknak rendkívül ellenálló epoxi

gyantákat fejlesztettek vegyszerek tárolására, tartályok, csövek és egyéb segédberendezések bevonására. [1]

Az 1980-as és 1990-es években az elektronikai ipar, és főleg a hordozható elektronikai cikkek nagymértékű fejlődését az epoxi gyanták is követték [10] és több szabadalom is született nagy tisztaságú, elektronikai szempontból jobb tulajdonságokat (jó hőállóság, nagy nedvállóság, alacsony iontartalom, vagyis elektromos szigetelés) mutató alapgyanták szintézisével, illetve kompozitok előállításával kapcsolatban. A XX. és XXI. században folytatódott az epoxi gyanták összetételének és gyártásának fejlesztése és optimalizálása különböző célokra, valamint egy hatalmas volumenű, viszonylag új hajtóerő jelent meg, amikor elkezdődött az epoxi gyanták és kompozitjaik alkalmazása az energia szektorban, pontosabban a szélturbinák gyártásában. [1] Továbbá az epoxi gyanták gyártását, illetve az életciklusuk végére érő polimerek kezelését érintő szigorodó szabályozások lendületet adtak az olyan kutatásoknak, melyek vagy bioalapú, vagy biodegradálható gyanták és keresztkötők keresésével, kifejlesztésével foglalkoznak. [11] Megemlítendő, hogy míg az epoxi gyantákat érintő kutatások folyamatosan jelen vannak, az ipari és kereskedelmi elterjedésüknek sokszor szab gátat a magas költség.

Az alapgyanták és az epoxi gyanták különböző formáit számos területen alkalmazzák, ezek főbb területeit szemlélteti az 1. ábra. Ide sorolandók a különböző bevonatok, ragasztók, dísz tárgyak, de az előszeretettel használt szálerősített kompozitok is.



1. ábra Az epoxi gyanták alkalmazása [11]

Az epoxi gyanták felét különböző bevonatokként alkalmazzák [11], a laborasztalok vegyszerálló bevonataitól kezdve a pár centiméter nagyságú dísz-, és emléktárgyakig. A bevonatok között nagy jelentőséggel bírnak a korrózióálló és öngyógyító bevonatok, melyek az

epoxi gyanták esetében különösen hatékonyak bizonyuló mikrokapszulák segítségével védik meg a bevont felületet sérülés esetén. [12, 13]

A második legnagyobb csoport a már előbb említett kompozitok, melyeket a könnyű előállítás, formálás és az összetétellel széleskörben módosítható tulajdonságok miatt többek között alkalmazza a járműipar, az energia-, de a sportszektor is. Az egyik legnagyobb előnye a szálerősített kompozitoknak a nagy mechanikai szilárdság-súly arány. [14] Az epoxi gyanták, hasonló szilárdságú fémekhez viszonyított, kis fajsúlyának köszönhetően növelhető például az üzemanyag-, és költséghatékonyság a megfelelő szerkezeti stabilitás megőrzésével. Ezt a legnagyobb mértékben, a járművek, rakéták és a szélerőmű lapátok gyártása során használják ki. Továbbá az epoxi mátrixok, a hasonló típusú mátrixokhoz (poliészter és fenol gyanták) képest sokkal jobb az adhéziós tulajdonságokkal rendelkeznek például egyéb szubsztrátokhoz (fémek stb.), illetve kisebb a térhálósítás során bekövetkező térfogatcsökkenés, ami a tervezés miatt lényeges szempont. [15]

A következő nagy alkalmazási terület az építőipar, ahol az epoxi gyanták jó betonhoz való kötődését is kihasználva padlózatokat is készítenek belőle. [15] Egy átlagos epoxi gyanta dielektromos állandója szobahőmérsékleten 3,47, míg a fajlagos felületi ellenállása több, mint $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$, ezen tulajdonságaiból adódóan az elektronikai és elektromos felhasználása is számottevő. [10] Mindamellet, hogy nagy elektromos ellenállással rendelkezik további előnye az epoxi gyanták elektronikai alkalmazásának, hogy különböző adalékanyagokkal növelhető a hővezetése és a hőállósága, amivel elkerülhetőek a túlhevülések és ezáltal hosszabb élettartamú, így fenntarthatóbb termék előállítása lehetséges.

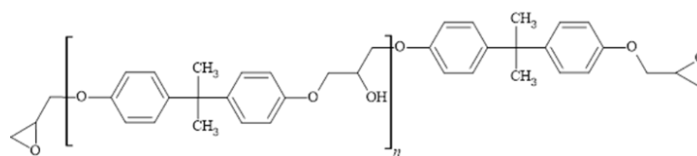
Az utolsó nagy alkalmazási csoport azok a különböző ragasztók, melyeknek szintén a jó adhéziós tulajdonságokat használják ki. A kiemelkedő tapadási tulajdonságok elsődleges oka a szabadon maradt, reaktív, terminális epoxi csoportok. Az epoxi alapú ragasztók, továbbá képesek két különböző szerkezeti anyagot megfelelő erősséggel összeragasztani, nagy, hosszantartó nyomás alkalmazása nélkül. [16]

Az epoxi gyanták tulajdonságainak módosításához, olyan lehetőségek állnak rendelkezésre, mint például az alapgyanta és a keresztkötő kémiai összetételének és hosszának módosítása, erősítőszálak alkalmazása és/vagy egyéb adalékanyagok hozzáadása. Az alábbiakban, a teljesség igénye nélkül, néhány fontosabb alapgyanta, térhálósító, illetve adalékanyag típust mutatok be, hiszen bomlási vagy bontási folyamatok esetén az alkotók (illetve

bontástermékeik) felszabadulása várható. Az egészségi kockázatokat részletesebben a 2.5. fejezetben foglaltam össze.

2.2. Az alapgyanták

Az epiklórhidrinből készült alapgyantákról általánosan elmondható, hogy az alapláncát olyan monomernek kell alkotnia, mely több, mint egy aktív hidrogént tartalmaz. Ezek általában, polifenolok, poliolok, diolok, aminofenolok, stb. [1] A leggyakrabban alkalmazott alapgyanta típusok a difenil-metán alapúak, mint például a biszfenol A (BPA) és epiklórhidrin reakciójából létrejött biszfenol A-diglicidil-éter (BADGE, lásd 2. ábra) vagy az *N,N,N',N'*-tetraglicidil-4,4'-diamino-difenilmetán. [17]



2. ábra Biszfenol A-diglicidil-éterének általános képlete

2.2.1. BPA alapú gyanták

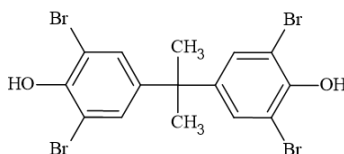
Egyszerűségüknek és viszonylag alacsony árúknak köszönhetően a legelterjedtebbek a BADGE alapgyantából készült epoxi gyanták, melyek az epoxi gyanták csoportjának kb. 75%-át teszik ki. [1, 18] A folyadék alapgyanta alapvetően minimális oligomer tartalommal ($n < 0,2$) és kb. 188 g gyanta/mol epoxi csoport epoxi ekvivalens tömeggel (EEW)¹ rendelkezik. Előállítása nagy epiklórhidrin:BPA arányú (10:1) keverékből történik nátronlúggal (NaOH 20 – 50% koncentrációjú vizes oldata). Mellékreakcióként oligomerek is keletkezhetnek. A monomer tartalom a nátronlúgos módszer esetében ($n = 0$) 85% magasságában van, azonban fázistranszfer katalizátor (pl. tercier amin) alkalmazásával ez több, mint 90%-ra növelhető. [1]

A folyékony BADGE kezelését nehezíti, hogy az igazából egy túlűtött folyadék (a tiszta anyag olvadáspontja 43 °C), ami azt jelenti, hogy előfordulhat spontán kristályosodás állás során. A kristályos gyanta azonban melegítéssel ismét folyadék állapotba hozható.

A szilárd BADGE alapgyanta már magasabb móltömeggel, tehát nagyobb polimerizációs fokkal rendelkezik ($n = 2 - 35$), mely szerint az ipar 10 osztályba sorolja őket. Elméletileg kettő, terminális epoxi csoporttal rendelkeznek, de ez a különböző mellékreakciók miatt ritkán igaz. Az előállításuk történhet a nátronlúgos BADGE előállításához analóg módon csak jóval kisebb epiklórhidrin:BPA aránnyal (kevesebb, mint 2:1) vagy BADGE alapgyanta láncának

¹ Az epoxi ekvivalens tömeg 1 mól epoxi csoporttal egyenértékű gyanta tömege.

hosszabbításával BPA és katalizátor jelenlétében. A keletkező szilárd alapgyanta epoxi ekvivalens tömege akár a 4000 g gyanta / mol epoxi csoportot is elérheti. A szilárd epoxi gyanták ipari előállítását általában folyamatos üzemű, reaktív extrúzióval hajtják végre. [1]



3. ábra TBBA szerkezeti képlete

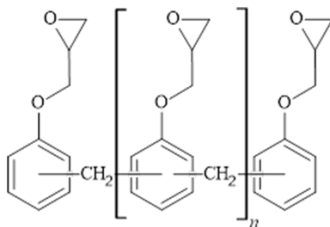
A halogénezett BADGE típusú gyanták közül a brómozott és a fluorozott vegyületek jelentősebbek. Az aromás gyűrűkön négyszeresen brómozott BPA –ból, vagyis a tetrabróm-biszfénol A (TBBA) –ból (3. ábra) és folyékony BADGE-ből készült epoxi gyanta a legfontosabb égésgátló epoxi gyanta az elektronikai iparban, mely megtalálható nyomtatott áramkörökben (20 tömeg% Br tartalom), de nagyobb molekulatömeg esetén akár egész gépházak alkotóelemeiként. Speciális égésgátlási követelmények esetén alkalmazhatják tisztán is a TBBA diglicidil-éterét, mely bróm tartalma 50 tömeg% magasságában van. Égésgátlás esetében mindenképpen érinteni kell a foszforral módosított epoxi és alapgyantákat. Ez általában az alapgyanta (legtöbbször itt is BPA) és a foszforsav, vagy valamilyen azzal analóg szerves foszfor vegyület reakciójával jön létre. Lehetséges azonban a térhálósító szerek módosítása is foszforral, mely során szinergikus hatás is megfigyelhető a nitrogén és a foszfor között. [19]

A fluor tartalmú epoxi gyanták használata a magas költségük miatt csak olyan esetben használt megoldás, ahol a speciális igények (például alacsony víz iránti affinitás, jó nedvesítő tulajdonság, ami segíti az adszorpciót üvegszálakon, vagy hosszú élettartam és nagy strapabíróság) ellensúlyozza a magas kiadásokat (például nagy hajótestek, vagy csövek felülete). [1]

A BPA alapú epoxi gyanták a legelterjedtebbek a mai napig, és az életciklusuk végére érő epoxi gyanta tartalmú termékek legnagyobb része is BPA tartalmú. Elterjedésük legfőbb oka, hogy rendkívül stabilak és csak mérsékelten veszélyesek, bár a vízi élővilágra nézve krónikus hatásaik lehetnek. Lerakásuk esetén lassú bomlás azonban elkerülhetetlen, amikor a gyártáshoz használt monomerek, így a BPA is felszabadulhatnak és hosszú idő alatt a környezetbe kerülhetnek. A BPA pedig veszélyességi besorolása alapján a vízi élővilágra nagyon veszélyes (aquatic acute 1) és hosszú távon is káros (aquatic chronic 2) miközben a nemzőképességre is

káros lehet (repr 1B). [20] Mindezek különösen indokolttá teszik, hogy lerakás helyett egyéb hulladékkezelési vagy lehetőleg újrahasznosítási megoldást használjanak.

2.2.2. Novolak alapú gyanták



4. ábra Fenol Novolak alapgyanta általános képlete

A Novolak család azon részét tekintjük, mely fenol (vagy valamilyen származéka) és formaldehid savkatalizált reakciójával jönnek létre. A Novolak epoxi gyanták általában sok epoxi csoportot tartalmaznak (lásd 4. ábra) ezáltal alkalmazási terület valamennyire módosul az egyszerű (elméletileg) bivalens epoxi gyantákhoz képest, hiszen jóval magasabb lesz például a hőállóságuk.

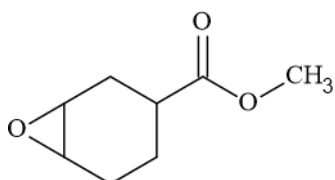
A legrövidebb ilyen Novolak az nem más, mint a biszfenol F. A biszfenol F-diglicidil-étere alacsonyabb viszkozitással (4 – 6 Pas), epoxi ekvivalens tömeggel (165 g gyanta / mol epoxi csoport) és polimerizációs fokkal ($n \approx 0,15$) rendelkezik. A magasabb ára, mellett jelentkeznek előnyei is. A BADGE gyantákhoz képest csökken a kristályosodás veszélye állás során, valamint az alacsony viszkozitásnak köszönhetően kiemelkedő szerepe van reaktív hígítóként. [1, 17, 21]

A fenol-, és krezolgyantákból készült Novolak epoxi értékűsége, a BADGE típusú gyantákkal ellentétben, növelhető a polimerizációs fokkal. A magas hőállóság, amiért például rakétákban is felhasználják, fokozható az optimális keresztkötő megválasztásával. A krezolgyanta alapú Novolak epoxi gyanták drágábbak a fenolgyantákhoz képest, de nagyobb stabilitásuknak, kisebb nedvfogó képességüknek és annak köszönhetően, hogy viszonylag könnyű őket minimális ionszennyezéssel előállítani, nagy volumenben használják a félvezető iparban.

2.2.3. Egyéb alapgyanták

Ide tartozik az *N,N,N',N'*-tetraglicidil-4,4'-diamino-difenilmetán, ami rendkívül jó adhéziót mutat szénszálakhoz és a 4,4'-diaminodifenilszulfon térhálósítóval annyira erős és ellenálló (termikusan és kémiaiilag is), hogy ez volt az első gyanta, ami megfelelt az űripar elvárásainak és azóta is ezt használják standardnak.

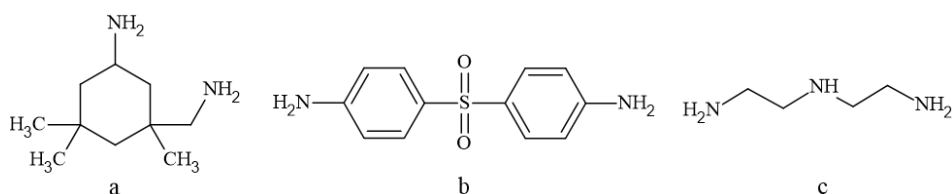
Cikloalifás alapgyantákat (például 5. ábra) az alacsony viszkozitás (<1 Pas), dielektromos állandó, jó időjárásállóság miatt az időjárás viszonyosságainak kitett elektromos berendezések szigetelésétől kezdve a járművekig számos helyen alkalmazzák. Általános keresztkötőkkel általában nem térhálósíthatók az epoxi csoport csökkent reaktivitása miatt, azonban magas hőmérsékleten savanhidriddel reagáltatva egy igen jó hőállósággal bíró epoxi gyantát kapunk. [1]



5. ábra 3,4-epoxi-ciklohexánkarbonsav metil-észtere

2.3. Keresztkötők

2.3.1. Nitrogéntartalmú keresztkötők



6. ábra Néhány fontosabb nitrogén-tartalmú keresztkötő (a: IPDA, b: DDS, c: DETA)

Az alifás aminok (például dietiléntriamin vagy DETA, lásd 6. ábra) a legelsőként alkalmazott térhálósító vegyületek közé tartoznak. Az alapgyanta epoxi csoportjaival addíciós reakcióba lépő vegyületekre általánosan igaz, hogy aktív hidrogént tartalmaznak, ez azt jelenti, hogy csak primer és szekunder aminok lehetnek reaktív keresztkötők, míg a tercier aminok csak katalizátorként az epoxi csoportok aktiválását tudják végrehajtani a homopolimerizáció elindításához. [1, 11, 21]

Az olyan Lewis – bázisok, mint a tercier-aminok, anionos polimerizációt képesek elindítani az epoxi gyűrűre történő addícióval. Az anionos iniciátorok közé tartoznak még például a piridin vagy imidazol származékok. A hosszú reakcióidő és a rossz végső hőállóság miatt ritkán alkalmazzák őket tisztán anionos homopolimerizáció elindításához, inkább valamilyen más keresztkötő mellé keverik, mint például anhidridek, ahol a keresztkötő aktív centrumát alakítják ki. Amennyiben mégis csak tisztán a homopolimerizáció a cél, úgy a 2-etil-4-metilimidazol felettébb hatásosnak bizonyult, ami alatt itt magas hőtorzulási hőmérsékletet és a többi anionos iniciátorhoz képest, kiemelkedően magas térhálósítás sebességet és fokot kell érteni. [1, 21]

Primer és szekunder aminok esetében a reakció úgy történik, hogy az epoxi csoport enyhén polarizált szélső szénatomjára a nitrogén nem kötő elektronpárjával nukleofil támadást indít. Aminok reakciója során általában ennek a lépésnek a sebessége határozza meg a térhálósítás gyorsaságát. Egyszerű, nyílt láncú alifás aminok esetében a leggyorsabb ez a lépés, sőt primer aminok esetében gyorsabb, mint a szekunder aminokkal végzett reakcióknál. [1, 11, 21, 22]

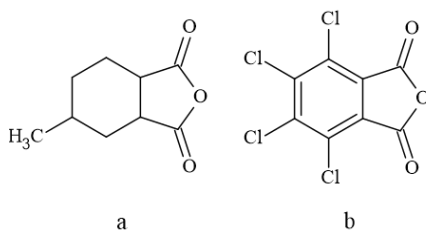
A nyílt láncú aminoknál enyhébb nukleofilnek számító ciklikus alifás aminok (például izoforon-diamin, vagy IPDA, lásd 6. ábra) kevésbé reaktívak, míg a leglassabban az aromás aminok reagálnak, a megváltozott elektronsűrűségnek köszönhetően. Az aminok előnye, hogy szobahőmérsékleten kvantitatívan, jól ismert sztöchiometriával reagálnak (egy aktív hidrogén egy epoxi csoporttal reagál). Nagyon nagy hátrányuk, azonban, hogy sok esetben higroszkóposak, illékonyak, kellemetlen szaguk van és irritatív anyagok. Továbbá az aminok heves reakcióját nagy reakcióhő felszabadulása is jellemzi, ezáltal a kontrollálatlan, sok aktív hidrogént tartalmazó reakcióknál hőbontás is felmerülhet. Természetes számos módosítási lehetőség van az aminok tenziójának, toxicitásának és a reakcióhő csökkentésére. Poliamidok kevésbé illékonyak és kevésbé exoterm a reakciójuk, azonban nagyobb viszkozitással és nem teljes konverziójú térhálósítással kell számolni. Azonban a részleges konverzió következtében megmaradt szabad epoxi és amin csoportok nagy mértékben megnöveli a gyanta adhéziós képességeit. [1, 11, 21]

Az aromás aminok előnye, hogy hosszú idejű magas hőmérsékletnek való kitettség esetén is megtartják jó mechanikai tulajdonságaikat, így előszeretettel alkalmazzák például az űriparban (lásd a 4,4'-diaminodifenilszulfon, vagy DDS [lásd 6. ábra] példáját a 2.2.3. fejezetben). Karcinogén tulajdonságuk és az aromás szerkezetből adódó UV-érzékenyséjük miatt azonban egyre inkább szorulnak ki a gyakorlatból és különböző ciklikus alifás aminok és anhidridek veszik át a helyüket. Az alifás ciklikus aminok, jobb hőállóságot mutatnak nyílt láncú analógjaikhoz képest, azonban kémiaiailag kevésbé inerteek, mint például az aromás gyűrűt tartalmazók. [1, 21]

A diciándiamid (DCD), vagy másnéven ciano-guanidín nagy előnye, hogy szobahőmérsékleten egy alapgyantában nem oldható szilárd anyag, ami egyfajta látens vagy késleltetett térhálósítást tesz lehetővé. Ennek lényege, hogy az alapgyanta és DCD keverék csak melegítés hatására kezd el reagálni és a melegítés hatására a reakció megáll, így a térhálósodás mértéke könnyen befolyásolható. [1]

