



Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia



2022

**Hidegburkolatként alkalmas kompozit anyagrendszer fejlesztése
műanyag hulladékból**

Készítette: Steiner Gréta, Anyagmérnök BSc hallgató

Témavezető: Dr. Varga Csilla, Dr. Kovács András

Mérnöki Kar, Anyagmérnöki Intézeti Tanszék és Fenntarthatósági
Megoldások Kutatólaboratórium,

A pályamunka lezárásának dátuma: 2022.11.06.

Absztrakt

A műanyagokat bonyolult kémiai eljárásokkal állítják elő, azonban a hosszú ideig tartó lebomlás, illetve biológiai átalakulás miatt a természetbe már nem forgathatóak vissza, sőt, károsíthatják is azt. Emellett fontos napjainkban a növekvő energia árak mellett is arra törekedni, hogy egyre több műanyagot tudjunk újrahasznosítani és minél kevesebbet kelljen hulladékként kezelni.

A plasztikhulladékok mellett még fontos kiemelni az építőiparban keletkező porhulladékokat is, amelyek jelentős környezetterhelést okoznak. Az építőipari hulladékpor fő problémái a kis szemcseméret, amely nagy fajlagos felületet eredményez. Továbbá egészségügyi kockázatokat is jelenthet kezelése és tárolása.

A kutatásom során mátrixként poliolefin anyagrendszereket, diszperz fázisként por hulladékot alkalmaztam olyan termék előállítására, amely alkalmas lehet épületek hidegburkolására is.

A hulladékanyagokat nagyműszeres eljárásokkal vizsgáltam, mint például lézeres szemcseméret analízis, pásztázó elektronmikroszkópia, termoanalitika. A megszerzett információk ismeretében megkezdtem a beágyazási folyamatokat különféle por hulladék - műanyag hulladék koncentrációkban. A kész és homogén műanyagtermékekből ezután préseléssel próbadarabokat készítettem, amiket CT vizsgálatnak, illetve mechanikai teszteknek vettem alá.

Az eddigi eredmények alapján a poliolefin mátrixba akár 80 (m/m)%-ban lehet homogenizálni porhulladékot, a kompozit egyes mechanikai tulajdonságait különféle összeférhetőséget javító adalékanyagok segítségével sikerült javítani.

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. Szakirodalmi összefoglaló:.....	2
2.1. Anyagrendszerek jellemzői por és műanyag társítása esetén	2
2.2. Célkitűzés	5
3. Kísérleti rész	6
3.1 Felhasznált anyagok	6
3.1.1. Mátrix fázis.....	6
3.1.2. Töltőanyag	7
3.2. A kompozitok előállítása	9
3.3. Vizsgálati módszerek.....	10
4. Eredmények és értékelése.....	10
4.1. A töltőanyagként alkalmazott por jellemzése.....	10
4.2. Az előállított kompozitok mechanikai jellemző tulajdonságai.....	17
5. Összefoglalás	25
6. Irodalomjegyzék	27

1. Bevezetés

Napjainkban a körforgásos gazdasági szemlélet szükségszerű terjedésével a hulladék-újrahasznosítás egyre nagyobb figyelmet kap a tudományos és ipari szakterületeken. Az éves szinten keletkező kiemelkedően nagy mennyiségű műanyag hulladék mellett, figyelmet kell fordítani a szervesetlen, kémiaiilag nem, de egészségügyileg veszélyesnek tekinthető, nagy mennyisége és kis szemcsemérete miatt kifejezetten nehezen kezelhető por hulladékok újrahasznosítására [1, 2, 3].