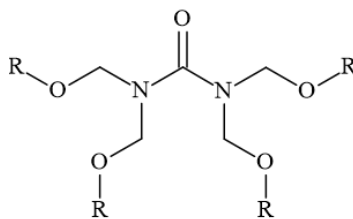
2.3.2. Oxigéntartalmú keresztkötők

Az aminokkal összemérhető volumenben alkalmazott savanhidrid keresztkötők számos előnnyel rendelkeznek, mint alacsony viszkozitás, jóval alacsonyabb exoterm reakcióhő (ez lehetővé teszi, hogy egyszerre nagytömegű gyantát lehessen térhálósítani) és a gyűrűfelnylásnak köszönhetően kicsi a térhálósítás során bekövetkező térfogatsökkenés. Hátránya, hogy a reakció anhidridekkel még magasabb hőmérsékleten is viszonylag lassú így szinte mindig valamilyen katalizátort alkalmaznak, mely lehet Lewis-sav, illetve Lewis-bázis is. Mivel a tapasztalatok alapján a térhálósításhoz, csupán 0,89 ekvivalens anhidrid szükséges, így feltételezhető, hogy számottevő mértékben megtörténik a szekunder hidroxil-csoport nukleofil, epoxi gyűrűre irányuló támadásával lejátszódó mellékreakció. Alacsony ára miatt a legelterjedtebben alkalmazott a ftálsav-anhidrid, illetve annak fejlesztett változatai (lásd 7. ábra), mint a hexahidro-4-metilftálsav-anhidrid (MeHHPA), vagy az égésgátló tetraklór-ftálsav-anhidrid (TCPA). [1, 11, 21, 23]



7. ábra Példák oxigéntartalmú keresztkötőkre (a: MeHHPA, b: TCPA)

2.3.3. Formaldehid gyanták (feno-, és aminoplasztok)



8. ábra Karbamid-formaldehid gyanta

Keresztkötőként használt fenoplasztok és aminoplasztok (melamin-formaldehid és karbamid-formaldehid, lásd 8. ábra) olyan Novolak gyanták, melyek hidroxil csoportjai általában alkilezve vannak, hogy ellenállóbbak legyenek lúgok ellen. Maga a térhálósítási reakció egy savkatalizált polikondenzáció, mely, az általában nagy móltömegű, epoxi gyanták szekunder hidroxid csoportján történik alkohol, esetleg víz kilépésével. Mivel ezesetben a térhálósításhoz magas hőmérséklet kell (150 – 200 °C), a kilépő alkoholok és víz a reakció során elhagyják a mátrixot. Az így előállított epoxi gyantákat szinte kizárólag filmbevonatként alkalmazzák fém étel, ital és egyéb tárolóedények belsejében. [1, 21]

2.3.4. *Epoxi homopolimerizációt iniciáló Lewis – savak*

Ezt a csoportot az irodalom kationos iniciátoroknak is nevezi, mivel a polimerizáció egy pozitív töltés folyamatos vándorlásával megy végig. [21] Legismertebb tagjai ennek a csoportnak, például az ón-, alumínium-, cink-, vagy bór-halogenidek és komplexeik. Az egyik legelterjedtebben alkalmazott a BF_3 – etil-amin komplex. Tiszta BF_3 gyakorlatilag nem alkalmazható, hiszen a gyanta egyből begélesedik, még a megfelelő homogenizálás előtt. Erős Brønsted savak is képesek protont átadni az epoxi csoportnak és ezzel polimerizációt elindítani, de az átlagos savak, mint például a sósav, savmaradék ionja túl erős nukleofil és még a térhálósítás előtt lezárja a láncot. Mindazonáltal, ha a savmaradék ion egy lágy nukleofil, mint például a trifluormetán-szulfonsavból származó triflát-anion, akkor a lánc propagációnak nincs akadálya. [1, 21]

2.4. Adalékanyagok

A megfelelő alapgyanta és keresztkötő megválasztása után, az epoxi gyanta előnyös tulajdonságait tovább fokozhatjuk, vagy moderálhatjuk a negatívakat különböző adalékanyagok segítségével. Természetesen az adalékok, legyen az szerves vagy szervetlen, tárháza is hatalmas, így a következőkben a legfontosabbak közül emelek ki néhányat.

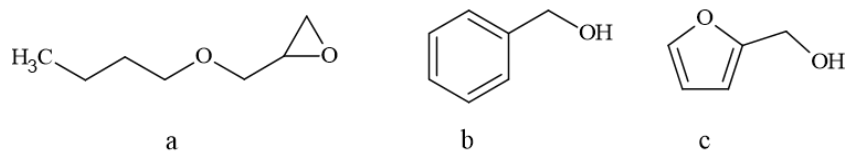
2.4.1. *Hígítók*

A nagy molekulatömegű alapgyanták általában igen nagy viszkozitással rendelkeznek, azonban ez mellett, hogy kezelési nehézségeket (keverés, szállítás stb.) okoz, kimutatták, hogy egy 12,4 Pas viszkozitással rendelkező BADGE térhálósítása lassabb és a foka 25%-kal rosszabb, mint a 0,8 Pas viszkozitású 11% lágyítószeret tartalmazó BADGE gyantáé. Így a viszkozitás csökkentése elengedhetetlen feladat, amely melegítéssel és/vagy hígítók alkalmazásával valósítható meg. [21]

A hígítóknak alapfeltétele, hogy alacsony viszkozitásúak legyenek, ami azt jelenti, hogy 25 °C-on 0,001 – 0,5 Pas tartományban kell lennie. A hígítók két kategóriába sorolandók: reaktív és nem reaktív hígítók. A reaktív hígítók általában valamilyen monofunkciós glicidil-éterek vagy alacsony viszkozitású diglicidil-, vagy triglicidil-éterek, mint például az *n*-butil-, a fenol-, és a krezol-glicidil-éter, vagy a biszfenol F-diglicidil-étere. A reaktív hígítóknál mindig mérlegelni kell, hogy a viszkozitáscsökkentéssel járó előnyök kompenzálják-e a végső epoxi gyantában keletkező mechanikai és egyéb gyengülést. [1, 21]

A nem reaktív hígítók tagjai között találhatjuk például a furfuril-alkoholt, a benzil-alkoholt vagy a dibutil-ftalátot is (lásd 9. ábra). A nem reaktív hígítók esetében a végső epoxi gyanta

tulajdonságainak hanyatlása mindig nagyobb mértékű, hiszen nem épülnek be (bár magas hőmérsékleten be tudnak) a gyanta szerkezetébe, így zárványokat képeznek, melyek csökkentik az oldószereknek történő ellenállást és ezáltal repedéseket okozhatnak. Másrésről a benzil-alkohol, még a térhálósítás sebességét is növeli, ami mellett 10 tömeg%-ig még a gyanta végső tulajdonságait sem befolyásolja jelentős mértékben, míg a dibutil-ftalát az adhéziós képességeket javíthatja. [1]



9. ábra Példák hígítókra (a: *n*-butil-glicidil-éter; b: benzil-alkohol, c: furfuril-alkohol)

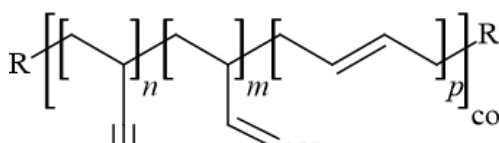
2.4.2. Töltőanyagok

A tulajdonságok finomhangolásában, illetve a költségek csökkentésében nagy szerepe van a töltőanyagoknak, melyek az agyagásványoktól kezdve a fém darabokig bármik lehetnek. Bizonyos epoxi gyanták akár 90 tömeg% töltőanyagot is tartalmazhatnak, de mivel a töltőanyagok növelik a viszkozitást így ez sokszor limitálja a mennyiségeket. [1, 21]

A jobb megformálhatóság érdekében faliszttel, agyaggal vagy fűrészporral növelhető az epoxi gyanta keménysége, de ugyanezekkel csökkenthető a hősokk hatása is. Fémporok javítják az epoxi gyanták hő-, és elektromos vezetőképességét, de akkor is alkalmazzák, amikor két fémeket ragasztanak vele össze, hogy csökkentsék az eltérő hőtágulási együtthatókból származó hőstresszt. Az alumínium-oxid és a szilika egyaránt segítik a hővezetést, csökkentik a hősokk káros hatásait és inertségükből fakadóan jó adalékanyagok a térhálósítás során esedékes térfogatcsökkenés enyhítésére. A kolloidális szilikát továbbá felhasználják még trixotróp ágensként, hogy egyszerűbb legyen például az áramkörök merítése, de kivétel után ne folyjon le róla a gyanta. Töltőanyagok között előfordulnak még égésgátló anyagok, mint például az aminoalkil-foszfátok vagy a halogénezett β -laktonok. [1, 21]

2.4.3. Lágyítók

Az epoxi gyanták általában sűrű keresztkötéseket tartalmaznak, így elég ridegek. Az ütés-, és kopásállóság javítása érdekében számos lágyítási módszer létezik. A lágyítók lehetnek olyanok,



10. ábra A poli(akrilonitril-butadién) kopolimer általános képlete

melyek oldódnak az epoxi gyantában és melyek nem oldódnak. Az oldható lágyítók hátránya, hogy nagymértékben csökkentik a hőállóságot, míg a nem oldódó elasztomerek (például poli(akrilonitril-butadién), lásd 10. ábra) esetében a lágyítás mértékét nagyban befolyásolja a cseppek mérete és eloszlása, ami a térhálósítás során alakul ki. [1]

2.5. Egészségi kockázatok

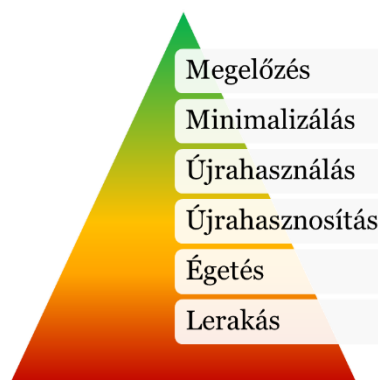
Habár az epoxi gyanták általában önmagukban inerte, és ártalmatlanok (hiszen élelmiszeripari felhasználásai is vannak) a készítésük során kiemelkedően nagy figyelmet kell fordítani a biztonságos munkavégzésre és a megfelelő munkavédelmi előírások betartására, mert alapanyagainak nagy része ártalmas. Mindezek mellett a gyantában maradt szabad, elreagálatlan alkotóelemek (például keresztkötők, BPA) kioldódhatnak, így fontos a folyamatos ellenőrzés és a szigorú szabályozás.

Az epiklórhidrin egy maró, tűz-, és robbanásveszélyes, állatok esetében bizonyítottan rákkeltő folyadék, melynek megengedett átlagos koncentrációja 0,5 ppm bőrön keresztül. [24] A BPA egészségügyi veszélyei a közelmúlt tudományos közéletében vitatott kérdés volt, és máig nem tisztázott minden szempont, mint például az elhízásra és a diabéteszre való hajlam fokozása. Az Egészségügyi Világszervezet (WHO) utolsó, 2011-es, jelentése [25] alapján a naponta 1 mg BPA / testtömeg kg az a határ, ami alatt semmilyen káros hatás nem figyelhető meg (az átlagemberek BPA expozíciója pár mikrogrammos [26] nagyságrendbe esik). Abban egyetértés van, hogy a BPA endokrin zavarokat okoz magzatok és újszülöttek esetén [27], így az Egyesült Államok Élelmiszer-, és Gyógyszerügyi Hivatala (USFDA) 2012-ben be is tiltotta a BPA használatát olyan műanyagokban, melyek csecsemőknek készült termékeket tárolnak (cumisüvegek, tápszer csomagolások stb.). A hivatalos szervek (WHO, USFDA stb.) abban is egyetértenek, hogy a jelenlegi expozíció jóval az egészségügyi limit alatt van, így még korai lenne a BPA alapú műanyagok (például polikarbonátok, epoxi gyanták) korlátozása, melyet többek között az USFDA által lebonyolított, 2014-es, széleskörű kutatásra alapoznak. [28] Ennek ellenére a kutatások folyamatosan zajlanak a BPA veszélyességét illetően, melyet az is segít, hogy 2017-ben az Európai Vegyianyag – ügynökség (ECHA), francia kezdeményezésre, feltette a BPA-t a különös aggodalomra okot adó anyagok listájára. Molina-López és mtsai. 2023-as összefoglaló cikkükben [27] arra irányítja a figyelmet, hogy a BPA jelenléte, mind a környezetben, mind az élelmiszertárolásban egy folyamatos expozíciót jelent nem csak emberek, de az állatok számára is, így javaslata szerint a további kutatások a BPA biológiai hatásait az Egy Egészség koncepció szerint érdemes végezni, melyek így egyszerre tudnának rávilágítani a környezetre, az állatvilágra és az emberekre gyakorolt káros hatásokra.

Mivel az adalékanyagok és keresztkötők esetén a különös veszélyt az illékony anyagok jelentik (például aminok), illetve számos köztük karcinogén, vagy egyéb toxikus tulajdonságokat mutató anyag (például aromás aminok, izocianátok, *n*-butil-dlicidil-éter), így az új epoxi gyanták tervezésénél és kutatásánál folyamatos szempont és irányelv, hogy lehetőleg biológiai forrásból származó nagy móltömegű (vagy egyéb módon lecsökkent tenziójú) alapanyagokból dolgozzanak (például zsírsavak, cukrok). [11, 29]

3. Hulladékfeldolgozás

A hulladékpiramis (lásd 11. ábra) szempontjából [30] megkülönböztethetjük a hulladékkezelés hat szintjét.



11. ábra A hulladékpiramis fő fokozatai

A hőre keményedő műanyagok, amilyen az epoxi gyanták túlnyomó többsége is, feldolgozását életciklusuk végének elérésekor számos szempont nehezíti. A legjobb megoldás a hulladék keletkezésének megelőzése, illetve minimalizálása, ami az epoxi gyanták szempontjából, a minél hosszabb élettartamú gyanták kifejlesztését és a káros összetevők csökkentését jelenti. A következő fokozat a hulladék újrahasználása, vagy költőien fogalmazva „újraélesztése”. Az epoxi gyanták általában speciális célra kifejlesztett polimerek, így újra használni csak nagyon ritkán és akkor is csak eltérő célokra lehet, ahol a polimerrel szemben támasztott követelmények kevésbé szigorúak.

Lentebb lépve a hulladékhierarchiában az újrahasznosítás világába érünk, ahol két irányba mozdulhatunk: a fizikai vagy a kémiai újrahasznosítás felé. Nehézséget jelent, hogy az epoxi gyanta alapú termékek aprítása a nagy mechanikai szilárdságnak köszönhetően nagy energiát és speciális berendezéseket igényel, valamint az esetleges komplex összetétel és kémiai ellenállóság miatt az égetés, de a kémiai újrahasznosítás is bonyolultabbá válik.

A fizikai és kémiai újrahasznosítási módszerek mindegyikének általános előnye és hátránya van, ezekre a későbbiekben kitérek. Általánosságban azonban a hőre keményedő műanyagok és kompozitjaik esetében gazdasági és környezetvédelmi szempontból a kémiai feldolgozás valamivel jobbnak tűnik. A hulladékok égetése (főleg az energiavisszanyerés nélküli) és hulladéklerakóba történő deponálása a legrosszabb opciók közé tartozik, mivel ezek rendkívüli környezeti károkat okoznak a károsanyag kibocsájtással, legyen az vegyi anyagok kioldódása a talajba, vagy mérgező, káros hatású gázok emittálása és nem csökkentik a vegyipari termelés fosszilis energiahordozó és alapanyag igényét. [30]

3.1. Jogi hajtóerő: Az Európai Unió irányelvei, cselekvési direktívái

2024. augusztus 18-án életbe lépett az Európai Unió (EU) Zöld Megállapodása [31], mely fő célként tűzte ki a károsanyag kibocsájtás (1990-es szinthez képest) 55 százalékkal történő csökkentését 2030-ra, illetve a teljes klímasemlegességet 2050-re, a klímaváltozás enyhítése érdekében. Ezen célok elérésének finanszírozására az uniós költségvetésből 600 milliárd euró áll rendelkezésre, mely jól hangsúlyozza a program fontosságát és prioritását. A Zöld Megállapodás egy alapkövének számít a körforgásos gazdaság [32], melynek részeként az Európai Bizottság egy új cselekvési tervet fogadott el 2020 márciusában.



12. ábra A körforgásos gazdaság folyamatábrája²

A körforgásos gazdaság célja, hogy a lineáris gazdasággal ellentétben, ami azon elv alapján működik, hogy a kitermelt nyersanyagokból készült termékeket használjuk, majd használat után dobjuk el, a lehető legtöbb ipari ágazatban életképessé tegye, a nyersanyag felhasználás és hulladék kibocsájtás csökkentése érdekében, a 12. ábrán is látható ciklust. Természetes teljesen zárt, vagyis hulladékmentes körforgás elérése nem lehetséges, azonban a hulladékok kezelésének módszerei és az adott idő alatt keletkező mennyiségének csökkentésére irányuló projektek a környezet és a gazdaság legoptimálisabb szempontjai szerint folyamatosan fejleszthetők. A körforgásos gazdaság céljai között szerepel a termékek minőségének biztosítása már a gyártás során, ezzel normalizálva a fenntartható, hosszú életű termékeket, ugyanis az EU felmérései alapján a termékek környezetre gyakorolt hatása az esetek 80%-ban a tervezéskor dől el³. Emellett fontos szerepet játszik a legtöbb erőforrást felhasználó ágazatokra történő fókuszálás, ahol a körforgásos megoldások lehetősége és potenciálja a

² <https://www.europarl.europa.eu/topics/hu/article/20151201STO05603/korforgasos-gazdasag-mit-jelent-miert-fontos-es-mi-a-haszna> Letöltés ideje: 2024. 09. 29.

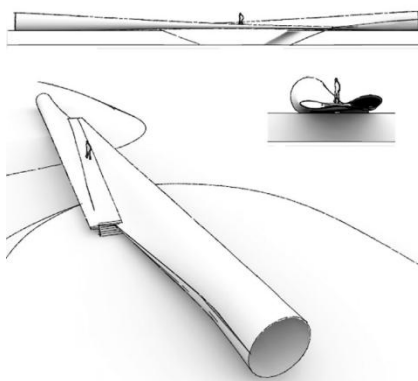
³ https://environment.ec.europa.eu/topics/circular-economy_en, Letöltés ideje: 2024. 10. 15.

legnagyobb. Ilyen például a műanyagipar is. Az EU-ban évente 32 millió műanyag hulladék⁴ keletkezik, és fontos kiemelni, hogy amellett, hogy az unió támogatja az újrahasznosításukat, kifejezetten korlátozza a hulladéklerakást. Mindezt az unió különböző jogi korlátozásokkal, szabályozásokkal, standardok állításával, illetve az anyagi-, és humán erőforrások megfelelő csoportosításával tudja elérni.

3.2. A hulladékkezelés fizikai módszerei

Fizikai módszerek alatt, itt azok a hulladékkezelési megoldások értendők, melyek során nem történik kémiai reakció, ilyen az újrahasználás, a fizikai újrahasznosítás és a deponálás. A lerakóba történő elhelyezés egyik igen nagy veszélye a kompozit szerkezetében még előforduló, elreagálatlan, monomerek, oligomerek, de leginkább térhálósító anyagok jelentik, amik lassan kioldódhatnak a talajba. [11]

A legjobb megoldások között szerepel az újrafelhasználás eredeti, illetve más célra. Az ilyen komplex kompozitok eredeti célra történő felhasználása megfelelő biztonság mellett nem megoldható, azonban számos terv létezik, és készül ezen kompozitok másodrendű, teljesen eltérő célú felhasználására. J. P. Jensen és K. Skelton [33] a szélerőmű lapátok konkrét példáján keresztül mutatják be ennek a lehetőségeit. Egy megoldásként tervek készültek arra, hogy két lapátot egymás felé fordítva egy híd alkotható egy félsziget és egy sziget között (lásd 13. ábra), azonban itt még a pontos kivitelezés, a megfelelő ellenőrzések és engedélyek még további, megoldandó nehézségeket jelentenek.



13. ábra Hídkoncepció szélerőmű lapát szekunder felhasználására [33]

Mindazonáltal már megvalósultak olyan megoldások, melyek során szélerőmű lapátokat megfelelő méretre vágás után alkalmaztak játszóterek és egyéb utcabútorok kiépítésére. Mindezek mellett még lehetőség van a lapátokból egyedi, jó mechanikai tulajdonságú és

⁴ https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics_en, Letöltés ideje: 2024.10.15.

viszonylag könnyű bútorok gyártására is, valamint hibrid anyagok alkalmazására, például betont nagyobb darab szélerőmű lapát kompozitjával meg lehet erősíteni, így létrehozható 4 méter hosszú asztal is csupán 4 alátámasztással. [33]

Fizikai újrahasznosítás általánosabb módja, amikor a kompozitot aprítják, darálják, szükség esetén méret szerint szortírozzák. Bár a szélerőmű lapát aprítása, a szálerősítésnek köszönhetően, energia-, és eszközigényes feladat, de ezek költsége összemérhetőnek bizonyult az eredeti nyersanyagból készült berendezések költségigényeivel. [33]

Az ezután kapott (legtöbbször erősítő szálakat is tartalmazó) szál és por keveréket alkalmazzák töltőanyagként különböző betonokban a nyersanyagigény csökkentése céljából [30]. Megpróbálták aprított szélerőmű lapátokat bútorlapok erősítésére alkalmazni, azonban az így kapott fakompozit mechanikai tulajdonságai nem mutattak semminemű javulást [33], így sajnos ez a módszer viszonylag korlátozott. Lehetőség van még festékek adalékanyagaként is alkalmazni a finomra porított ($<50\text{ }\mu\text{m}$ szemcseméret) kompozitot, azonban még ebben az esetben is várat magára a megfelelő engedélyezés a különböző egészségügyi kockázatok miatt. [33] A fizikai módszerek, bár egyszerűek, a kompozitok előnyös mechanikai tulajdonságai nagy mértékben degradálódnak, így alacsony értékű termékeket eredményeznek, melyek nem mindig tudják fedezni a befektetett költségeket sem.

3.3. A hulladékkezelés kémiai és termikus módszerei

3.3.1. *Égetés*

A lerakásnál egy fokkal jobb, de az újrahasznosítás technikái között még mindig a legkevésbé preferált módszer az energiavisszanyerés égetéssel. Átlagosan a hőre keményedő műanyagok energiatartalma 30 MJ/kg , azonban ez fokozatosan csökken a különböző nem éghető és égésgátló adalékanyagokkal, amik a kompozitok térfogatának akár 50%-át is kitehetik. [30] Figyelembe véve, hogy az epoxi gyanták alkalmazásának gyakori indoka (lásd 2.1. fejezet) a tűzállóságuk, az égetés során nem meglepő módon műszaki nehézségekkel szembe kell nézni. Az epoxi gyanták égéséről elmondható, hogy még a begyulladás előtt csupán termikus bontás zajlik, majd a keletkező gázok és gyanta meggyullad. Miután a lánggal történő égés megszűnt, még további lassú égést tapasztalhatunk, ugyanis hő és égéstermék (főleg CO_2) keletkezése is mérhető még. Általánosságban a különböző epoxi gyanták égésre való hajlamainak összehasonlításához olyan ökölszabályok mondhatóak el mint, hogy az alifás gyanták jobban égnek az aromásoknál [34, 35] és a több oxigént tartalmazó (így például az anhidriddel térhálósított) gyanták jobban égnek társaiknál. Előnye az égetésnek csupán az egyszerűsége,

míg számos hátrányai között szerepel, a károsanyag kibocsájtás (főleg, ha égésgátolt epoxi gyantáról van szó), illetve, hogy termékként csak energiát állít elő és azt is rossz hatásfokkal.

A szélerőműlapátok egyik újrahasznosítási módja, kombinálja az égetés során felszabaduló hő hasznosítását és a visszamaradt szálak töltőanyagként történő felhasználását. Ez a cementgyártás. Mivel a kompozit magába foglalja a cement kiégetéséhez szükséges tüzelőanyagot is (mátrixanyag), így a CO₂ kibocsájtás valamivel csökkenthető a normál cementgyártáshoz képest. [36]

3.3.2. *Pirolízis*

A kompozitok kémiai újrahasznosításának egy növekvő népszerűségnek örvendő módja a pirolízis. A pirolízist általában inert atmoszférában történő melegítéssel (általában >400 °C) valósítják meg, mely során oxigén hiányában lehetőség van a mérgező gázok egy részének (például dioxinok) [37] elkerülésére. A pirolízis egy nem-szelektív bontási módszer, tehát monomerek nem, csak szénhidrogének (olajok és gázok) nyerhetők vissza belőle, azonban éppen emiatt viszonylag általánosan alkalmazható változatos polimerek esetén. Jellemzően minél magasabb a hőmérséklet annál több lesz a gáztermék, hiszen annál több kötés hasad. Az epoxi gyanták pirolíziséhez 360 – 470 °C hőmérsékletet szoktak alkalmazni, mely során a termékek BPA, fenolok és kisebb illékony vegyületek. [30] A pirolízis során általában problémát jelent az erősítő szálak és egyéb, kevésbé értékes töltőanyagok visszanyerése, mert nehéz ezeket nehéz elválasztani a szilárd bontástermékektől. [37] Másrésről, szénszálak esetén mikrohullámú melegítést alkalmazva tiszta szálak nyerhetők, melynek egyik oka feltehetően az, hogy a szénszálak képesek elnyelni a mikrohullámú sugárzást. [38] Mindazonáltal, a pirolízis egyik nagy hátránya a magas energiaigény és hogy csak kevés értékes terméket állít elő, hiszen nagyrészt a fűtő-, illetve üzemanyagként felhasználható nagyon vegyes összetételű termékeket eredményezi. Továbbá, ide tartozik, hogy az esetek többségében az erősítőszálakat sem képes teljes mértékben megtisztítani. További gondot jelenthet a szálak pirolízissel történő visszanyerésénél, hogy magasabb hőmérsékleteken (>450 °C) a SiO₂ rácsban kötött víz ki tud lépni, ezáltal megnövelve az üvegszál keménységét, ami ront a szakítószilárdságán. [39] A pirolízis végrehajtható katalitikusan is a hőmérséklet csökkentése érdekében, azonban ekkor figyelembe kell venni, hogy a katalizátor az a szilárd maradékban lesz-e, vagy a kapott pirolízis olaj/gáz elegyekben. Mahmoodi és mtsai. [19] például bórsavval katalizálták egy epoxi gyanta pirolízisét, aminek köszönhetőn 200 °C alatt véghez tudták azt vinni, és a bórtartalmú maradék jobb égésgátló adalékanyagnak bizonyult, mint egyes piacon lévő tiszta adalékanyagok, így

nem csak a kapott olajokat és gázokat tudta hasznosítani, hanem sikerült egy hozzáadott értékű terméket előállítani, ami pirolízis esetében ritka.

3.3.3. Szolvólízis

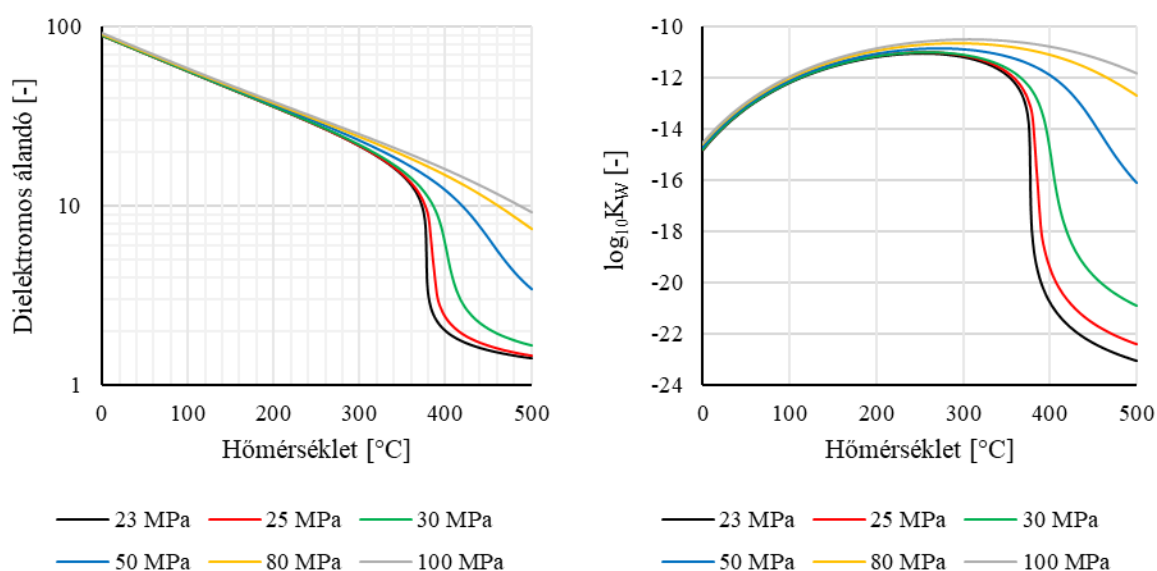
Polimerek szolvólízise alatt olyan szubsztitúciós, eliminációs és fragmentációs reakciókat értünk, amelyekben az oldószer, mint a nukleofil, támadó ágens hatására a polimerben egy vagy több (általában éter, észter, amin vagy amid) kötés hasad. [40] A szolvólízis lehetőséget ad szelektív kötéshasításra, így a monomerek visszanyerésére a megfelelő oldószer, paraméterek és szükség esetén segédanyag vagy katalizátor alkalmazásával. Ez azt is jelenti, hogy a szolvólízisek legtöbb esetében magas hozzáadott értékű termék keletkezik, mindamelllett, hogy a szálak tisztítása is könnyen megoldható. Epoxi gyanták esetében az alkalmazott módszerek általában a glikolízis [41], alkoholízis [42, 43], és a hidrolízis [14, 23, 44, 45]. Az etilén-glikollal, illetve vízzel alkotott elegyeivel végzett glikolízisek különböző poliolok elegyét eredményezi. K. El Gersifi és mtsai. [41] ezt a poliol elegyet poliuretán hab előállítására alkalmazták, azonban, mivel az epoxi glikolízise során előállított elegyben még túl nagy volt az etilén-glikol aránya, így előbb poli(etilén-tereftalát) glikolízisére használták fel az elegyet, mely megoldással egy sokkal kedvezőbb összetételű poliol elegyet kaptak, melyből jó tulajdonságú, kemény PUR habot tudtak készíteni. Ezzel szemben E. Yildirir és mtsai. [46] egy másfajta biszfenol A alapú gyanta glikolíziséből kapott széles termékprofilú elegyet szuperkritikus vízzel H_2 , CH_4 , CO_x és szénhidrogén gázeleggyé gázosították, mely során NaOH katalizátorral 60 mól%-os H_2 tartalmat is elértek.

Több irodalom is foglalkozik az epoxi gyanták, mind szakaszos, mind folyamatos üzemű alkoholízisével. [42, 43, 47] Az alkoholízist azért részesítik előnyben, mert enyhébb körülményeket igényel (általában $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) a szuperkritikus állapot elérése, mint víz esetében, illetve az alkoholok képesek szobahőmérsékleten is oldatban tartani a bomlástermékek nagy részét. I. Okajima és mtsai. [43] szuperkritikus metanollal bontottak egy szénszállal erősített, savanhidriddel térhálósított epoxi gyantát, mely során a metanol a biszfenol A diglicidil-éter alapláncot nem tudta felhasítani ($280\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on), hanem csak a keresztkötéseket alkotó észter-kötéseket tudta átészteresíteni. A bontást elvégezték szakaszos és félfolyamatos üzemmódban is, mely során azt tapasztalták, hogy a félfolyamatos rendszerben az erősítő szövet megtartotta eredeti alakját, míg a mátrix teljesen elbomlott. A kapott bomlástermékből és tiszta alapgyantából új epoxit készítettek ugyanazon térhálósító és egy promóter segítségével. Az így készült gyanta fekete elszíneződést mutatott, valamint erőssége lineárisan csökkent az alapgyantához kevert bomlástermék mennyiségének növekedésével. Ahhoz, hogy a gyanta az

eredeti erősség 80%-át megtartsa a bomlástermék arányát 20% alatt kellett tartani. G. Jiang és mtsai. [42] egy félfolyamatos rendszerben *n*-propanollal szénszállal erősített epoxi kompozitot bontottak, mely során nagyon jó tulajdonságú, tiszta szálakat kaptak, azonban nem fordítottak különösebb figyelmet a keletkezett folyadéktermékre.

3.3.3.1. A hidrotermális bontás

A szolvólízis egy hátrányát, a viszonylag nagy oldószer igényt enyhíti a szub-, és szuperkritikus hidrolízis, avagy hidrotermális bontás. A nagy nyomású és magas hőmérsékletű víznek a kompozit bontás szempontjából számos előnye jelentkezik. [37] H. Iwamura és mtsai. [48] szerves reakciókat vizsgáltak szub-, és szuperkritikus vízben, így ennek kapcsán közölték a víz a fizikai-kémiai tulajdonságainak hőmérséklet és nyomás függését is.



14. ábra A víz dielektromos állandójának [49] és ionszorzatának [50] hőmérséklet-, és nyomásfüggése

A víz kritikus hőmérséklete 374,15 °C, kritikus nyomása 22,15 MPa. A dielektromos állandója a hőmérséklet növelésével fokozatosan csökken (lásd 14. ábra), nagyjából 250 °C-ig, ahol egy alkoholokkal összemérhető értéket vesz fel, majd a kritikus ponthoz közeledve hirtelen leesik, egészen a benzol értékéig, ahonnan már csak minimális csökkenés tapasztalható. Ennek eredményeként az apoláris anyagok oldhatósága rendkívüli mértékben megnövekszik a kritikus tartományhoz közeledve, illetve azt meghaladva, azonban azzal is számolni kell, hogy a bontás utáni hűtés során nagymértékű, esetenként szilárd anyag kiválását eredményezi. [51]

Mindezek mellett a hőmérséklet növekedése kedvezni fog a víz endoterm, ionos disszociációjának, melynek köszönhetőnek a szobahőmérsékleten tapasztalható 10^{-7} mol/kg hidroxid-, és hidrogén-ionkoncentráció elér egy maximális $10^{-5,6}$ mol/kg értéket 200 °C-on. [48]

Azonban a dielektromos állandó nagymértékű csökkenése miatt ezután a disszociáció mértéke csökkenni kezd és 400 °C felett már kevesebb mint 10^{-11} mol/kg az ionok koncentrációja. [48]

Mindez arra utal, hogy szubkritikus tartományban az ionos reakciók fognak előtérbe kerülni, még hozzá a magas hőmérsékletnek köszönhetően jóval nagyobb sebességgel, mint alacsonyabb hőmérsékleten, így akár plusz sav-, vagy alkáli katalizátor hozzáadása nélkül is megvalósíthatóak. Szuperkritikus tartományban azonban az ionok jelentős csökkenése miatt a gyökös, termikusan kontrollált reakciók dominálnak. Mindazonáltal ezen feltételezések katalízis hatására változhatnak, hiszen Y. Liu és mtsai. [52] gyökös mechanizmust feltételeztek a kapott termékek szerkezetéből, az általuk elvégzett szubkritikus bontás során, melyben KOH és fenol együttes katalitikus hatását vizsgálták. Megemlítendő, hogy 250 °C felett már a nyomásnak is jelentős hatása van a fizikai-kémiai paraméterekre, azonban az alatt az érték alatt a nyomáshatás elhanyagolható.

Epoxi kompozitok bontása a töltőanyagok kinyerése érdekében

Y. N. Kim és mtsai. [14] szuperkritikus vízzel (405 °C, 28 MPa) bontottak egy szénszállal erősített, anhidrid keresztkötővel készült epoxi gyantát katalízis nélkül, szakaszos üzemmódban 80 cm³ víz / cm³ kompozit térfogataránnyal. Habár sikerült nekik 2 óra alatt tiszta, és az eredeti szénszállhoz nagyon hasonló tulajdonságú szénszálakat előállítani, a teljes mértékben lebontott mátrixból származó bontástermékeket nem közölték. Hasonló történt L. Yuyan és mtsai. [45] által végzett szubkritikus bontás során, amit egy, amin keresztkötővel készített epoxi gyantával végeztek. Ezen esetben 290 °C-on teljes bontást értek el 75 perc alatt, minimális negatív hatással az erősítő szénszálakra, azonban a folyadéktermék összetételével ők sem foglalkoztak.

H. U. Sokoli és mtsai. [53] egy amin térhálósítóval létrehozott üveg-, és szénszállal erősített epoxi kompozitot bontottak szubkritikus vízzel (280-300 °C, 30 MPa). A bontástermékeket ezen esetben sem közölték, hiszen az elsődleges cél a kétféle erősítő szál egymás melletti visszanyerése volt. A polimer mátrixot 280 °C-on 30 perc alatt sikerült 100%-ban lebontani. A szénszálak esetében nem volt kimutatható különbség az eredeti és a tisztított szálak tulajdonságai között, sőt a vizsgált tartományban a hőmérséklet növelése sem okozott mechanikai gyengülést. Az üvegszálak esetében szubkritikus vízzel nagy mértékű (~57%-os) szakítószilárdság csökkenés volt megfigyelhető 280 °C-on, míg 300 °C-on az üvegszálak olyan mértékű degradációt szenvedtek, hogy nem lehetett őket tesztelni. Az üvegszálak megfelelő visszanyerése érdekében végeztek bontási kísérleteket szuperkritikus acetonnal (>240 °C, >5,5

MPa) is. A mátrix gyanta acetonban szintén teljesen lebontható és az üvegszálak szakítószilárdsága csupán ~18%-ot csökkent a tiszta szálakhoz képest.

L. Henry és mtsai. [47] félfolyamatos rendszerben szubkritikus vízzel (375 °C, 25 MPa) bontottak egy *N,N,N',N'*-tetraglicidil-4,4'-diamino-difenilmetán alapú, amin típusú térhálósítóval és szénszál erősítővel készült kompozitot. 15 perc alatt érték el a teljes konverziót és a kapott szénszálak az eredetiektől minimális mértékben tértek el, illetve vizsgálták a mátrixból keletkező termékeket is. A méréseik alapján a bontás során kapott elegy 80%-át négy termék alkotta, amik az alaplánc, illetve a keresztkötő hidrolíziséből és oxidációjából keletkezhetek, hiszen oxo-, karboxil-, illetve amin származékokról van szó. Ez a termék összetétel a szakaszos reakciók [37, 51, 52, 54] esetén bemutatott termékprofilokhoz képest szelektívebbnek mondható és így a saját munkám szempontjából fontos tapasztalatokat bemutató publikáció.

Hőmérséklet hatása a bontás reakció idejére

Ahogy az a fizikai-kémiai paraméterek fentebb bemutatott és a reakciósebesség általánosan ismert hőmérsékletfüggéséből sejthető, a hőmérséklet meghatározó paraméter a hidrotermális bontás esetében. A bontáshoz szükséges idő valamennyi irodalomban csökkent a hőmérséklet emelésével, ám a különböző alapanyagok esetén jelentősen eltér. H. U. Sokoli és mtsai. [53] által végzett bontás teljes konverziójának eléréséhez például 280 °C-on 30 perc kellett, de 300 °C-on a felfűtési idő is elegendő volt (0 perc) a szakaszos reaktorban. G. Oliveux és mtsai. [51] állandó 1 óra reakció idő mellett, 300 °C-on a gyanta csupán 23%-át tudták lebontani, addig 350 °C-on 84%-ot is elértek. L. Yuyan és mtsai. [45] pedig szintén egy, amin térhálósítóval készült, epoxi kompozitot teljesen 290 °C-on 75 perc, míg 260 °C-on csak 105 perc alatt tudtak lebontani.

Katalizátorok a hidrotermikus bontási eljárásokban

Sok esetben hatékonyak bizonyultak az alkáli katalizátorok, ami legtöbbször KOH volt. [44, 52, 54, 55] J. S. dos Passos és mtsai. [54] összehasonlító tanulmányt készített a különböző típusú polimerek 350 °C-on történő hidrotermális bontásáról katalizátor nélkül és KOH katalízissel egyaránt. A polimereket két csoportra osztották, egyrészt azokra a heteroatomot tartalmazó polimerekre, melyek hidrolízisre alkalmasak, illetve azon poliolefinekre, melyekre nem jellemző az ilyen típusú reakció. Természetesen, egyértelműen látszott az eredményekből, hogy a poliolefin típusú műanyagokból csak minimális mennyiségű olajat tudtak létrehozni, mely inkább termikus krakkolódás során keletkezett, mintsem hidrolízis során. Azonban a

magasabb hőmérsékletű szupercritikus vízben történő lánchasításnak is van előnye a normál pirolízishez képest, hiszen így elkerülhető a kokszképződés. Ezzel szemben a heteroatomot tartalmazó polimerek (pl. polikarbonát, epoxi gyanták, poliamid) bontása jelentős mennyiségű olajos és vízdoldható terméket szolgáltatott, minimális szilárd maradékkal. Valamennyi esetben elmondható, hogy a KOH hozzáadása csökkentette a szilárd anyag tartalmát és növelte a vízdoldható termékek mennyiségét. Y. Shibasaki és mtsai. [44] vizsgálták Na_2CO_3 és NaCl hatását is, hogy el lehessen dönteni nem csak a sóhatás katalizálja-e a reakciókat, de az eredményekből egyértelműen kiderült, hogy a lúgos kémhatásnak van katalizáló hatása.