Az ipari szervesetlen, porhulladékok területén a szakirodalom a csiszolási, polírozási és vágási eljárások során keletkező márvány és gránit porokra koncentrál [4 – 12]. Ezeknél gyakori a portland cement melletti alkalmazhatóság vizsgálata, ahol fontos kiemelni, hogy csak bizonyos szemcseméret felett használható a keletkezett por [2]. Más esetekben az útépítőipar a bitumenhez keverést választja [13]. A legtöbb esetben azonban termoplasztikus műanyag hulladékok újraolvasztásakor használják fel a hulladék porokat [5 – 12], egyes esetekben duroplasztikus mátrixot alkalmaznak [16, 17]. A környezetvédelmi és gazdaságossági elveket figyelembe véve előnyt jelent olyan technológia fejlesztése, melynél a felhasznált por és a mátrixként használt polimer anyagrendszer is hulladék. Ennek a feltételnek a termoplasztikus műanyag hulladékok felhasználása tesz eleget. Ezzel kapcsolatosan is találhatók források a szakirodalomban, azonban legtöbb esetben tiszta poli-etilén (PE), poli-propilén (PP), poli-etilén-tereftalát (PET) és akrilnitril-butadién-sztirol (ABS) műanyagok mellett használnak fel kizárólag vágási, csiszolási és polírozási eljárások során keletkező márvány, illetve gránit hulladék porokat [4 – 12]. Más esetben műanyag hulladékot használnak fel, azonban nem hulladékként keletkező por (pl. wollasztont) felhasználásával hoznak létre kompozit anyagrendszert [14]. Valódi gyűjtött, válogatott műanyag hulladékok ilyen típusú felhasználhatóságát nem vizsgálják. Továbbá őrlési eljárások során keletkező és szemcseméret szerinti elválasztást (szitálás) követően keletkező ipari porhulladékok esetén sem vizsgálták az alkalmazhatóságot.

Jelenleg Magyarországon évi 200 000 – 300 000 tonna útépítési finompor hulladék keletkezik. Az útalapok előállításakor az őrlés során leválasztják a fel nem használható 100 µm-nél kisebb szemcseméretű frakciót, melynek a szárítás következtében nedvességtartalma megközelítőleg nulla. Összetételét tekintve mészkő, dolomit, illetve vulkanikus por. A por hulladék felhasználása jelenleg nem megoldott, az agrár területen való, illetve cementhabarcsban való felhasználása sikertelen. Ennek oka kis szemcsemérete. [15]

2. Szakirodalmi összefoglaló:

2.1. Anyagrendszerek jellemzői por és műanyag társítása esetén

2018-ban Çınar és Kar [7] publikálták munkájukat, melyben Törökországban hulladékként keletkezett márvány port ágyaztak be hulladék PET őrleménybe maximum 25(m/m)%-ban. A márványpor vágási eljárás során keletkezett, melyet újra őrlést követően 50 és 100 µm közötti, illetve 100 µm alatti frakciókra választottak le szitálási eljárással. Próbatesteiket extrudálással állították elő. Mérési eredményeik alapján a márványpor hozzáadásával javultak a kompozit tűzállósági, gyulladási tulajdonságai, növekedett a hajlítószilárdsága és mikrokeménysége. Azonban a minták nyúlási és ütésállósági tulajdonságai romlottak.

Awad és Abdellatif [5] tanulmányuk bevezetésében bemutatják a finom márvány porhulladék felhasználásával kapcsolatos, korábbi szakirodalmi eredményeket. Ezek alapján elsőként Çınar és Kar [7] kísérelték meg a márványpor termoplasztikus polimer mátrixba ágyazását. Awad és Abdellatif a hivatkozott munkájuk során kereskedelmi (Lotréne® FD0474) kis sűrűségű polietilént (LDPE) használtak fel mátrixként. Diszperz fázisként pedig 16 µm átlagos szemcseméretű márványport alkalmaztak 100 °C-os szárítást követően. A márványpor-tartalom területén 50 (m/m)% határig hoztak létre kompozitokat, mert ennél nagyobb portartalom esetén már nem volt lehetséges a homogén elosztatás. Mérési eredményeik szerint a portartalom növekedésével javultak a kompozitok mechanikai tulajdonságai, illetve a kompozit termikus stabilitása.