G. Oliveux és mtsai. [51] egy BADGE és 4,4'-diaminodifenil-szulfonnal készült epoxi gyanta bontását vizsgálták. Tiszta szubkritikus vízzel (350 °C), szakaszos reaktorban, 10 mg gyanta / ml víz aránnyal 1 óra alatt csupán 84%-os konverziót tudtak elérni, így több adalékanyag hatásával is foglalkoztak. Egyrészt környezetbarát, vízzel jól elegyedő szerves oldószereket (etanol, propanol stb.), de szén-dioxidot és fenolt is kipróbáltak. A szerves oldószerek esetén 350 °C alatt tömegnövekedést tapasztaltak, vagyis a kis molekulák reagáltak a polimerben maradt reaktív csoportokkal, melyből arra következtettek, hogy a szerves oldószerek nem katalizátorként, hanem segédreagensként és segédoldószerként voltak jelen, hogy a termékek laborkörülményeken is oldva maradjanak. A legjobb kihozataalt (93% konverzió) 80 térfogat% aceton hozzáadásával érték el, ami természetesen már nem hidrotermális bontásnak számít, hanem acetonnal végzett szolvólízisnek víz adalékkal. A szén-dioxid hozzáadására szintén megemelkedett a konverzió a tiszta vízhez képest, melynek magyarázatára a szén-dioxid alacsony kritikuspontját hozták fel. Eszerint a szén-dioxiddal dúsított szubkritikus víz közel a szupercritikus állapotnak megfelelő diffúzivitással és viszkozitással rendelkezik, anélkül, hogy túllépné a kritikus pontot. Ezesetben azonban figyelembe kell venni, a CO_2 pH csökkentő hatását, vagyis valószínűleg savas katalízis történik. Henry és mtsai. [47] szubkritikus víz és víz-etanol 50:50 arányú elegyét vizsgálták szénszálak kompozitok bontására. Azt találták, hogy a tisztított szénszál tulajdonságai valamivel kevésbé változnak a paraméterek függvényében a víz-etanol elegy esetében, de egyébként a fő különbség csak a termékek oldatban tartásában volt.

További lehetséges adalékanyag lehet a fenol, ami csak egy másik katalizátorral együtt fejt ki jelentős hatást, aminek oka, hogy a katalizáló hatást nem a fenol, hanem az elektronban gazdag anionja, a fenolát-ion fejt ki. [51, 52] Ide tartoznak még a különböző savak is. W. Dang és mtsai. [56] 4 M koncentrációjú salétomsavban bontottak egy savanhidriddel térhálósított biszfenol F alapú epoxi gyantát, melyben üvegszál erősítés volt. A bontást atmoszférikus

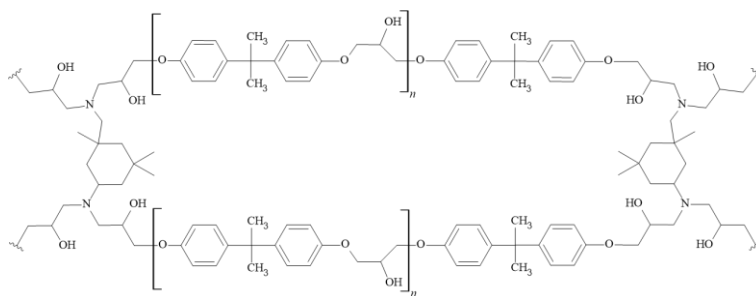
nyomáson, 80 °C-on végezték és így a teljes bontáshoz 400 óra kellett, mely biszfenol F monomerek és dimerek nitrált származékait eredményezte. Az így kapott monomereket semlegesítés és preparálást követően sikeresen alkalmazták egy új gyanta alkotásához, ami alacsony visszakevert monomer arány esetén (<30%) még jobb mechanikai tulajdonságokat is mutatott, mint az eredeti gyanta. Ennek oka, hogy az anhidriddel történő térhálósítást katalizálják a visszanyert monomerelegyen megtalálható Lewis-bázisként működő tercier aminok. Az alacsonyabb SiO₂ tartalmú üvegszálakra azonban nagyon káros volt a savas közeg, mert kioldotta belőle a különböző fém-oxidokat. Magas SiO₂ tartalmú üvegszálak esetén azonban az alacsony hőmérsékletnek köszönhetően nagyon jól alkalmazható módszer.

L. Yuyan és mtsai. [45] kénsav katalitikus hatását is vizsgálták. Egy szénszállal erősített és amin keresztkötővel készített epoxi gyantát sikerült 260 °C-on 90 perc alatt teljesen lebontaniuk 1 M koncentrációjú kénsavban, míg tiszta vízben csak 105 perc alatt sikerült, azonban a szakítószilárdság csökkenés vízben 3,2%, míg savban 4,1% volt. Más kutatások a H₂O₂ katalízisre is tettek kísérleteket, azonban ez nem bizonyult sikeresnek. [53, 55]

4. Az alkalmazott anyagok és bontási-, illetve analitikai módszerek

4.1. A felhasznált anyagok

A vizsgált epoxi gyanta egy IPOX ER 1010 (ipox chemicals Kft., Budapest, Magyarország) BADGE alapgyantából, és egy IPOX EH 2072 (ipox chemicals Kft., Budapest, Magyarország) 3-aminometil-3,5,5-trimetilciklohexil-amin (izoforon-diamin) keresztkötővel (benzil-alkohol adalékkal) készített epoxi gyanta volt. A térhálósítás 1:4 sztöchiometriai arányban történt 65-70 °C-on 24 órán keresztül. A sztöchiometriai arányt a BADGE 180-196 g gyanta/mol EEW és a keresztkötő 115 g/mol hidrogénekvivalens tömege (HEW)⁵ segítségével számoltuk. A gyantát a BME Műanyag és Gumiipari Laboratóriuma biztosította. A gyanta a bontás előtt néhány mm vastag forgácsra lett aprítva (lásd 15. ábra). Az epoxi gyanta bontás méréseinek kódja A betűvel kezdődik.



15. ábra A bontott epoxi gyanta és általános szerkezete

A vizsgált kompozitot, mely egy leszerelt szélérőmű lapát volt, egy fém és kompozithulladék újrahasznosítással foglalkozó cég, az ANMET Andrzej Adamcio (Przemysłowa 12, 67-300 Wiechlice, Lengyelország) szolgáltatta. Az aprított kompozitot egy Retsch gyártmányú AS 200 szitázó gép és szitasor (2500, 1250, 630, 400, 315, 160 μm) segítségével 10 perc alatt frakcionáltam. A méréseket a 400 μm szitán maradt frakcióból végeztem. A szélérőműlapát bontásának méréseit W kezdetű kódok jelölik.

A bontáshoz a BME KKFT tanszékén, desztillált víz ioncserélésével készült ultratiszta vizet alkalmaztam, mely vezetőképessége 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alatt volt.

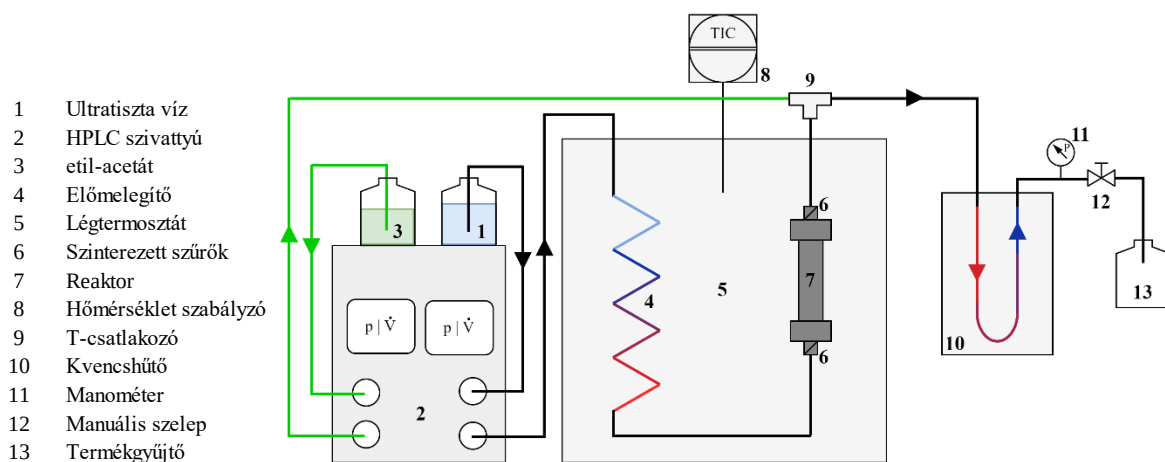
⁵ HEW: az a gyanta tömeg, ami 1 mol aktív hidrogénnek felel meg.

Az analitikai tisztaságú etil-acetátot (100,0%) és nátrium-hidroxidot (99,97%) a Molar Chemicals Kft.-től, a diklórmétánt (99,5%) a Merck KGaA.-tól, míg a nátrium-kloridot (99,5%) a Reanal Laborvegyszer Kft.-től vásároltuk. A standardként alkalmazott 2,3,5 -trimetil-fenol a PolyScience Corporation, Chemical Division, Analytical Standards, Kit No. 17BX készlet része, az izopropenil-fenol (97%) a BLDpharm-tól, a fenol (100%) a Sigma Aldrich-től, a biszfenol A (>99%) pedig a Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.-től származik.

4.2. A bontáshoz használt berendezés és a bontási kísérletek lépései

4.2.1. *Előkísérletek*

A bontásokat egy a kutatócsoport által épített félfolyamatos berendezésben végeztem saját reaktorral. A félfolyamatos jellegűt a szakaszos reaktor betöltése utáni folyamatos bontás adja. Az előkísérleteket a 16. ábrán bemutatott berendezésen végeztem.



16. ábra Az előkísérletek során alkalmazott berendezés

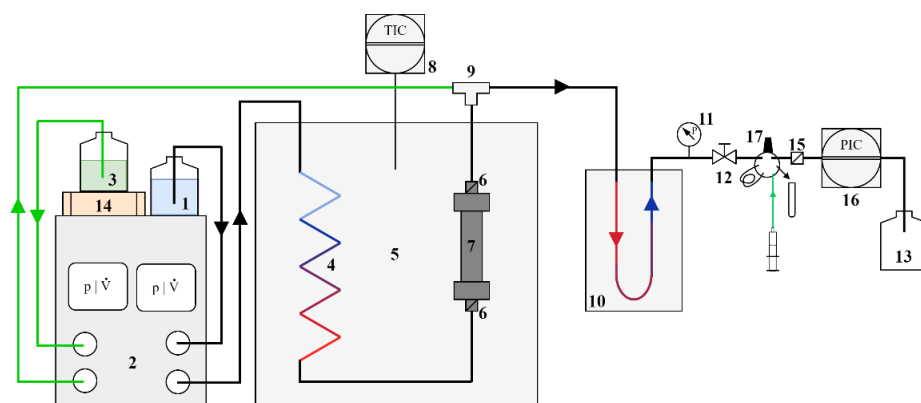
A mérés során az ultratiszta vizet (1) és az esetleges segédáramot (3) egy Jasco PU-4180 HPLC szivattyú (2) szállította, végig egy 6 méter hosszú előmelegítő szakaszon (4). A fűtést egy Carlo Erba gyártmányú HRGC 5160 Mega Series gázkromatográf légtermosztátja (5) biztosítja, melynek a szabályzása egy Omron e5cb típusú PID-szabályozóval (8) történik ± 1 °C ingadozással. Az előmelegítő szakasz után következik a reaktor (7), ami egy 1/2"-es Swagelok acélcső. A reaktor elejére és végére egy-egy 1/2" Swagelok csőhöz méretezett szinterezett fémszűrőt (6) szereltem. A légtermosztátból kilépve a vízáram találkozik a segédárammal egy T-elágazásban (9), ahol összekeverednek, majd együtt haladnak tovább a csapvízzel hűtött hűtőbe (10). Ezután következik egy Autoclave Engineers gyártmányú manuális túszelep (12), aminek segítségével a nyomás, melyet a szelep előtt lévő manométer (11) mutat, manuálisan

szabályozható. A kilépő folyadékterméket egy tiszta üvegedénybe (13) gyűjtöttem. A rendszer csővezetékei 1/8"-os acélcsovek.

Valamennyi mérésre igaz, hogy mindig azzal kezdtem, hogy a reaktor egyik felét teflonoztam, szűrővel lezártam, majd ismert tömegű epoxi gyantát (~0,5 g) belemértem. A másik végének teflonozása és szűrővel történő lezárása után a reaktorra szereltem a víz bemeneti ágát, majd vízzel légtelenítettem. A légtelenítés után a kilépő csőszakaszt is rászorultam a reaktorra, majd az egész csőhálózatot légtelenítettem. Ezután 25 MPa-on nyomáspróbát végeztem, majd miután meggyőződtem róla, hogy a rendszer egyik pontján sem szivárog, a nyomást lecsökkentettem 15 MPa alá. Bezártam a légtermosztátot, elindítottam a légkeverést, a hűtővizet, majd a melegítést. A melegítés során bekövetkező térfogatváltozások miatti nyomásnövekedést folyamatosan szabályoztam a manuális szeleppel, hogy 15 MPa körül maradjon. A fűtés célhőmérséklettől függetlenül valamennyi esetben kb. 18 percet vett igénybe. A kívánt hőmérséklet elérésekor kicseréltem a termékgyűjtő üvegedényt, majd elindítottam a vízáramot, ha volt segédáram azt mindig a vízzel együtt indítottam. A mérés végeztével lekapcsoltam a szivattyú(ka)t, elzártam a szelepet, majd a fűtés kikapcsolásával és a légtermosztát kinyitásával elkezdtem a rendszer hűtését. Arra folyamatosan figyeltem, hogy a rendszer a hűtés alatt végig nyomás alatt legyen, nehogy a rendszerben lévő víz elforrjon. A nyomást már csak akkor hagytam lecsökkeni, amikor a reaktorra pár csepp vizet cseppentve, az nem forrt el azonnal.

4.2.2. A kísérlettervben foglalt mérések menete

- 1 Ultratiszta víz
- 2 HPLC szivattyú
- 3 etil-acetát
- 4 Előmelegítő
- 5 Légtermosztát
- 6 Szinterezett szűrők
- 7 Reaktor
- 8 Hőmérséklet szabályzó
- 9 T-csatlakozó
- 10 Kvencshűtő
- 11 Manométer
- 12 Manuális szelep
- 13 Termékgyűjtő
- 14 Táramérleg
- 15 Szinterezett szűrő
- 16 Automata nyomásszabályzó
- 17 Váltószelep



17. ábra A kísérlettervben foglalt mérések berendezése

A mérések során a 17. ábrán bemutatott berendezést használtam. A különbség e között a berendezés és az előkísérletek során alkalmazott berendezés között, hogy bekötöttem a rendszerbe egy szilárd lerakódásokra érzékeny Jasco gyártmányú BP-4340 automata nyomásszabályzót (BPR) (16), mely elé beszereltem 0,5 mikronos szinterezett henger

fémszűrőt (15) is. A mérés során szállított vízzel telített EtOAc tömegének ellenőrzése érdekében egy Sartorius Laboratory gyártmányú táramérleget (14) használtam. A koncentrációprofilok felvételéhez meg kellett oldani, a 30 perc alatt keletkező, két fázisú elegy megfelelő gyakoriságú, pillanatszerű mintavételét úgy, hogy megfelelően kiértékelhető görbéket kapjunk (vagyis megfelelően rövid időközönként vegyünk mintát), de elég mennyiségű folyadék legyen, ahhoz, hogy a szerves fázisból GC mintát tudjunk készíteni. Mivel megfelelő mennyiségű mintát a rendszer végén nem lehet venni rövid időközönként, így végül a választás egy, in-line váltószelepre (17) esett. Ez lehetővé tette a nyomás alatti, pillanatszerű mintavételt, melynek mennyisége a hurok térfogatának változtatásával könnyen befolyásolható (bár nagyobb térfogatok esetén felső korlátot szab a különböző folyadékarámok térfogatáram értéke, ugyanis a hurok feltöltéséhez is idő kell). A méréseim során egy 1 ml térfogatú hurkot használtam, mely feltöltéséhez a legalacsonyabb térfogatáramok esetén is elég volt kb. 30 másodperc. A váltószelepnek két állása van. Az egyik állásban a hűtőből érkező folyadékarám az 1 ml térfogatú hurkon keresztül a BPR-ra megy, a másik állásban a hurok kiöblítésére van lehetőség. Az öblítést egy 20 ml térfogatú műanyag fecskendő segítségével végeztem melyet egy gumicső köt össze a váltószeleppel.

A mérés elején a reaktor egyik felét teflonoztam, szűrővel lezártam, majd ismert tömegű epoxi gyantát (~0,5 g) belemértem. A másik végének teflonozása és szűrővel történő lezárása után a reaktorra szereltem a víz bemeneti ágát, majd vízzel légtelenítettem. A segédáram ágát EtOAc-al légtelenítettem. A légtelenítés után a kilépő csőszakaszt is rászzereltem a reaktorra, majd a BPR nyitott állásánál vízzel az egész csőhálózatot légtelenítettem. Ezután következett a nyomáspróba 25 – 30 MPa-on a BPR zárt állásba kapcsolásával, valamint a szivattyú lekapcsolásával. Miután meggyőződtem róla, hogy a rendszer egyik pontján sem szivárog, a BPR-t automata szabályzásra kapcsoltam a kívánt nyomáson, bezártam a légtermosztátot, elindítottam a légkeverést, a hűtővizet, majd a melegítést. A melegítés során bekövetkező térfogatváltozások miatti nyomásnövekedést folyamatosan szabályozta a BPR. A melegítés alatt légtelenítettem a fecskendőt, illetve a váltószelep releváns részét EtOAc-al. A fűtés célhőmérséklettől függetlenül valamennyi esetben kb. 18 percet vett igénybe. A kívánt hőmérséklet elérésekor kicseréltem a termékgyűjtő üvegedényt, majd elindítottam a vízáramot és az EtOAc segédáramot a kívánt térfogatáramokon. Ez a pillanat számít a mérés kezdeti időpontjának. Innen számított 5 percenként a szelepet egy határozott mozdulattal átfordítottam, kiöblítettem 2 ml EtOAc-al egy letárazott kémcsőbe, majd hamar vissza is fordítottam az áramlásba, hogy legyen ideje a terméknek kitölteni a hurkot. Mivel a hűtővíz csupán 30 – 35

°C-ra tudta lehűteni az elegyet, így a fázisok elválása gyakran nagyon lassú volt, ezért tömegmérés után a megfelelő fázisszeeparáció a meggyorsítására a levett minták jeges fürdőben hűltek kb. egy percig majd a felső fázis lepipettázásával egyből GC minták készültek hígítatlanul, belső standard hozzáadásával. Mivel valamennyi mérést leállítottam 30 perc után, így a minták jelölése 1 – 6-ig tartó számozással történt.

A mérés végeztével kicseréltem a termékgyűjtő edényt, leállítottam a szivattyúkat, elzártam a BPR-t, majd a fűtés kikapcsolásával és a légtermosztát kinyitásával elkezdtem a rendszer hűtését. Arra folyamatosan figyeltem, hogy a rendszer a hűtés alatt végig nyomás alatt legyen, nehogy a rendszerben lévő víz elforrjon. A nyomást már csak akkor hagytam lecsökkeni, amikor a reaktorra pár csepp vizet cseppentve, az nem forrt el azonnal. A hűtés alatt a kapott termékelegyet a jobb fázisszeeparáció érdekében NaCl-al kisóztam (kb. 1,5 g), majd 15 percig parafilmmel lefedve fagyasztóba tettem.

A lehűlt, éles határfázisú elegyet rázótolcsérben szétválasztottam, majd a felső fázisból tömegmérést követően GC minta készült belső standarddal, míg az alsó fázist 3 x 15 ml EtOAc-al extraháltam. Lemértem az extraktum és a vizes fázis tömegét, majd az extraktumból is GC minta készült.

4.3. A termékek vizsgálatának módszerei

4.3.1. *A folyadéktermék vizsgálata*

1. táblázat Az alkalmazott gázkromatográfiás paraméterek

	GC paraméterek	GC-MS paraméterek
Vivőgáz	Hélium	Hélium
<i>Térfogatáram</i>	15 ml/perc	100,9 ml/min
<i>Nyomás</i>	130 kPa	26,2 kPa
Split arány	20,00	50,00
Oszlop	Zebron ZB-5 HT Inferno	Restek RTX-5
<i>Hossz</i>	30 m	30 m
<i>Belső átmérő</i>	0,25 mm	0,32 mm
<i>Filmvastagság</i>	0,10 µm	0,25 µm
Hőmérséklet program	40 °C 1 percig tart	40 °C 1 percig tart
	10 °C/perc sebességgel 70 °C-ig	
	20 °C/perc sebességgel 350 °C-ig	20 °C/perc sebességgel 290 °C-ig
	350 °C 5 percig tart	
Detektor	FID	MS (260 °C, 1,2 kV)

A kétfázisú folyadéktermék Etil-acetátos fázisának mennyiségi analízisét gázkromatográfiásan (GC) végeztem belső standard módszerrel. A belső standard 2,3,5-trimetil-fenol volt. A minták készítésekor és az összes mérés során mindennek a tömegét mértük, így a koncentráció egységek mg termék / g etil-acetát mértékegységben vannak. A gázkromatográfia paramétereit az 1. táblázat foglalja össze. Az Etil-acetátos és diklórmétános oldatok minőségi analízisét tömegspektrométerrel csatolt gázkromatográfiával (GC-MS) végezte el Dr. Balla József (Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék), melynek paramétereit szintén az 1. táblázatban találhatók.

4.3.2. Az üvegszálak tisztaságának vizsgálata

A kompozitvizsgálat esetén visszamaradt üvegszálak felületét pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével végeztük, amely egy JEOL JSM-5500LV készülék volt nagy vákuum üzemmódban. Az elemanalízist az elektronmikroszkóphoz csatlakozó energiadiszperzív röntgen-analizátorral végeztük Si(Li) detektorral (20 kV) 30 másodpercig. A mérésekben és kiértékelésükben Dr. Koczka Béla (Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) volt a segítségemre.

5. Az epoxi gyanta hidrotermális bontása

5.1. Előkísérletek

Mivel BPA alapú gyanta bontását vizsgáltam, az első kísérleteket a kutatócsoport korábbi, szintén BPA alapú polikarbonáttal szerzett tapasztalatai [57] alapján 270 °C és 300 °C-on, illetve 15 MPa nyomáson végeztem 2 ml/min vízárammal segédáram nélkül. Ezen paraméterek mellett egy óra reakcióidő után a reaktorban nagy mennyiségű polimer maradt, amelyen szemmel, enyhe elszíneződésen kívül nem sok változás volt látható (lásd 18. ábra).



18. ábra 300 °C-on elszíneződött epoxi gyanta

A mérés során nagy nyomásingadozásokat lehetett tapasztalni a kézi szabályozás mellett, illetve a keletkező folyadéktermék szemrevételezés alapján opálos volt, azonban NaOH hozzáadására a különböző hőmérsékletű mérések esetén részben, illetve teljesen kitisztult. A keletkező termékek oldatban tartása az analitikai mérések, illetve a bontási kísérletek stabilitása, azaz a dugulás elkerülése, de a mérés során a nyomásszabályzás automatizálása miatt is elengedhetetlen volt, hasonlóan a polikarbonátnál tapasztaltakhoz.

Ezekből kiindulva a méréseket a hőmérséklet további növelésével 350 °C-on, 1 ml/min NaOH segédáramot beiktatva (a reaktor utáni, légtermosztáton kívüli csőszakaszba) folytattam. Egy órás reakcióidő mellett a kiindulási anyag teljesen elbomlott, azonban a folyadéktermék még mindig zavaros volt, amiből arra következtettem, hogy bár a lúg a savas karakterű biszfenol A oldatban tartására megfelelő, de az epoxi gyantában levő egyéb összetevők és bomlástermékeik vízzoldhatóságát a lúg hozzáadása nem javítja. A hidrotermális bontások és a pirolízis esetén is jellemző, hogy a termékeket semleges, sav vagy bázis hatására vízzoldható / acetonnal oldható / etil-acetáttal oldható / diklórmétán oldható és oldhatatlan frakciókként (vagy ezek közül pár kombinációjaként) minősítik, így ezen segédoldószerrel kipróbálásával folytattuk a munkát. [58]

Aceton hozzáadására a folyadéktermék kitisztult. A segédáramot acetonnal cserélve (1 ml/min), a folyadéktermék még mindig zavaros volt, de további aceton hozzáadására kitisztult. Fontos azonban, hogy ezeken a körülményeken (350 °C, 15 MPa) a víz átlépte tenziógörbáját és nagynyomású vízgőzzel végeztem a bontást.

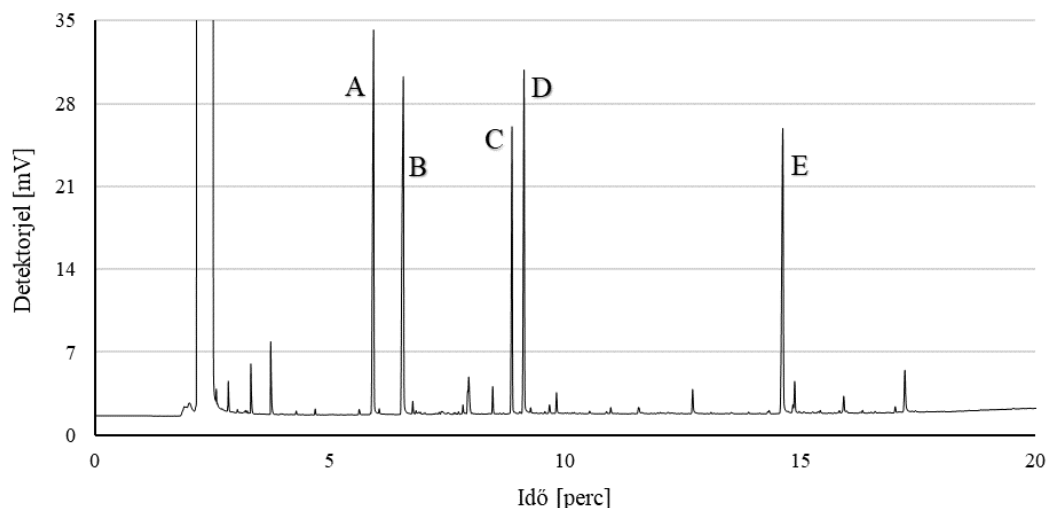
A víz forráshőmérséklete 15 MPa nyomáson 343 °C, így azért, hogy biztosan, nyomásingadozások mellett is, a folyadék fázisban maradjon végeztem egy újabb 15 MPa nyomású mérést aceton segédárammal 330 °C-on. Továbbá az aceton segédáramot 2 ml/min-re növeltem a termék kitisztulása érdekében. A mérést nem tudtam végig vinni, mert dugulás volt tapasztalható. A reaktort felnyitva azt tapasztaltam, hogy a részben megbontott polimer (és valószínűleg oligomerei) megakadt a reaktor kimenetéhez szerelt fémszűrőn. A dugulásig gyűjtött folyadéktermék még mindig zavaros volt, sőt további aceton hozzáadására sem tisztult ki teljesen, azonban etil-acetát (EtOAc) hozzáadására (1:1 EtOAc:termék) tiszta oldatot kaptam. Ezek után megismételtem a 330 °C mérést, de most etil-acetát segédárammal. Ennek eredményeként azt tapasztaltam, hogy a gyantát sikerült, dugulás nélkül, teljesen elbontani alacsonyabb hőmérsékleten is, azonban 1 óra volt szükséges a bontáshoz, mert sokáig megmaradt a két-fázisú termék sárgás árnyalata.

Az eddigi tapasztalatokból azt a következtetést vontuk le, hogy a bontás 350 °C előnyösebb, mert gyorsabb és a reaktoron belüli dugulás így elkerülhető, azonban a folyadék halmazállapot fenntartása érdekében a nyomást meg kell emelni. 350 °C-on a víz tenziója 16,5 MPa, de hogy stabilan a kondenzált fázisban maradjon, 25 MPa üzemeltetési nyomást tartottam (megemlítendő, hogy manuális szabályozásnál a nyomásingadozás akár a ± 2 MPa-s értéket is elérhette, valamint, hogy a 14. ábrán látható módon a 350 °C-on a víz jellemző tulajdonságaiban a 20 – 25 MPa nem jelent jelentős különbséget). Az aceton segédáram helyett ismét a szobahőmérsékleten a víztől elkülönülő fázist képző EtOAc-ot (2 ml/min) használtam. A termék a lehűtést követően a várakozásnak megfelelően két fázisra vált szét (színtelen vizes, illetve sárga szerves fázis), amely mindkettő tükrösen tiszta volt. Az első 20 perc alatt keletkező terméket, illetve ezután 10 percenként a kilépő áramot külön frakciókban gyűjtöttem. Mivel az utolsó frakcióban nem volt megfigyelhető elszíneződés, így a mérést 30 perc után leállítottam.

Ez volt az a pont a mérési sorozatban, hogy a bontást úgy tudtam teljes konverzióval megvalósítani, hogy víztiszta folyadékterméket kaptam. Ennek köszönhetően elkezdődhetett az automata nyomásszabályzás és a mérések tényleges végpontjának meghatározása, valamint a részletes analitikai vizsgálatok.

5.2. A folyadékfázis összetétele

A termék szerves fázisából mintát készítve, GC-MS alapján a négy fő bontástermék a fenol, izopropenil-fenol (IPNF), benzil-alkohol és BPA volt (lásd 19. ábra).



19. ábra Az etil-acetátban oldódó termékek (A: fenol, B: benzil-alkohol, C: belső standard [2,3,5-trimetil-fenol], D: IPNF, E: BPA)

Érdekes volt, hogy egyik EtOAc-os fázis (a termék szerves fázisa, illetve az extraktum) sem tartalmazott, akárcsak minimális mennyiségű ament. Ennek két oka lehet. Egyrészt a szakirodalomban írnak arról, hogy aminosokból hidrotermális körülmények között ammónia keletkezhet, így elképzelhető, hogy a keresztkötőnk nitrogéntartalma gázként elhagyja a rendszert. [54] Másrészt vannak irodalmak, melyek arról számolnak be, hogy az aminos nem bomlik el és semleges pH-n az aminos igen jól vízoldható ionos formája van jelen. Így a J. A. Onwudili és mtsai. [59] által leírt módszerhez hasonlóan, a vizes közeget NaOH-al lúgosítottam, hogy felszabadítsam az aminos szabad formáját, majd 2 x 5 ml és 1 x 10 ml DCM-al extraháltam. A diklórmétános extraktumok még minőségi analízisre várnak, azonban a 4.3.1. fejezetben részletezett GC módszerrel lemérve 3 komponens látható, melyek feltételezhetően aminosok.

5.3. Nyomás, hőmérséklet és átlagos tartózkodási idő hatása – kísérlettervezés

Az irodalomkutatás során azt figyeltem meg, hogy a különböző publikációkban a bontási idő és vagy hőmérséklet hatását ugyan vizsgálták már pár epoxi gyanta esetén (3.3.3.1 fejezet, 25. oldal), de ezek a publikációk a termékprofil időbeli változását és a nyomás hatását komplex módon nem vizsgálták és mind szakaszos kísérleti rendszert használtak. Célul tűztam ki ezért a félfolyamatos rendszerben az üzemeltetési paraméter hatásának vizsgálatát a teljes reakcióidőre olyan módon, hogy a kölcsönhatásuk is felderíthető legyen. Továbbá mintavételezéssel kívántam követni a termékprofil időbeli változását is.

Egy Box – Behnken – terv alapján elkészített 15 kísérleti beállítást és háromszori centrumponti ismétlést (lásd 2. táblázat) tartalmazó kísérletterv alapján három paraméter hatását vizsgáltam a bontások végpontjára. Ezek a paraméterek a hőmérséklet, a nyomás és végül a víz átlagos tartózkodási ideje (ÁTI) a reaktorban, amit az alábbi képlet ír le:

$$\text{ÁTI [perc]} = \frac{\text{a reaktor feltöltési tömege [g]}}{\text{a víz térfogatárama } \left[\frac{\text{ml}}{\text{perc}} \right] \cdot \text{a víz sűrűsége az adott paramétereken } \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]}$$

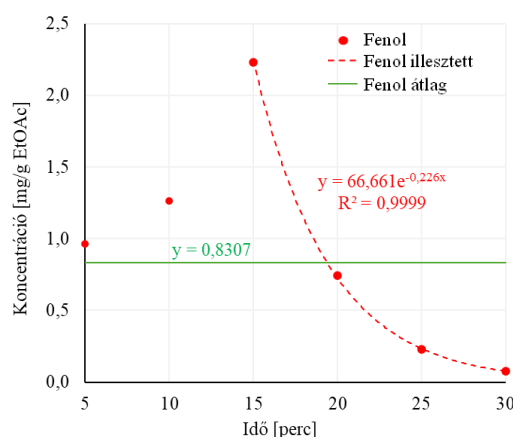
A reaktor feltöltési tömege egy előzetesen, az üres reaktor vízzel történő feltöltésével, meghatározott, minden bemérés esetén alkalmazott érték volt (4,59 g).

A 4.2.2. fejezetben bemutatott, 17. ábrán látható készülékkialakításnak megfelelően, a mérések során 5 percnként a lehűtött folyadékaramból pontosan 1 ml mintát vettem hurokkal, míg a többi terméket egyben gyűjtöttem. A 4 főtermék (BPA, izopropenil-fenol, fenol, benzil-alkohol) koncentrációját minden mintában GC-vel határoztam meg (lásd 4.3.1. fejezet). A kísérleti terv célfüggvénye a végpont volt, amit úgy definiáltunk, hogy az az idő, amikor kilépési mintában már egyik komponens koncentrációja sem nagyobb, mint a teljes egyben gyűjtött termékfázis átlagos koncentrációja az adott komponensre nézve. Ezután már csak kimosódás és hígulás történik. A kísérleti terv beállításait és pontos bemérési és végpont adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat A kísérletterv mérései

Mérés kódja	Koordináták (ÁTI, p, T)	Bemért minta tömege [mg]	ÁTI [min]	Nyomás [MPa]	Hőmérséklet [°C]	Végpont [min]
A-1	0, -1, -1	515,9	3	20,0	330	19,2
A-2	0, 1, -1	504,2	3	25,0	330	22,1
A-3	0, -1, 1	507,7	3	20,0	360	9,7
A-4	0, 1, 1	508,7	3	25,0	360	9,2
A-5	-1, -1, 0	507,1	2	20,0	345	14,5
A-6	-1, 1, 0	527,1	2	25,0	345	12,1
A-7	1, -1, 0	536,2	4	20,0	345	13,1
A-8	1, 1, 0	503,5	4	25,0	345	15,6
A-9	1, 0, -1	526,8	4	22,5	330	23,8
A-10	-1, 0, 1	520,1	2	22,5	360	8,5
A-11	-1, 0, -1	511,1	2	22,5	330	20,6
A-12	1, 0, 1	505,4	4	22,5	360	11,6
A-13	0, 0, 0	507,1	3	22,5	345	14,1
A-14	0, 0, 0	506,4	3	22,5	345	13,2
A-15	0, 0, 0	508,8	3	22,5	345	12,2

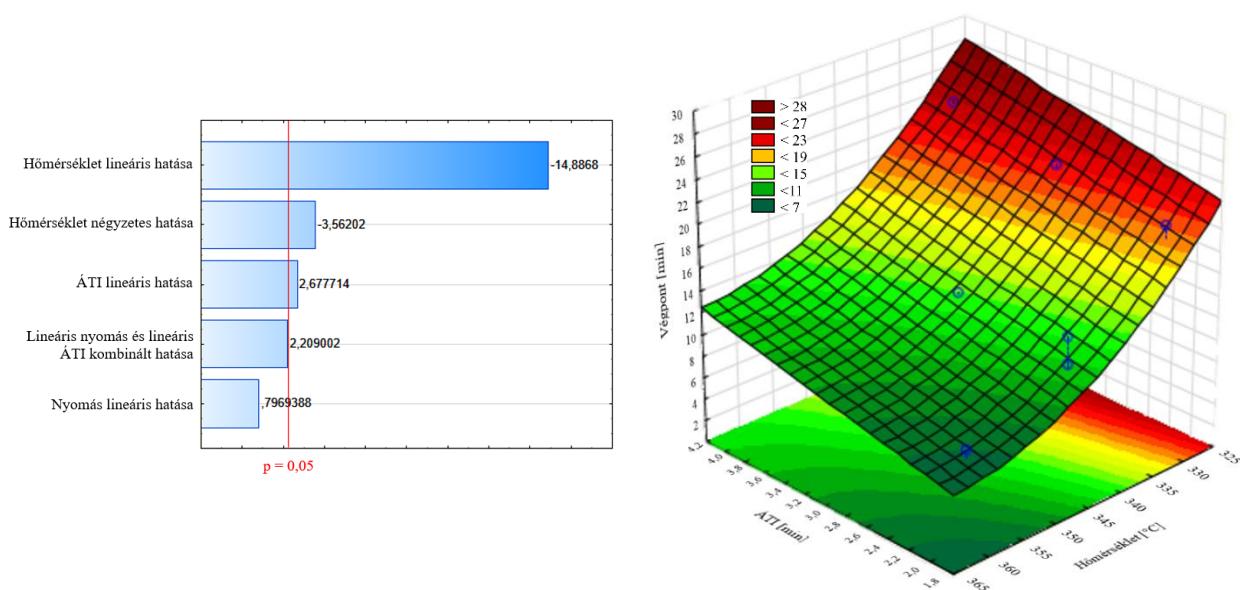
A mérések végpontjának meghatározása az alapján történt, hogy az adott koncentráció profiljának csökkenő szakasza, mikor éri el a mérés során egybe gyűjtött szerves fázis átlagos koncentrációját. Ennek oka az a feltetelezés, hogy ezután a koncentráció érték elérése után a gyanta bontása már biztosan befejeződött és már csak a termékek kimosódására várva hígítjuk a folyadékterméket. Az adott vegyület kimosódásához szükséges idő matematikai meghatározását úgy végeztük, hogy egy exponenciális görbét illesztettünk a koncentrációprofilok lecsengő szakaszára. Egy ilyen illesztést mutat a 20. ábra. Az adott komponens kimosódásához szükséges idő tehát az az érték, ahol ez az exponenciális lefutás elérte a szerves fázis átlagos koncentrációját (a 20. ábrán zölddel jelölve). Az így kapott időértékek (minden komponensre egy) közül a legnagyobbat választottuk ki az adott mérés végpontjának.



20. ábra Függvényillesztés a végpont meghatározásához (A-11 mérés)

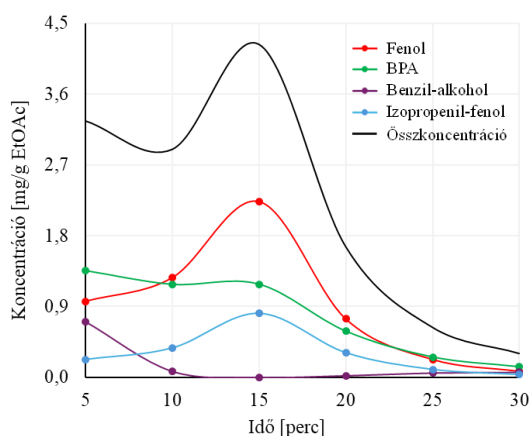
A kísérletterv eredményeit grafikusan kiértékelve (21. ábra) jól látható, hogy 5% szignifikancia szint mellett csak a hőmérséklet lineáris és négyzetes hatása, valamint az ÁTI lineáris hatása a szignifikáns a mérések végpontjára. A becsléshez illesztett függvény (lásd 21. ábra) egyenlete:
$$\text{Végpont} = 1256,5 - 9,9750 \text{ ÁTI} - 6,6594 T + 9,0873 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,049000 \text{ ÁTI} \cdot p - 0,13450 p$$
 Ahol a végpont mértékegysége perc, ÁTI a víz átlagos tartózkodási ideje [perc], p a nyomás [bar] és T a hőmérséklet [°C]. Az illesztés szórásnégyzete 1,230.

Továbbá az elhanyagolható nyomáshatás mellett látható a lineáris ÁTI hatása, illetve, hogy a főhatás egyértelműen a hőmérséklet lineáris hatása, ráadásul negatív, azaz magasabb hőmérséklet esetén a végponti idő jelentősen rövidebb, ami a várakozásoknak megfelel.



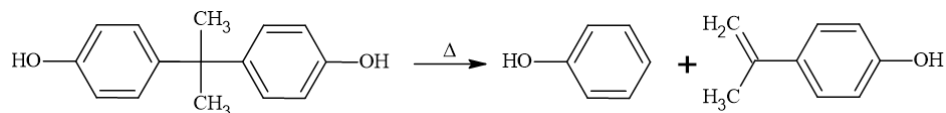
21. ábra A paraméterhatásokat ábrázoló Pareto-ábra és a szignifikáns hatások végpontra gyakorolt befolyását bemutató felületdiagram

Egy jellemző koncentrációprofil a 22. ábrán látható, az A-11 kódú mérés (lásd 2. táblázat) mintapéldáján.



22. ábra Az A-11 mérés koncentrációprofilja

Általánosságban a négy főtermék közül a legmagasabb koncentrációban kapott termék a fenol. A mérések elején még viszonylag sok BPA keletkezett, azonban, ahogy a reakció haladt előre, mennyisége csökkent és jól láthatóan fenolra és izopropenil-fenolra bomlott (lásd 23. ábra).