Awad és munkatársai [4, 6] munkáikban bemutatják a márvány és gránit építőipari elemek vágásánál és feldolgozásánál keletkező porhulladék nagy sűrűségű polietilénben (HDPE) való használhatóságának lehetőségeit. Egyik esetben szitaanalízissel választották el a különböző szemcseméretű frakciókat, melyek közül a 75, 440, 701 és 2300 µm-es szemcseméret-tartományokat különböztették meg [6], másik tanulmányukban pedig 1350, 475, 387 és 37 µm-es átlagos szemcseméretet határoztak meg. A legnagyobb áthullási hányadot produkáló 701 µm-es frakció esetén, illetve a 387 µm-es átlagos szemcseméretű frakció felhasználásával készítettek 10 – 70 (m/m)%-ig próbatesteket, illetve 50 (m/m)%-os portartalom mellett a különböző szemcseméretfrakciókkal egy-egy sorozatot. Mérési eredményeik alapján a korábbi tanulmányukhoz hasonlóan [5] megállapították, hogy 50 (m/m)% portartalom felett már a

szemcseaggregáció miatt romlanak a mechanikai tulajdonságok, illetve egy bizonyos átlagos szemcseméret felett a diszperz fázis fajlagos felületének csökkenésével romlanak a szilárdsági tulajdonságok (pl.: hajlítoszilárdság). A közzétett publikációikban részletesen bemutatják a különböző összetételek és szemcseméretetek esetén tapasztalható mechanikai, termikus tulajdonságokat.

Awad és munkatársai [9] a korábbi LDPE és HDPE mátrixokon végzett kutatásait folytatva polipropilén (PP) mátrixban is vizsgálták a márvány feldolgozása során keletkező porhulladék diszperz fázisként való alkalmazhatóságát. Jelen munkájukban 1350 μm , 475 μm , 387 μm és 37 μm lyukbőségű szitasorozattal hoztak létre négy különböző méretű szemcseméretfrakciót. Korábbi kutatásaikhoz hasonlóan 10 – 70 (m/m)% tartományban alkalmazták a porhulladékot a közepes 387 μm -es frakció felhasználásával, emellett pedig 40 (m/m)% portartalmú kompozit esetén vizsgálták a különböző szemcseméretetek alkalmazásának hatását a kompozit anyagrendszer termikus és mechanikai tulajdonságaira. A mechanikai és termikus tulajdonságok alakulásában tapasztalataik megegyeznek a korábbi LDPE és HDPE kísérletek eredményeivel [4, 5, 6], azzal a különbséggel, hogy PP alkalmazásakor a mechanikai tulajdonságok romlása már 40 (m/m)% mennyiségű por hozzáadása felett megkezdődik. Ezt a jelenséget ennél a mátrixnál is a szemcsék agglomerációjának tulajdonítják, mely így akadályozza a homogén eloszlás kialakulását, illetve szemcseméretnövekedést okoz, így rontva a mechanikai tulajdonságokat.

Awad és munkatársai [10] kutatásaik folytatásaként márvány és gránit port használtak diszperz fázisként PP mátrixban. Korábbi tanulmányukhoz képest jelentős különbség a diszperz fázisként felhasznált por szemcseméretében és az alkalmazott por koncentrációban van. Ez esetben a szemcseméretanalízis és a pásztázó elektronmikroszkópia által bizonyított módon 300-400 nm-es jellemző szemcseméretű port használtak fel. Illetve a korábban alkalmazott 10 – 70 (m/m)%-nél kisebb 10 – 60 (m/m)% tartományban hoztak létre próbatesteket. Mechanikai és egyéb fizikai tulajdonságok területén a korábbiakhoz hasonló eredményeket kaptak, azonban ez esetben nem vizsgálták a szemcseméret hatását a tulajdonságokra. Az általuk alkalmazott szemcseméret tartomány már a PM10 és PM5 szállópor kategóriákba esik, így ezek felhasználhatóságának vizsgálata egészségvédelmi szempontból is jelentős.