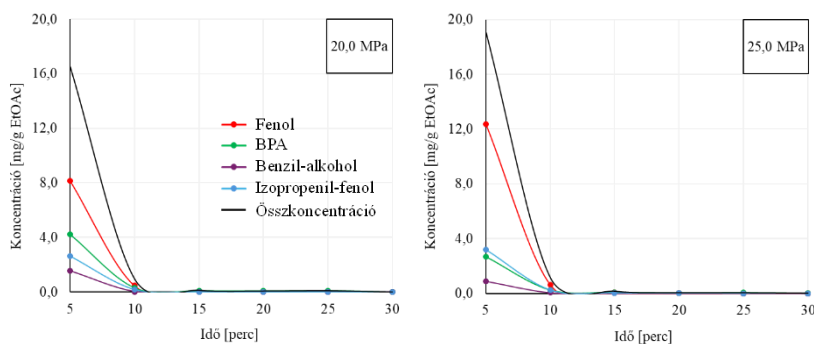
23. ábra A BPA bomlása szubkritikus vízben [60]

Mindezek mellett megfigyelhető volt, hogy a benzil-alkohol kimosódása jóval hamarabb megtörténik, mint bármelyik más főterméké, így feltehető, hogy az nincs kötve a gyanta

szerkezetében. A benzil-alkoholnak viszkozitás csökkentő szerepe volt a gyanta készítése során, és az irodalomban leírtak szerint benne is marad a gyantában, míg 10%-os tömegarányig nem rontja a megszilárdult gyanta tulajdonságait (lásd 2.4.1. fejezet). A 20. ábrán látható 10 percnél az összekoncentrációban jelentkező minimumot is a benzil-alkohol gyors kimosódása okozza.

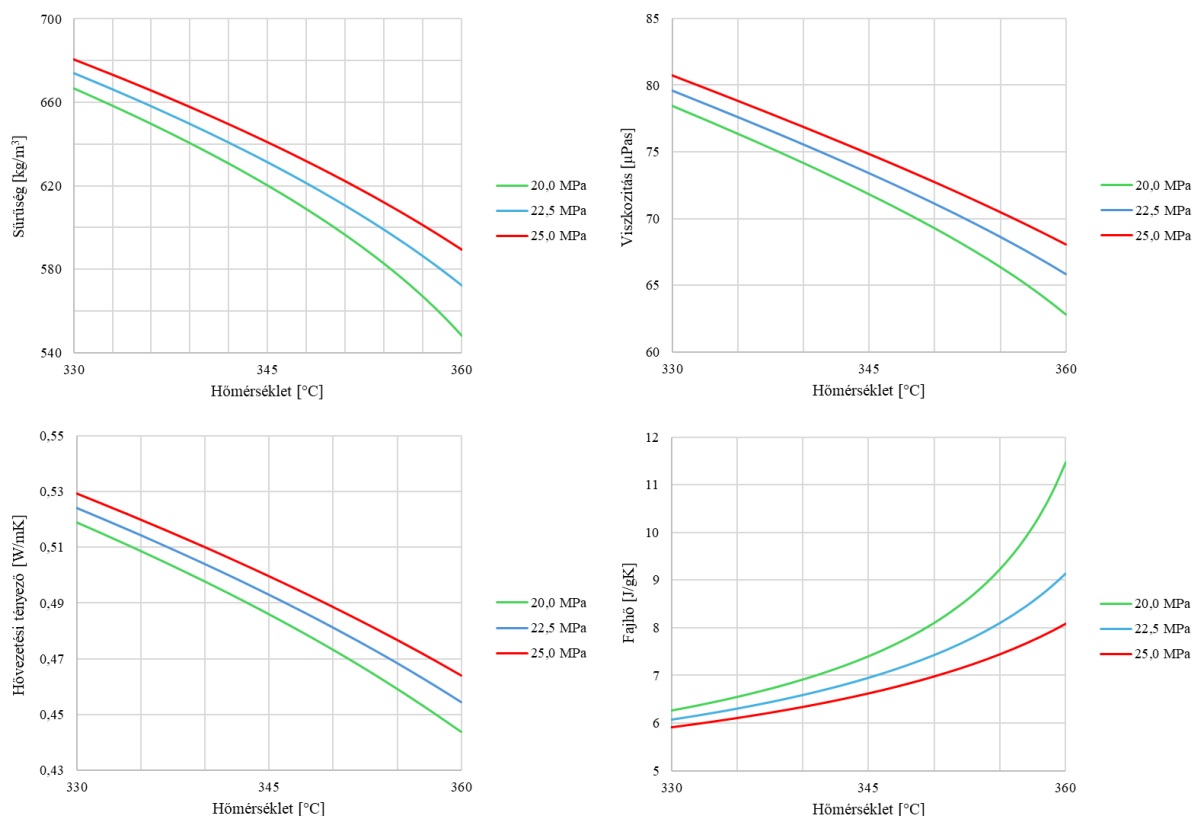
A benzil-alkohol szabad formájú jelenlét több ellenőrző méréssel is bebizonyítottuk. Egyrészt a gyanta átesett egy Soxhlet-extrakción EtOAc-al, illetve készült egy gyanta benzil-alkohol nélküli térhálósítóval. A benzil-alkohol nélkül készült gyanta bontása során kapott folyadéktermékben nem volt benzil-alkohol, valamint az eredeti gyanta Soxhlet-extraktumában viszont volt. Az etil-acetáttal 25 órán keresztül folytatott két párhuzamos Soxhlet-extrakció eredményeként elmondható, hogy a gyanta átlagosan 11,6 tömeg% benzil-alkohol adalékot tartalmazott. Így mindkét mérés eredménye alátámasztotta a feltételezésünket, hogy csak minimális mértékben keletkezhetett a bontás során, és az adalékként bevitt benzil-alkoholt mostuk ki a gyantából.

5.3.1. A nyomás hatása a koncentrációprofilra



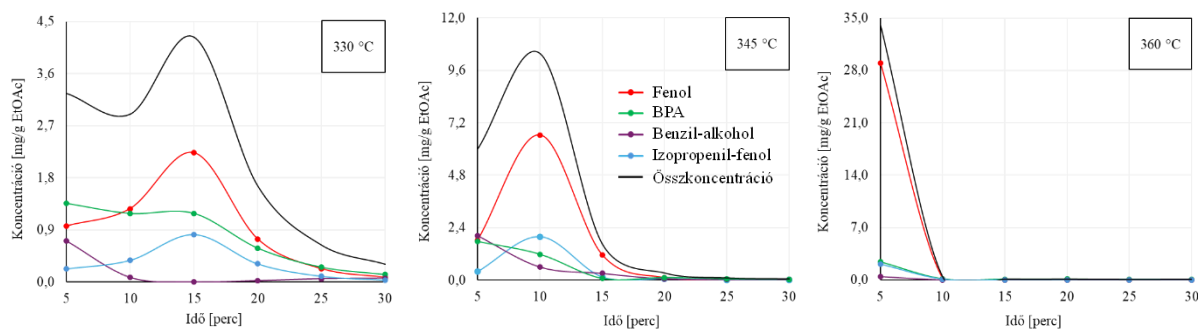
24. ábra A nyomás hatását bemutató 20,0 MPa és 25,0 MPa mérések koncentrációprofilja 360 °C-on és 3 perc ÁTI mellett

Mivel a nyomásnak a végpontra igen elhanyagolható hatása van és a 20 – 25 MPa tartományban a koncentráció profilok tekintetében sem figyeltem meg jelentős különbségeket, így csak a két szélső nyomásértéken (ugyanazon hőmérséklet és ÁTI mellett) mért értékeket ábrázoltam az 24. ábrán. Tisztán látható, hogy a nyomásnak a végpontra csupán elhanyagolható hatása van. Arra, hogy magasabb nyomáson kissé nagyobb mértékű a bontás (vagyis több fenol és izopropenil-fenol keletkezik, mert több BPA tud széthasadni), az oka elsősorban a víz nagyobb nyomáson nagyobb ionszorzata, de részt vehet benne a megemelkedett hővezetés is (lásd 25. ábra). Természetesen a nyomással a sűrűség is növekszik, azonban ezzel az emelkedéssel a víz térfogatáram számolásánál korrigáltunk, hiszen adott ÁTI-hoz számoltuk ki a szükséges térfogatáramot a mérés paraméterein.



25. ábra A víz fontosabb termodinamikai tulajdonságainak hőmérséklet és nyomásfüggése a mérések paraméterein⁶

5.3.2. A hőmérséklet hatása a koncentrációprofilra



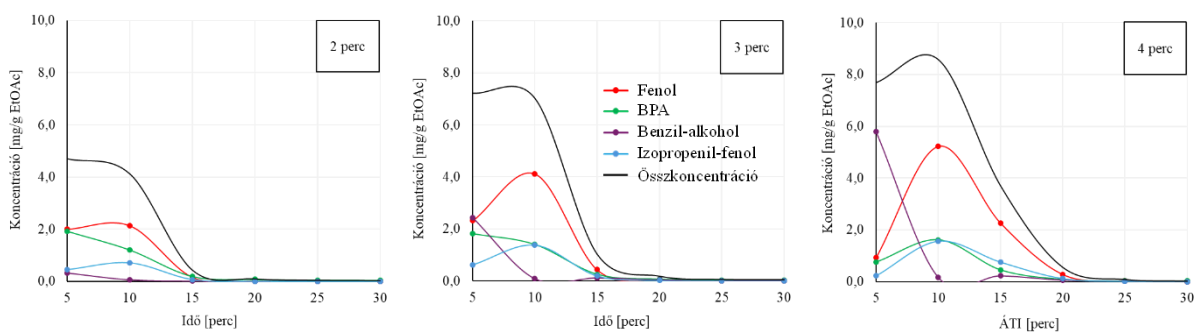
26. ábra A hőmérséklet hatását bemutató mérések (22,5; 20 és 22,5 MPa és 2 perc ÁTI mellett)

A 26. ábrán különböző hőmérsékleten azonos átlagos tartózkodási idővel végzett mérések eredménye látható. A hőmérséklet hatása egyértelmű. Jól látható, hogy míg 330 °C-on a bontás eredményeként viszonylag több monomer BPA keletkezett, addig 345 és 360 °C-on a BPA tovább bomlása nagyobb mértékű volt ezért még jobban előtérbe került a fenol (az izopropenil-fenol, feltehetőleg instabilitása miatt nem követi teljesen a fenolt, hiszen már 300 °C-on is kimutatták, hogy tovább bomlik acetona és fenolra. [60]) A végpontra gyakorolt hatását is jól

⁶ Az ábrák a NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>) Letöltés ideje: 2024. 09. 29.) adatai alapján készültek.

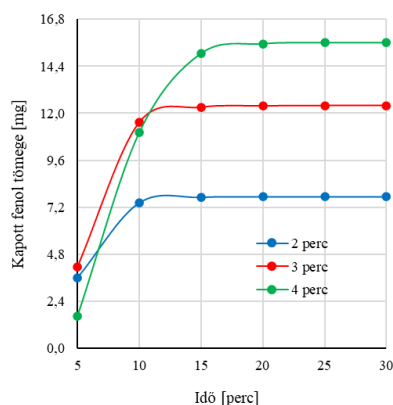
szemlélteti a 26. ábra, ha megnézzük, az összkoncentrációk lefutását. Míg 360 °C-on szinte pillanatszerű a reakció, addig 330 °C-on több, mint kétszer annyi idő kell, hogy elérjük a végpontot. A koncentrációprofil meghatározása, abból a szempontból is jelentős, hogy a segédáram mennyiségének meghatározása során figyelembe kell venni, hogy milyen hamar, mekkora mennyiségű termék keletkezik, ugyanis, ha elérjük az oldhatósági limitet, akkor nagyon könnyen még segédárammal is dugulásba ütközhetünk. Ilyen esetekben a dugulás természetesen, egy idő után, amikor már elég mennyiségű tiszta oldószer odaért, megszűnik, azonban addig a rendszer folyamatos, szükségtelen terhelés alatt van. Így tehát elképzelhető, hogy nagyobb bemérési tömegnél a 360 °C-on végzett bontásoknál nagyobb segédáram használata szükséges.

5.3.3. A víz átlagos tartózkodási idejének hatása a koncentrációprofilra



27. ábra Az ÁTI hatását bemutató mérések (25; 22,5 és 25 MPa és 345 °C mellett)

A 27. ábrán a víz ÁTI hatásait látjuk a koncentrációprofilra. Erről azt lehet elmondani, hogy ez a paraméter kevésbé befolyásolja a mérés végpontját, mint a kapott termékösszetételt. Mivel a hosszabb ÁTI kisebb víz térfogatáramot jelent, így a vártaknak teljesen megfelel az a tapasztalat, hogy a 4 perces ÁTI esetén a bontás olyan nagy mértékű, hogy már a BPA is szétesik, így megugrik a fenol és IPNF tartalom. Másrészt, az is elmondható, hogy a 2 perces ÁTI esetén nagyobb arányban van jelen BPA, és a magas térfogatáramnak köszönhetően a termékek gyorsan kimosódnak a rendszerből, így nincs idő a BPA bomlásához és a végpont is kisebb.



28. ábra A fenol kumulatív tömege a bontás során különböző víz átlagos tartózkodási időkhöz (345 °C)

A 28. ábrán megfigyelhető, hogy a bontás mértéke, ami a fenol, mint végső bontástermék mennyiségével arányos hogyan függ az átlagos tartózkodási időtől. Minél hosszabb az ÁTI annál nagyobb mértékű a bontás, így a BPA és IPNF nagyobb része tovább tud bomlani és ezáltal több fenol keletkezik.

6. A bontási módszer alkalmazása epoxi gyanta kompozitra

Miután az előkísérletek, és a kísérletterv segítségével meghatároztuk, hogy az epoxi gyanta bomlása teljes konverzióval milyen hőmérsékleten, nyomáson és ÁTI-val lehetséges, megkezdődhetett annak vizsgálata, hogy a módszerünk alkalmas-e epoxi gyantákat tartalmazó kompozitok bontására, illetve a kompozitokban található esetleges erősítőszálak tisztítására azok jó mechanikai tulajdonságainak megőrzése mellett.

6.1. Előkísérletek

Egy üvegszállal erősített, leszerelt szélerőműlapátra esett a választás. A lapátot egy széles szemcseméreteloszlású darált halomként kaptam meg, melyet szemcseméret szerint frakcionáltam. A bontáshoz egy középső frakciót a 400 µm szitán maradt halmazt választottam (29. ábra).



29. ábra A darált, kezeletlen szélerőműlapát

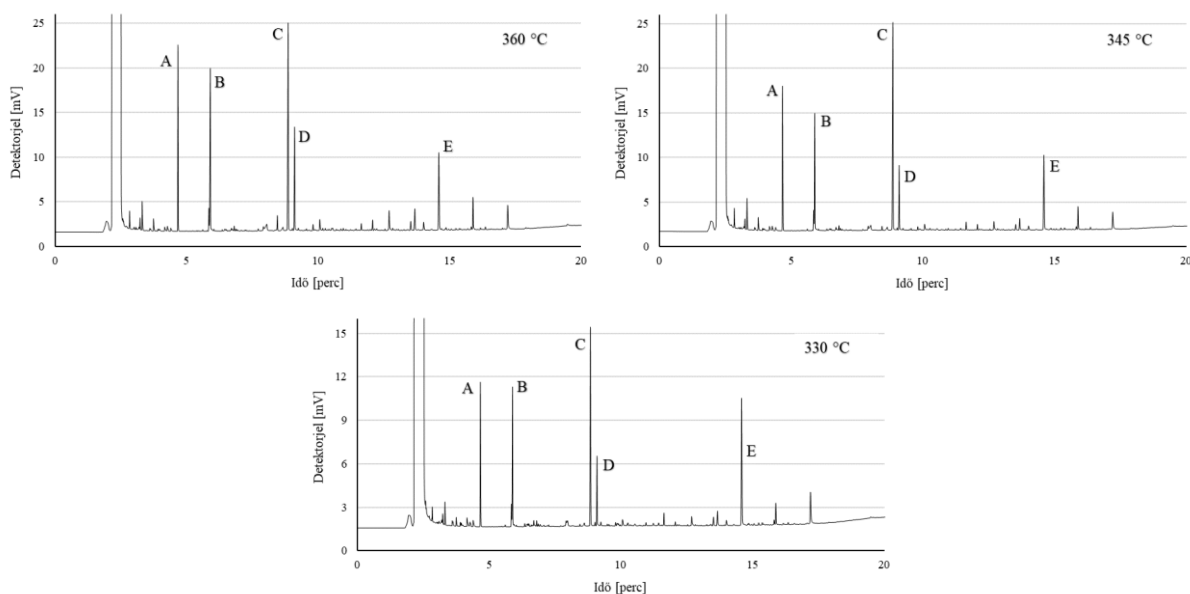
A nyers kompozit szürkésfehér volt. A bontás menete a 4.2.1. fejezetben leírtak szerint zajlott a 16. ábrán látható berendezésen, 25,0 MPa üzemi nyomáson, 360 °C hőmérsékleten, 3 perc ÁTI-vel, valamint 2 ml/min EtOAc segédárammal. Mivel új, ismeretlen mintával dolgoztam, így manuálisan szabályoztam a nyomást. A legelső előmérést még ~0,5 g kompozit beméréssel végeztem, azonban az ekkor keletkezett folyadéktermék GC analízise azt mutatta (a szemrevételezéskor sárga) folyadéktermékről, hogy nem található benne termék. Ez arra mutat, hogy a folyadéktermék túl híg volt, vagyis nagyobb tömegű kompozit bemérése szükséges. A megismételt mérés, már 2,3 g kompozittal, a nyomás nagy ingadozása, a folyadéktermék rendkívül sötét színe, illetve folyamatos fröcskölés (ami gáz vagy szilárd termékkomponensre utal) kísérte. A bontást 45 percig végeztem, amikor is már a nyomás stabilizálódott és a keletkező folyadéktermék is tisztult. A reaktor szétszedése után a visszamaradt üvegszálakat desztillált vízzel egy üvegedénybe mostam, majd egy nap alatt 80 °C-os szárítószekrényben szárítottam. 38%-os tömegcsökkenést mértem a kiindulási kompozithoz képest. A megszártott szálak szemrevételezésre rendkívül tiszta fehérnek és csillogónak tűntek (30. ábra). A kromatográfiás elemzés azt igazolta, hogy a kompozit BPA epoxi gyanta tartalmú.



30. ábra A tisztított üvegszálak

Bár az előző bemérés mellett is látszólag tiszta szálakat tudtunk kapni, de a mérés során a nyomás nagymértékű változása és fröcskölés volt tapasztalható, valamint a vizes fázis citromsárga, a szerves fázis pedig sötétbarnaszínű volt. Ebből a fázisok telítettségére következtettem, így a mérést megismételtem 1,5 g kompozit beméréssel, mely mellett azért döntöttünk, mert az irodalom és a 2,3 g kompozit (kb. 38%) tömegcsökkenése is arra mutatott, hogy a kompozit tömegének kb. 1/3-át teszi ki a polimer, így a 1,5 g kompozit bemérés nagyjából megfeleltethető a 0,5 g tiszta epoxi gyanta bemérésnek, ami a kísérlettervezés során volt. Ezzel a beméréssel elvégeztem a szélerőműlapár bontását 330, 345 és 360 °C-on is, valamennyi esetben a közepes 3 perc tartózkodási idővel és 25,0 MPa-on a manuális nyomásszabályzás miatt. A folyadékterméket mindhárom esetben 30 percig gyűjtöttem, mert a

kísérletterv eredménye szerint 25 perc a legalacsonyabb hőmérsékleten is elegendő a végpont eléréséhez. Az első 10 perc gyűjtése során jellemző volt a nagy nyomásingadozás és a fröcskölés, valamint itt is sárga volt a vizes fázis és barna a szerves fázis. Minden mérésnél sötétbarna/fekete, egyik fázisban sem oldódó, apró szemcsék voltak láthatóak. Mivel ezek a szemcsék nagyon aprók voltak és kenhetően puhák, így elválasztásuk nem volt teljesen megoldható, amit még az is nehezített, hogy a két fázis határán lebegtek. Dekantálással részben elválaszthatóak, de a szemcsék pontos mennyiségének meghatározását ez nem tette lehetővé. A szemcsék minőségi meghatározása még várat magára, bár metanolban oldódnak. A folyadékterméket minden esetben NaCl-al kisóztam, 15 percig fagyasztoóban hűtöttem, elválasztottam és a szerves fázisból GC mintát készítettem. A 31. ábra az egyesített szerves fázisok kromatogramját mutatja be.



31. ábra GC kromatogramok a szélerőműlapát bontástermékének szerves fázisából (A: azonosításra váró vegyület, B: fenol, C: belső standard [2,3,5-trimetil-fenol], D: IPNF, E: BPA)

Jól látható, hogy akárcsak a tiszta epoxi gyanta esetében, itt is minél alacsonyabb a bontási hőmérséklet, annál több BPA marad egyben, míg magas hőmérsékleten megnő a fenolos vegyületek aránya. Mindezek mellett kiemelendő, hogy még egy olyan komplex összetételű kompozit esetében is, mint a szélerőműlapát, szeletív bontást tudunk végrehajtani, extrakciós feldolgozás után mindössze 4 főtermékkel a szerves fázisban.

A bontás végén a reaktorban lévő maradékot desztillált vízzel egy üvegedénybe mostam, majd egy napon keresztül 80 °C-os szárítószekrényben szárítottam. A tömegcsökkenést (Δm [%]) az alábbiak szerint definiáltam:

$$\Delta m [\%] = \frac{m_{\text{kompozit}} - m_{\text{maradék}}}{m_{\text{kompozit}}} \cdot 100\%$$

A 3. táblázatban a kompozit bontással foglalkozó mérések közül, a három, 1,5 g beméréssel, különböző hőmérsékleten elvégzett mérések kiértékelése látható. A megszáritott szálak 360 és 345 °C-on végzett bontások esetében szemrevételezésre ismét tisztának tűntek, és átlagosan a kompozit 65%-át tették ki, vagyis a kompoziton 35% tömegcsökkenést tapasztaltam, ami egybeesik az irodalomban leírtakkal [5]. 330 °C-on végzett mérés végén azonban, az üvegszálak felülete sárgás maradt, jobban összeragadtak, valamint az eredeti kompozithoz hasonló szemcséket is fel lehetett fedezni a maradékban.

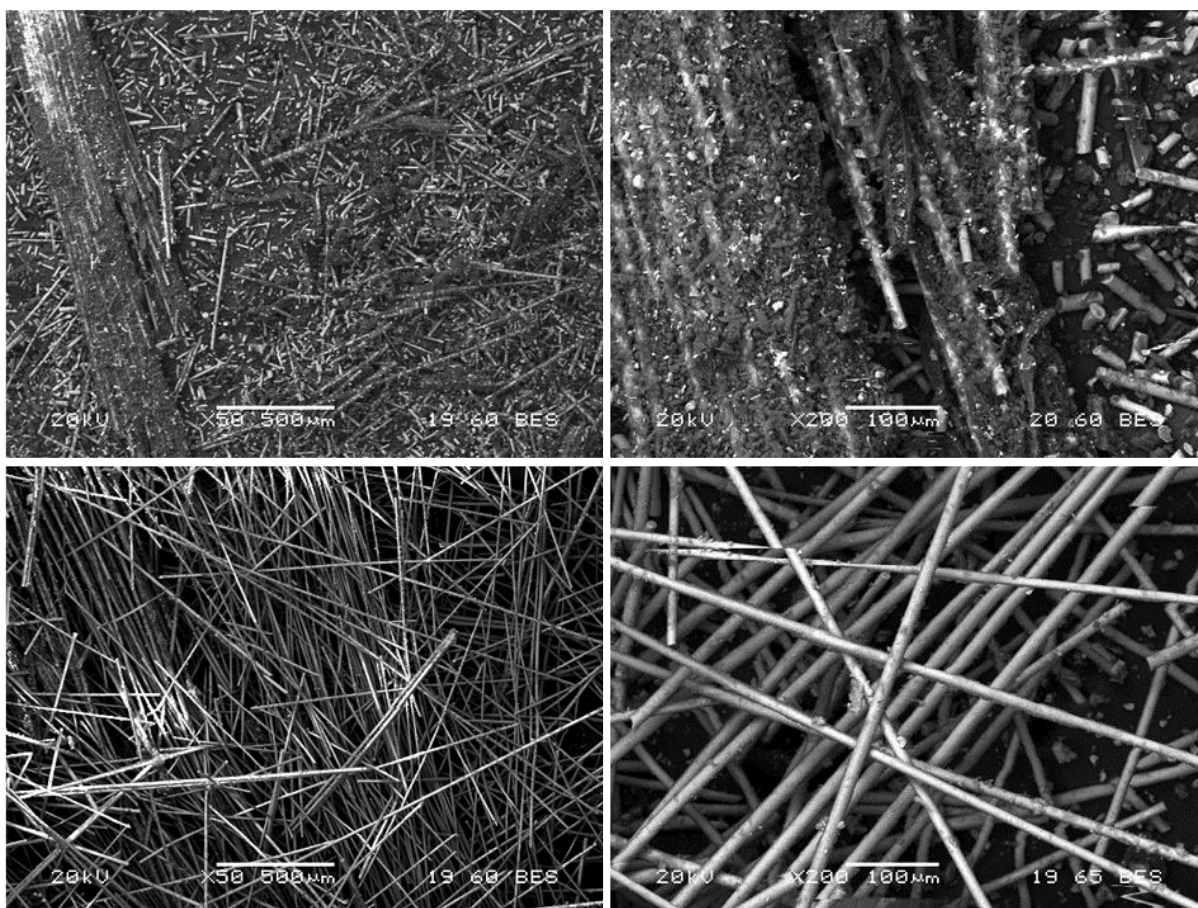
3. táblázat A szélérőműlapát bontás kiértékelt mérései

Mérés kódja	m _{kompozit} [g]	T [°C]	p [MPa]	ÁTI [min]	Végpont [min]	Δm [%]
W-04	1,5001	360	25	3	9	34,9
W-05	1,5037	345			14	35,4
W-06	1,5012	330			22	30,9

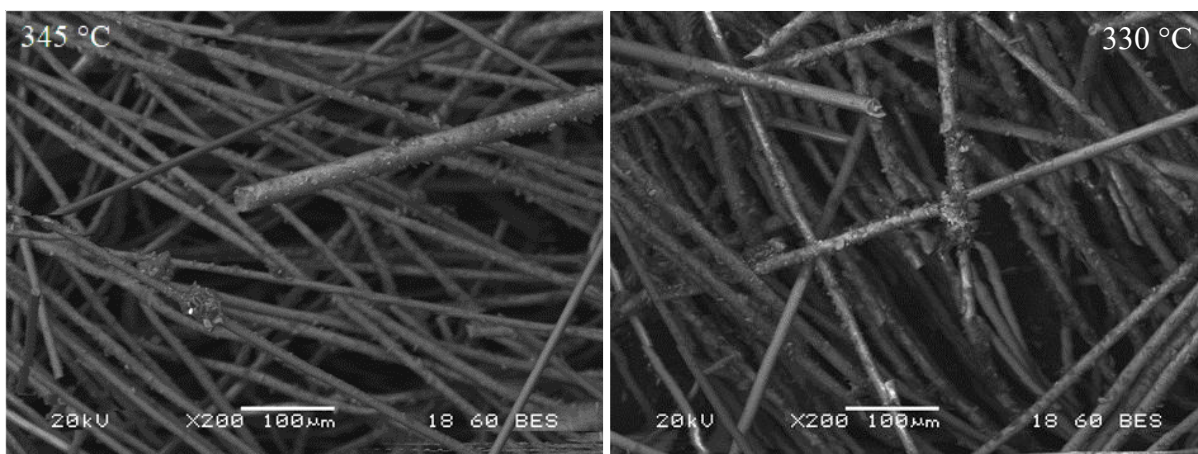
6.2. Az üvegszálak felületének vizsgálata

Az üvegszálak felületének tisztaságát pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. A 31. ábrán látható a darált kompozit és a 360 °C-on tisztított üvegszálak felvételei két nagyításban. Az eredeti mintában a kompozit mátrixanyaga vastagon körbeveszi a rendezetten elhelyezkedő üvegszálakat, majd a hidrotermális kezelés után szabadon, rendezetlenül keresik helyüket a tiszta felületű szálak. Az is jól látszik a tisztított szálakon, hogy maga a bontás nem okoz száltördelést, így a szálak hosszúságának kizárólag a bontás előtti mechanikai feldolgozás szab határt.

A hőmérséklet hatását demonstrálja a 32 és 33. ábra összehasonlítása. Megfigyelhető, hogy míg 360 °C-on csupán minimális kompozit nyomokat láthatunk, addig 345, de főleg 330 °C-on még nagyobb méretű kompozit rögök is megfigyelhetők, melyek akár még a szálak összetartására is képesek.



32. ábra A darált szélerőműlapát (felső sor) és a 360 °C-on tisztított üvegszálak (alsó sor)



33. ábra 345 és 330 °C-on tisztított üvegszálak

A 360 °C-on tisztított szálak, illetve a kezeletlen kompozit felületéről elemanalízis is készült, ami alapján az 4. táblázatban szereplő elemösszetételeket lehet megállapítani.

4. táblázat A kompozit és az üvegszálak felületének elemösszetétele

A kezeletlen kompozit		360 °C bontás után visszamaradt szálak	
Elem	Tömegszázalék [%]	Elem	Tömegszázalék [%]
C	81,154	C	10,558
O	16,089	O	44,181
Si	1,313	Si	23,421
Ca	0,563	Ca	13,353
Al	0,510	Al	6,309
Cl	0,372	Mg	2,179
Össz	100	Össz	100

Míg a kezeletlen kompozit több, mint 97%-át szén és oxigén teszi ki (lásd BADGE alapgyanta szerkezete), addig kis mennyiségű klór is található benne. Lehetséges, hogy ez a lágyítóként alkalmazható poli(vinil-klorid) maradványa, ennél egy fokkal valószínűbb másik lehetőség, hogy az alapgyanta gyártásakor az epiklórhidrinből felszabaduló klorid sóktól kisebb mértékben tisztították meg a gyantát, hiszen jelen alkalmazásban nem elsődleges cél a jó elektromos szigetelés. A Si, Ca és Al tartalom a kompozit üvegszáltartalmából származik. A tisztított üvegszálakon, melyeket különböző fém-oxidok építenek fel, csupán minimális szennyezés maradt, melyet a bontási idő hosszabbításával feltételezhetően tovább lehet csökkenteni.

7. Összegzés

Az epoxi gyanták alkalmazása igen széleskörű. Annak köszönhetően, hogy mechanikai és kémiai tulajdonságuk jó, illetve a legkülönbözőbb adalékanyagokkal széles tartományban módosíthatók, felhasználják őket bevonatokhoz, kompozitok mátrixaként, építkezéseken, elektronikai-, és elektromos szigetelés céljából, valamint ragasztókban. Az epoxi gyanták számos formában előfordulnak, többek között lehetnek fenol és anilin alapúak, készülhetnek aminos, savas és egyéb speciális térhálósítással. A közös pont valamennyi alapgyanta esetében a reaktív epoxi csoport. A térhálósítás mellett egyéb adalékanyagok is jellemzőek, mint lágyítók, oxidok, fémek vagy az erőszeretettel alkalmazott erősítőszálak.

A probléma az epoxi gyantákkal és kompozitjaikkal, hogy életciklusuk végére érve a hulladékfeldolgozás a komplex összetétel miatt nem egyszerű. A kémiai újrahasznosítás során lehetőség adódik új, nagy hozzáadott értékű komponensek, akár monomerek előállítására, mellyel csökkenthető az ipar nyersanyagigénye.

Az irodalmak számottevő része, főleg azok, melyek tiszta vizet alkalmaznak, szakaszos üzemmódban dolgoznak, mely során sok termék keletkezik. Ennek oka főleg a hosszú tartózkodási idő, mely során alacsony monomerhozamot tudnak elérni. A legtöbb irodalom szálerősített kompozitokkal foglalkozik, mely szolvólízissel sokkal jobb mechanikai retencióval visszanyerhető, mint egyéb módszerekkel (pl. pirolízis). A mátrixból keletkező komplex összetételű, folyadéktermékre változóan vetnek fel hasznosítási lehetőségeket, de sok kísérlet során elhanyagolják és csak a szálakra fókuszálnak.

A munkámban egy elterjedt összetételű epoxi gyanta teljes konverziójú, félfolyamatos üzemi hidrotermális bontását valósítottam meg. A félfolyamatos kialakítás nagymennyiségű szilárd maradékot tartalmazó elválasztóműveletek esetén jellemző méretnövelési módszer, mert több párhuzamos egységgel folyamatos termelést tesz lehetővé. A kidolgozott félfolyamatos eljárás során relatív szűk termékprofilú folyadéktermék keletkezett, a főtermékek közül az egyik csak az eredeti gyanta adalékanyaga volt. A termékben a komponensek aránya módosítható a paraméterek változtatásával, úgy, hogy a teljes konverzió megmarad.

Mivel az epoxi gyantákat ritkán alkalmazzák önmagukban, így megvizsgáltam egy szélerőműlapát bontását is a kidolgozott módszerrel. A szélerőműlapátok 85 – 90%-át epoxi gyanta alapú kompozit alkotja, ami várhatóan a következő években leszerelt szélerőmű lapátok miatt a hőre keményedő kompozithulladékok 10%-t fogják jelenteni. A szélerőmű lapát bontások során elért eredményeim azt mutatják, hogy a szélerőműlapát mátrixanyaga 360 °C-

on, 3 perc víz átlagos tartózkodási idő mellett teljes mértékben lebontható, valamelyest szelektív termékprofilt és megfelelő mértékben megtisztított üvegszálakat eredményezve. Míg korábbi munkánkban [61], amikor üveggyapot hidrotermális kezelését vizsgáltuk, azt tapasztaltuk, hogy a szubkritikus víz képes bizonyos üvegszálak fém-oxid-tartalmának kioldására ezáltal egy porózus üvegszálát létrehozva, ez a most vizsgált kompozit esetében nem történt meg. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken látható, hogy a szálak felülete érintetlen maradt. Ennek oka a különböző üvegszálak eltérő SiO_2 tartalmában és ezáltal a stabilitási különbségeikben keresendő. Míg korábbi munkánk során a porózus üvegszálak egy hőszigetelésre szánt üveggyapot kémiai újrahasznosításának eredményeként keletkeztek addig a szélerőműlapátok esetében a szálak szerepe a kompozit nagymértékű erősítése. Ebből eredendően valószínűsíthető, hogy a szélerőműlapátokban található üvegszál egy nagy mechanikai és kémiai ellenállással bíró üveg típusból készült.

A kidolgozott hidrotermális bontás tehát katalizátor nélkül, csak tiszta víz és etil-acetát segédoldószer felhasználásával képes megvalósítani nagy mechanikai és kémiai ellenállású, általában deponált, kompozitrendszerek mátrix anyagának teljes konverziójú bontását. Az etil-acetát előnye, hogy a vízzel két fázist képez, így könnyű az elválasztás, valamint nem toxikus, GRAS („Generally Recognized As Safe”) oldószernek minősül. [62] A kapott tiszta szálerősítés, illetve a néhány főtermékből álló folyadéktermék pedig várhatóan visszaforgatható a vegyiparba. A visszaforgathatóság még további vizsgálatokat igényel, de sikere esetén ezáltal közelebb kerülhetünk a körforgásos gazdaság serkentéséhez, és így a 2050-re kitűzött klímasemlegességhez.

A jövőben tehát a kutatás folytatása során érdemes foglalkozni a kompozitból visszanyert üvegszál, illetve a folyadéktermékek további minősítésével, a főkomponensek izolálásával, valamint, egyéb erősítőszálakkal és adalékanyagokkal (például égésgátlók) ellátott epoxi gyanták és kompozitjaik által állított további kihívások megoldásával egy általánosan alkalmazható eljárás kidolgozása érdekében.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni hálámat és köszönetemet témavezetőmnek, Dr. Székely Editnek, aki fáradhatatlan segítséget és irányítást nyújtott a dolgozatom elkészítése során. Köszönöm a sok hasznos tanácsot, az értékes észrevételeket és azt a figyelmet, amellyel minden alkalommal támogatta munkámat.

Külön köszönet illeti konzulensemét, Kántor Petrát, aki hasznos meglátásokkal és javaslatokkal segítette munkámat. Az ő hozzájárulása nemcsak a dolgozat minőségét, hanem saját tudományos szemléletem fejlődését is nagyban segítette.

Köszönjük az ANMET Andrzej Adamcio (Lengyelország) cégnek, hogy a darált szélerőműlapátot részünkre, kérésre, költségmentesen biztosították. Köszönjük a BME Műanyag és Gumiipari Laboratóriumának az epoxi gyanta készítése során nyújtott segítséget, Dr. Koczka Béla SEM mérések során nyújtott közreműködését, valamint Dr. Balla József munkáját a GC-MS mérésekkel kapcsolatban.

A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-6-II-BME-477 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



Hivatkozások

- [1] H. Q. Pham és M. J. Marks, „Epoxy Resins”, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, köt. 13, Wiley, 2005, o. 156–238. doi: 10.1002/14356007.a09_547.pub2.
- [2] Mordor Intelligence Research & Advisory, „Epoxy Resin Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2024 - 2029)”, szept. 2024. Elérés: 2024. október 12. [Online]. Elérhető: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-epoxy-resin-market-industry>
- [3] M. Schmid, N. G. Ramon, A. Dierckx, és T. Wegman, „Accelerating Wind Turbine Blade Circularity”, 2020. Elérés: 2024. október 12. [Online]. Elérhető: <https://windeurope.org>
- [4] L. Mishnaevsky, K. Branner, H. Petersen, J. Beauson, M. McGugan, és B. Sørensen, „Materials for Wind Turbine Blades: An Overview”, *Materials*, köt. 10, sz. 11, o. 1285, nov. 2017, doi: 10.3390/ma10111285.
- [5] A. J. Nagle, E. L. Delaney, L. C. Bank, és P. G. Leahy, „A Comparative Life Cycle Assessment between landfilling and Co-Processing of waste from decommissioned Irish wind turbine blades”, *J Clean Prod*, köt. 277, dec. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123321.
- [6] N. Prileschajew, „Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde”, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, köt. 42, sz. 4, o. 4811–4815, nov. 1909, doi: 10.1002/cber.190904204100.
- [7] P. Schlack, „Manufacture of amines of high molecular weight, which are rich in nitrogen”, US2,136,928, 1935. október 9.
- [8] Pierre Castan, „Process of preparing synthetic resins”, US2,324,483, 1943. augusztus 23.
- [9] S. O. Greenlee, „Synthetic drying compositions”, US2,456,408, 1948. december 14.
- [10] S. M. Lee és P. Alto, „Electrical and Electronic Applications”, in *Epoxy Resins Chemistry and Technology 2nd Edition*, köt. 2nd edition, 1987, o. 798–899.
- [11] C. Ding és A. S. Matharu, „Recent developments on biobased curing agents: A review of their preparation and use”, 2014. október 6., *American Chemical Society*. doi: 10.1021/sc500478f.

- [12] T. Liu, Y. Zhao, Y. Deng, és H. Ge, „Preparation of fully epoxy resin microcapsules and their application in self-healing epoxy anti-corrosion coatings”, *Prog Org Coat*, köt. 188, o. 108247, márc. 2024, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2024.108247.
- [13] T. Szabó, „Mag-héj és tömör mátrix szerkezet mikrokapszulák előállítása, valamint alkalmazása öngyógyító és biolerakódás-gátló bevonatokban”, BME, Budapest, 2014.
- [14] Y. N. Kim és mtsai., „Application of supercritical water for green recycling of epoxy-based carbon fiber reinforced plastic”, *Compos Sci Technol*, köt. 173, o. 66–72, márc. 2019, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2019.01.026.
- [15] J. Delmonte és C. A. May, „Fiber-Reinforced Epoxy Composites”, in *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, köt. 2nd edition, 1987, o. 900–943.
- [16] A. F. Lewis, „Epoxy Resin Adhesives”, in *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, köt. 2nd edition, 1987, o. 668–733.
- [17] D. K. Hadad, „Physical and Chemical Characterization of Epoxy Resins”, in *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, köt. 2nd edition, 1987, o. 1104–1187.
- [18] B. Szolnoki, „Új, égésgátolt epoxigyanták és kompozitjaik kifejlesztése”, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2014.
- [19] R. Mahmoodi, O. Zabihi, M. Ahmadi, M. R. G. Ferdowsi, és M. Naebe, „Catalytic pyrolysis upcycling of waste thermosetting epoxy resin into fire-retardant additive”, *J Appl Polym Sci*, 2024, doi: 10.1002/app.56271.
- [20] European Chemicals Agency, „4,4'-isopropylidenediphenol”, 2023. Elérés: 2024. október 12. [Online]. Elérhető: <https://echa.europa.eu/hu/brief-profile/-/briefprofile/100.001.133>
- [21] T. F. Mika és R. S. Bauer, „Curing Agents and Modifiers”, in *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, köt. 2nd edition, 1987, o. 480–565.
- [22] N. B. Chapman, N. S. Isaacs, és R. E. Parker, „The Mechanism of Epoxide Reactions”, *Journal of Chemical Society*, köt. 42, sz. 7, o. 1925–1934, jan. 1959, doi: <https://doi.org/10.1039/JR9590001925>.
- [23] X. Gong, Y. Liu, X. Jia, és G. Shan, „Decomposition behavior and decomposition products of epoxy resin cured with MeHHPA in near-critical water”, *Journal Wuhan*

University of Technology, Materials Science Edition, köt. 28, sz. 4, o. 781–786, aug. 2013, doi: 10.1007/s11595-013-0768-4.