Chandra Sekhara Rao és munkatársai [14] nagysűrűségű polietilén hulladékot mátrixként alkalmazva vizsgálták a wollasztonit diszperz fázis hozzáadását, így olyan kompozit anyagrendszert hoztak létre, amely burkolóanyagként (pl. csempe) használható fel az építőanyagiparban. Tanulmányukban a szerzők nem tesznek közzé részletes információkat az alkalmazott wollasztonit szemcseméretét, esetleges előkezelését (pl. szárítás) illetően, illetve az alkalmazott hulladékanyaggal kapcsolatosan sem. Kísérleteik során 5, 10 és 15 (m/m)% mennyiségű diszperz fázist adagoltak a kompozit anyagrendszerhez. Kísérleti eredményeik alapján a létrehozott csempe mintadarabok a kerámia csempékkel kapcsolatos elvárásokat képesek teljesíteni, emellett pedig fontos jó kémiai ellenállóképességük, mely alkalmassá tehetik őket a kémiailag agresszív (pl. off-shore olajfúrótornyokon) környezetben való alkalmazásra is.

Lendvai és munkatársai [8] kereskedelmi forgalomban kapható újrahasznosított polietilén-tereftalátot (rPET) mátrixként alkalmazva márványport használtak diszperz fázisként. Kutatásaik során Indiából származó 5-15 μm átlagos szemcseméretű márványport használtak fel, melyet 0, 2,5, 5, 10 és 20 (m/m)% arányban adtak hozzá az rPET mátrixhoz. A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeivel összhangban megállapították, hogy a 10 (m/m) %-nál nagyobb mennyiségű diszperz fázist tartalmazó kompozitok esetében már nem oszlatathatók el homogén módon a diszperz fázis szemcséi az agglomeráció következtében, emiatt pedig a mechanikai és egyéb fizikai tulajdonságok már előnytelen irányban változnak. Vizsgálataik eredményeként meghatározták, hogy a 2,5-5 (m/m)% márványpor tartalom tekinthető optimálisnak a kompozit anyagrendszer szempontjából.

Duroplasztikus polimerek területén poliésztert mátrixnak használva Nayak és Satapathy [16] vizsgálták a márványpor diszperz fázisként való felhasználhatóságának lehetőségét. Kísérleteik során 58, 110 és 155 μm szemcsefrakciókat választottak szét szitálási eljárással, majd 0, 8, 16, 24, 32 és 40 (m/m)% mennyiséget adtak hozzá a poliészter mátrixhoz. Mérési eredményeik alapján megállapították, hogy a márványpor adalékolásával csökken a kompozitok húzó és hajlítószilárdsága, azonban a nyomó- és ütési szilárdsága növekszik.

Gomes és munkatársai [17] samott téglapor és kőbányapor felhasználásával, epoxigyanta mátrixszal dísz burkolókő idomokat hoztak létre. Ennek során 80 (m/m)% kőbányában keletkező hulladék port és samott téglaport homogenizáltak 20 (m/m)% epoxi gyanta mátrixban. A legjobb eredményt akkor kapták, amikor 48 (m/m)% kőbányaport és 32 (m/m)% samott téglaport alkalmaztak. Eredményeik alapján a létrejött díszburkoló elemek megfelelnek a Braziliában érvényes, erre vonatkozó szabványoknak, beleértve a sűrűséget, vízfelvételt és a mechanikai szilárdságot is.

2.2.

Célkitűzés

Kutatásom célja olyan, útépitési technológiában keletkező (200.000-300.000 tonna/év) nagy finomságú por hulladék értéknövelő újrahasznosítása, amelyre eddig nem találtak megoldást.