- [24] International Labour Organization, „Epiklórhidrin Nemzetközi Kémiai Biztonsági Kártyája”. Elérés: 2024. szeptember 23. [Online]. Elérhető: https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=hu&p_card_id=0043&p_version=2
- [25] World Health Organization, „Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A”, Ottawa, Canada, nov. 2010. [Online]. Elérhető: www.who.int
- [26] „NTP-CERHR Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Bisphenol A”, szept. 2008.
- [27] A. M. Molina-López, F. Bujalance-Reyes, N. Ayala-Soldado, R. Mora-Medina, A. Lora-Benítez, és R. Moyano-Salvago, „An Overview of the Health Effects of Bisphenol A from a One Health Perspective”, 2023. augusztus 1., *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/ani13152439.
- [28] J. Aungst és S. Anderson, „Final report for the review of literature and data on BPA”, jún. 2014. Elérés: 2024. szeptember 23. [Online]. Elérhető: <https://www.fda.gov/food/food-packaging-other-substances-come-contact-food-information-consumers/bisphenol-bpa-use-food-contact-application>
- [29] H. H. Borgstedt és C. H. Hine, „Toxicity, Hazards, and Safe Handling”, in *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, köt. 2nd edition, 1987, o. 1188–1202.
- [30] R. Morales Ibarra, „Recycling of thermosets and their composites”, in *Thermosets: Structure, Properties, and Applications: Second Edition*, Elsevier, 2018, o. 639–666. doi: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00020-4.
- [31] Európai Bizottság, „Az Európai Zöld Megállapodás”. Elérés: 2024. szeptember 23. [Online]. Elérhető: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/story-von-der-leyen-commission/european-green-deal_en?prefLang=hu
- [32] Európai Bizottság, „Circular economy action plan”. Elérés: 2024. szeptember 23. [Online]. Elérhető: https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en?prefLang=hu&wt-search=yes&etrans=hu

- [33] J. P. Jensen és K. Skelton, „Wind turbine blade recycling: Experiences, challenges and possibilities in a circular economy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, köt. 97, o. 165–176, dec. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2018.08.041.
- [34] M. Le Bras, N. Rose, S. Bourbigot, Y. Henry, és R. Delobel, „The degradation front model - A tool for the chemical study of the degradation of epoxy resins in fire”, *J Fire Sci*, köt. 14, sz. 3, o. 199–233, 1996, doi: 10.1177/073490419601400303.
- [35] S. V. Levchik és E. D. Weil, „Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - A review of the recent literature”, 2004. december. doi: 10.1002/pi.1473.
- [36] ETIPWind Executive Committee, „How wind is going circular - blade recycling”, 2019. Elérés: 2024. október 4. [Online]. Elérhető: <https://etipwind.eu/files/reports/ETIPWind-How-wind-is-going-circular-blade-recycling.pdf>
- [37] W. An, X. L. Wang, X. Liu, G. Wu, S. Xu, és Y. Z. Wang, „Chemical recovery of thermosetting unsaturated polyester resins”, 2022. január 21., *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1gc03724b.
- [38] E. Lester, S. Kingman, K. H. Wong, C. Rudd, S. Pickering, és N. Hilal, „Microwave heating as a means for carbon fibre recovery from polymer composites: a technical feasibility study”, *Mater Res Bull*, köt. 39, sz. 10, o. 1549–1556, aug. 2004, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2004.04.031.
- [39] B. Zhang és mtsai., „Pyrolysis process and products characteristics of glass fiber reinforced epoxy resin from waste wind turbine blades”, *Compos B Eng*, köt. 287, dec. 2024, doi: 10.1016/j.compositesb.2024.111803.
- [40] P. Muller, „GLOSSARY OF TERMS USED IN PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY”, *Pure & Appl. Chem*, köt. 66, sz. 5, o. 1077–1184, 1994, doi: <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466051077>.
- [41] K. El Gersifi, N. Destais-Orvoën, G. Durand, és G. Tersac, „Glycolysis of epoxide-amine hardened networks. I. Diglycidylether/aliphatic amines model networks”, *Polymer (Guildf)*, köt. 44, sz. 14, o. 3795–3801, jún. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00324-0.

- [42] G. Jiang, S. J. Pickering, E. H. Lester, T. A. Turner, K. H. Wong, és N. A. Warrior, „Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol”, *Compos Sci Technol*, köt. 69, sz. 2, o. 192–198, febr. 2009, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2008.10.007.
- [43] I. Okajima, M. Hiramatsu, Y. Shimamura, T. Awaya, és T. Sako, „Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic using supercritical methanol”, *Journal of Supercritical Fluids*, köt. 91, o. 68–76, 2014, doi: 10.1016/j.supflu.2014.04.011.
- [44] Y. Shibasaki, J. Kadokawa, H. Tagaya, B. Hatano, és C. Kato, „Decomposition reactions of epoxy resin and polyetheretherketone resin in sub- and supercritical water”, *J Mater Cycles Waste Manag*, köt. 6, sz. 1, o. 1–5, márc. 2004, doi: 10.1007/s10163-003-0098-2.
- [45] L. Yuyan, S. Guohua, és M. Linghui, „Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions”, *Materials Science and Engineering: A*, köt. 520, sz. 1–2, o. 179–183, szept. 2009, doi: 10.1016/J.MSEA.2009.05.030.
- [46] E. Yildirir, J. A. Onwudili, és P. T. Williams, „Recovery of carbon fibres and production of high quality fuel gas from the chemical recycling of carbon fibre reinforced plastic wastes”, *J Supercrit Fluids*, köt. 92, o. 107–114, aug. 2014, doi: 10.1016/J.SUPFLU.2014.05.015.
- [47] L. Henry, A. Schneller, J. Doerfler, W. M. Mueller, C. Aymonier, és S. Horn, „Semi-continuous flow recycling method for carbon fibre reinforced thermoset polymers by near- and supercritical solvolysis”, *Polym Degrad Stab*, köt. 133, o. 264–274, nov. 2016, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2016.09.002.
- [48] H. Iwamura, T. Sato, M. Okada, K. Sue, és H. Toshihiko, „Organic Reactions in Sub- and Supercritical Water in the Absence of Any Added Catalyst”, *Journal of Research Institute of Science and Technology, Nihon University*, sz. 132, o. 1–9, 2014, doi: https://doi.org/10.11346/cstj.2014.132_1.
- [49] M. Uematsu és E. U. Frank, „Static Dielectric Constant of Water and Steam”, *J Phys Chem Ref Data*, köt. 9, sz. 4, o. 1291–1306, 1980, doi: 10.1063/1.555632.
- [50] W. L. Marshall és E. U. Franck, „Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bars New International Formulation and its background”, *J Phys Chem Ref Data*, köt. 10, sz. 2, o. 295–304, 1983, doi: 10.1063/1.555643.

- [51] G. Oliveux, L. O. Dandy, és G. A. Leeke, „Degradation of a model epoxy resin by solvolysis routes”, *Polym Degrad Stab*, köt. 118, o. 96–103, aug. 2015, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2015.04.016.
- [52] Y. Liu, J. Liu, Z. Jiang, és T. Tang, „Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water: Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency”, *Polym Degrad Stab*, köt. 97, sz. 3, o. 214–220, márc. 2012, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2011.12.028.
- [53] H. U. Sokoli, J. Beauson, M. E. Simonsen, A. Fraisse, P. Brøndsted, és E. G. Søgaaard, „Optimized process for recovery of glass- and carbon fibers with retained mechanical properties by means of near- and supercritical fluids”, *J Supercrit Fluids*, köt. 124, o. 80–89, jún. 2017, doi: 10.1016/J.SUPFLU.2017.01.013.
- [54] J. S. dos Passos, M. Glasius, és P. Biller, „Screening of common synthetic polymers for depolymerization by subcritical hydrothermal liquefaction”, *Process Safety and Environmental Protection*, köt. 139, o. 371–379, júl. 2020, doi: 10.1016/J.PSEP.2020.04.040.
- [55] R. Piñero-Hernanz és mtsai., „Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water”, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, köt. 39, sz. 3, o. 454–461, márc. 2008, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2008.01.001.
- [56] W. Dang, M. Kubouchi, H. Sembokuya, és K. Tsuda, „Chemical recycling of glass fiber reinforced epoxy resin cured with amine using nitric acid”, *Polymer (Guildf)*, köt. 46, sz. 6, o. 1905–1912, febr. 2005, doi: 10.1016/J.POLYMER.2004.12.035.
- [57] Hegyi Mihály, „Biszfénol-A monomer előállítása poli(biszfénol-A-karbonát) hidrotermális depolimerizációjával”, TDK dolgozat, BME, Budapest, 2022.
- [58] P. K. Kanaujia, Y. K. Sharma, M. O. Garg, D. Tripathi, és R. Singh, „Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass”, *J Anal Appl Pyrolysis*, köt. 105, o. 55–74, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2013.10.004.
- [59] J. A. Onwudili, E. Yildirir, és P. T. Williams, „Catalytic hydrothermal degradation of carbon reinforced plastic wastes for carbon fibre and chemical feedstock recovery”, *Waste Biomass Valorization*, köt. 4, sz. 1, o. 87–93, márc. 2013, doi: 10.1007/s12649-013-9204-4.

- [60] S. E. Hunter, C. A. Felczak, és P. E. Savage, „Synthesis of p-isopropenylphenol in high-temperature water”, *Green Chemistry*, köt. 6, sz. 4, o. 222–226, 2004, doi: 10.1039/b313509h.
- [61] P. Kántor, J. Béri, B. Képes, és E. Székely, „Glass Wool Recycling by Water-Based Solvolysis”, *ChemEngineering*, köt. 8, sz. 5, o. 93, szept. 2024, doi: 10.3390/chemengineering8050093.
- [62] S. M. Cohen és mtsai., „GRAS 29 Flavoring Substances”, *Food Technology Magazine*, köt. 74, sz. 3, o. 44–65, márc. 2020.

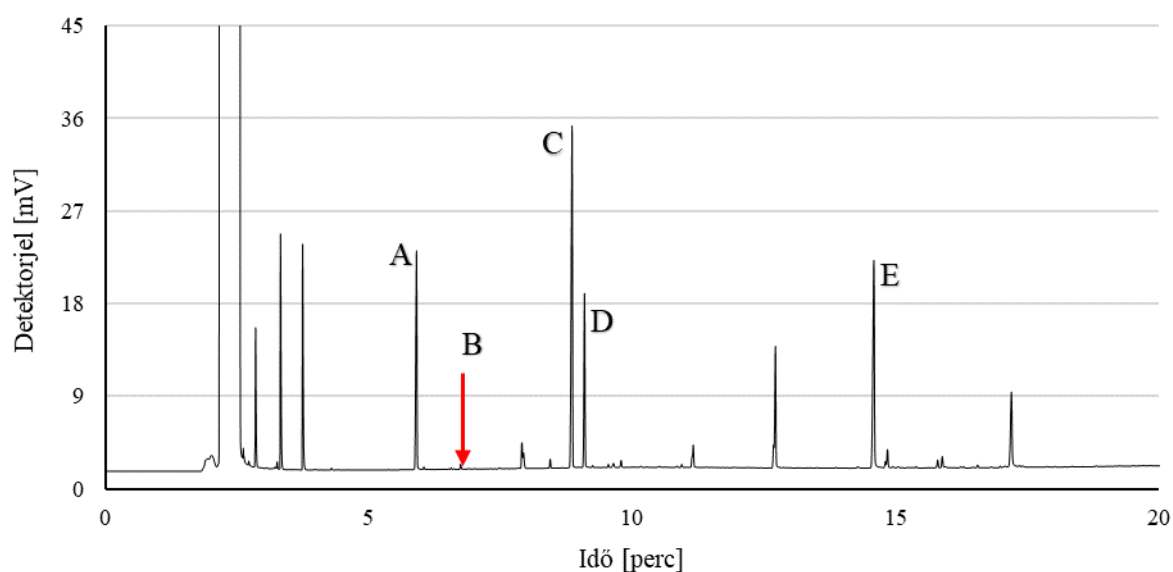
Függelék

F1. A benzil-alkohol nélküli gyanta bontása

A mérés adatai az 1.F-táblázatban, míg a mérés során kapott folyadéktermék szerves fázisának kromatogramja az 1.F-ábrán látható.

1. F-táblázat A benzil-alkohol nélkül készült gyanta bontásának paraméterei

Bemérés [g]	ÁTI [perc]	Nyomás [MPa]	Hőmérséklet [°C]
0,5021	1,5	22,5	345



1. F-ábra A benzil-alkohol nélkül készült epoxi gyanta bontása során keletkezett szerves fázis összetétele (A: fenol, B: benzil-alkohol csúcs helye, C: belső standard [2,3,5-trimetil-fenol], D: izopropenil-fenol, E: BPA)

F2. Víz térfogatáramok számítása

Az átlagos tartózkodási időt definiáló képletet (lásd 5.3. fejezet) átrendezve a víz térfogatáramra:

$$\text{Víz térfogatáram} \left[\frac{\text{ml}}{\text{perc}} \right] = \frac{\text{Reaktor feltöltési tömege [g]}}{\text{ÁTI [perc]} \cdot \text{Sűrűség} \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]}$$

A víz sűrűségértékeit a 2.F-táblázat tartalmazza a különböző mérési paramétereken. A kiszámított térfogatáram értékek pedig a 3.F-táblázatban találhatók.

2. F-táblázat A víz sűrűsége a mérések paraméterein [1f]

Nyomás [MPa]	Hőmérséklet [°C]	Sűrűség [g/ml]
25,0	360	0,58931
25,0	345	0,64091
25,0	330	0,68074
22,5	360	0,57221
22,5	345	0,63126
22,5	330	0,67405
20,0	360	0,54801
20,0	345	0,62011
20,0	330	0,66676

3. F-táblázat A víz térfogatárama a különböző mérések során

Mérés kódja	Hőmérséklet [°C]	Nyomás [MPa]	Víz sűrűsége [g/ml]	ÁTI [min]	Víz térfogatáram [ml/min]
A-1	330	20,0	0,66676	3	2,295
A-2	330	25,0	0,68074	3	2,248
A-3	360	20,0	0,54801	3	2,792
A-4	360	25,0	0,58931	3	2,596
A-5	345	20,0	0,62011	2	3,701
A-6	345	25,0	0,64091	2	3,581
A-7	345	20,0	0,62011	4	1,850
A-8	345	25,0	0,64091	4	1,790
A-9	330	22,5	0,67405	4	1,702
A-10	360	22,5	0,57221	2	4,011
A-11	330	22,5	0,67405	2	3,405
A-12	360	22,5	0,57221	4	2,005
A-13	345	22,5	0,63126	3	2,424
A-14	345	22,5	0,63126	3	2,424
A-15	345	22,5	0,63126	3	2,424

F3. Koncentrációk meghatározása belső standard módszerrel – lineáris válaszfaktor számolás

Az adott i komponens lineáris válaszfaktorát (LV) az alábbi képlet írja le:

$$LV_i = \frac{c_i \cdot A_i}{A_{std} \cdot c_{std}} = \frac{m_i \cdot A_i}{A_{std} \cdot m_{std}}$$

Ahol c a koncentrációt [mg/g], m a tömeget [mg], A pedig a csúcs alatti területet [-] jelöli. A komponensek lineáris válaszfaktorát az 4.F-táblázat tartalmazza.

4. F-táblázat Lineáris válaszfaktor meghatározás

Komponens	m [mg]	A [-]	LV [-]
Fenol	37,7	500732	1,62
Benzil-alkohol	40,6	561581	1,95
Biszfénol A	34,6	337204	1,18
2,3,5-trimetil-fenol (std)	34,6	398323	1,00
Izopropenil-fenol	5,3	731584	0,88
2,3,5-trimetil-fenol (std)	5,7	774998	1,00

Az i komponens koncentrációja [mg/g] tehát:

$$c_i = \frac{A_i}{A_{std}} \cdot c_{std} \cdot LV$$

F4. Szitaanalízis

A darált szélerőműlapát 114,44 g tömegű mintarészletének szemcseméreteit szitaanalízissel vizsgáltuk. Eredményeit a 5.F-táblázat foglalja össze, míg az ábrázolt görbék a 2F-ábrán láthatók. A szemcseeloszlásra jellemző függvényeket az alábbi képletek írják le, ahol m az adott szitán maradt frakció tömege [g]:

Maradvány (R) az i szitán:

$$R_i[\%] = \frac{\sum_{j=1}^i m_j}{\sum_{j=1}^n m_j} \cdot 100\%$$

Eloszlás (E) az i szitán:

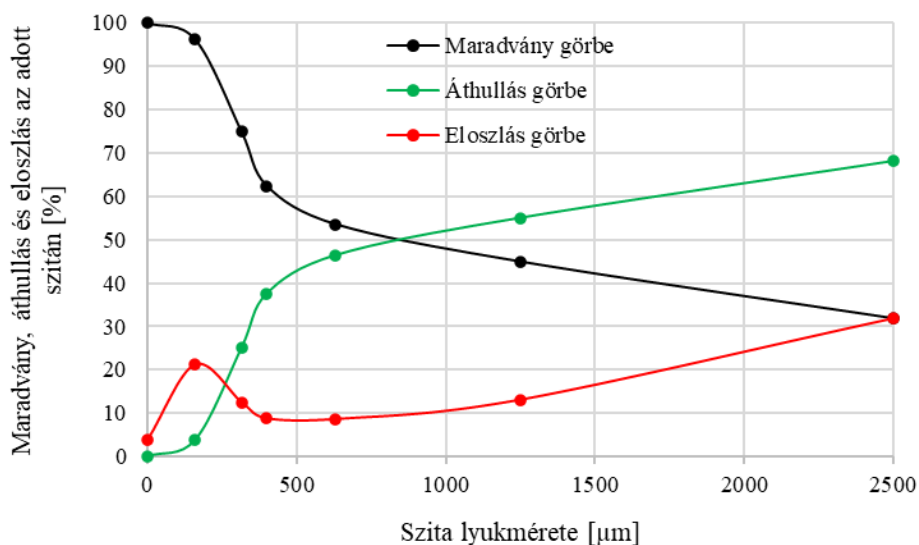
$$E_i[\%] = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^n m_j} \cdot 100\%$$

Áthullás (D) az i szitán:

$$D_i[\%] = 100\% - R_i[\%]$$

5. F-táblázat A szitaanalízis eredményei: a maradvány, áthullás, illetve eloszlás az egyes szitákon

Szita száma	Szita lyukmérete [μm]	m [g]	R [%]	D [%]	E [%]
1	2500	36,47	31,87	68,13	31,87
2	1250	14,98	44,96	55,04	13,09
3	630	9,86	53,57	46,43	8,62
4	400	10,07	62,37	37,63	8,80
5	315	14,33	74,90	25,10	12,52
6	160	24,28	96,11	3,89	21,22
7	0	4,34	99,90	0,00	3,79



2. F-ábra A darált szélerőmű lapát szitaanalízisének eredménye grafikusán ábrázolva

A maradványgörbét a Rosin-Rammler-függvénnyel közelíthetjük, ahol x_0 és n a halmazra jellemző állandók [2f]:

$$R_{RR} = e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^n} \Rightarrow D = 1 - R_{RR} = 1 - e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^n}$$

Az adott szemcseméret gyakorisága (p) az áthullás méret szerinti differenciálja:

$$p = \frac{dD}{dx}$$

A főszemcseméret a gyakorisággörbe maximumánál van, ahol a görbe deriváltja 0, vagyis ahol az áthullásgörbe második deriváltja 0, tehát inflexiós pontja van. A deriválásokat elvégezve és x helyére beírva $x_{f\delta}$ főszemcseméretet:

$$x_{f\delta} = \sqrt[n]{\frac{n-1}{n}} \cdot x_0$$

A képletben szereplő állandók meghatározását (az áthullás görbe inflexiós pontját közrefogó) két frakció adatainak behelyettesítésével végeztem:

$$R_5 = e^{-\left(\frac{x_5}{x_0}\right)^n}$$

$$R_6 = e^{-\left(\frac{x_6}{x_0}\right)^n}$$

$$0,7490 = e^{-\left(\frac{315}{x_0}\right)^n}$$

$$0,9611 = e^{-\left(\frac{160}{x_0}\right)^n}$$

$$n = 2,93$$

$$x_0 = 481 \mu\text{m}$$

$$x_{f\delta} = \sqrt[n]{\frac{n-1}{n}} \cdot x_0 = \sqrt[2,93]{\frac{2,93-1}{2,93}} \cdot 481 \mu\text{m} = 417 \mu\text{m}$$

Mivel a számolások alapján a főszemcseméret⁷ 417 μm , így a 400 μm szitán fennmaradt frakcióval végeztük a bontást.

⁷ A 2500 μm szitán maradt szemcséktől a túl nagy méret miatt eltekintettünk.

Függelék hivatkozások

[1f] National Institute of Standards and Technology: Chemistry Webbook SRD 69, Thermophysical Properties of Fluid Systems, Hozzáférés: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> 2024.10.23.

[2f] Dr. Kósa Levente, Lukenics Jánosné dr., Dr. Verba Attila: Vegyipari géptan, Műegyetemi Kiadó, 2007, 170-172, 65017