A munkámban kétféle műanyag-hulladék kétféle útépitőipari porhulladékkal való társításának a lehetőségét vizsgáltam, melynek a fő célja egy olyan értékadó eljárás kifejlesztése volt, amely két hulladékanyagból egy érdemben használható kompozitanyag jön létre. A késztermék lakossági felhasználás mellett, akár ipari felhasználásra is alkalmas legyen. A hulladékanyagok közül a mosószeres flakon újrahasznosítása problémát jelentett, a hulladék porok felhasználása pedig teljes mértékben megoldatlannak volt tekinthető.

3. Kísérleti rész

A kutatásom során mátrixként két fajta hulladékműanyag (HDPE) anyagrendszert, diszperz fázisként kétfajta por hulladékot alkalmaztam. Az egyik hulladékfajta polimert rózsaszín kupak darálék formájában kaptam, míg a másik hulladékfajtát mosószeres flakonok darálékaként. A felhasznált por hulladékok magyarországi úépítőipari vállalatoktól származnak, melyek útalapok létrehozásakor használt közúzalék őrlésekor keletkeznek. Közös tulajdonságuk, hogy szemcseméretük 100 μm -nél kisebb, ugyanis ezt méret szerint elválasztják, más tekintetben pedig az üzemekből való kiadáskor víztartalmuk megközelítőleg 0%, mely természetesen a tárolás és szállítás esetén kis mértékben növekedhet.

Fontos továbbá megemlíteni, hogy a kísérletekhez felhasznált hulladékanyagok mindegyik iparág és természetesen a környezet számára is problémát jelentenek, ugyanis a porhulladékról korábban már bebizonyosodott, hogy sem agrár, sem pl. kötőanyagipari területen nem használhatók fel. A műanyag hulladékokkal kapcsolatban pedig ki kell emelni, hogy a mosószeres flakonok a polietilén tartalmuk mellett PET-et is tartalmazznak, mely a legtöbb esetben akadályozza a felhasználhatóságot, így gyakorlatilag a jelenlegi eljárásokkal fel újra nem hasznosító hulladékfrakciókat jelentenek. Természetesen jogosan merülhet fel a kérdés, hogy milyen módon valósítható meg ipari méretekben a különböző hulladékfrakciók elválasztása. Erre Egyetemünkön számos kutatás zajlik, melynek eredményeképpen már nagy fejlettségi szintet elérő elektronikus hulladékválogató rendszerek üzemelnek számos hulladékgyűjtő telepen. Azonban e területnek a vizsgálata nem képezi jelen dolgozat tárgyát.

3.1 Felhasznált anyagok

3.1.1. Mátrix fázis

A kísérletekhez felhasznált hulladék polietilén műanyagokat a 3.1. táblázat foglalja össze, mely jól szemlélteti, hogy a mátrixként alkalmazott anyagok húzószilárdsága között 20% a különbség, a szakadási nyúlásban 98%. A kettő közül a mosószeres flakon húzószilárdsága kisebb, mert több, különböző minőségű HDPE alkotja. Ki kell emelni, hogy a mátrix fázisként felhasznált műanyag hulladékok mindkét esetben termoplasztikus anyagrendszerek, melyek az újrahasznosítási körülmények helyes megválasztása mellett, az elérhető legkisebb szerkezetbeli (termikus és mechanikus degradáció) károsodással alakíthatók ismét hasznos anyagrendszerekké.

3.1. táblázat: A kísérletek során felhasznált hulladék poliolefin

	Mosószeres flakon („M”)	Kupak („K”)
kiszerelési forma	regranulátum	regranulátum
származási ország	Magyarország	Magyarország
húzószilárdság (MPa)	21,3	26,9
hajlítószilárdság (MPa)	21,2	20,4
szakadási nyúlás (%)	21,1	1,3

3.1.2. Töltőanyag

Kísérleti munkám során kétfajta hulladékporral dolgoztam. Mindkettő az aszfaltút építés során, a rétegrendben alkalmazott közúzalék előállításakor keletkező nagy finomságú por, amelyeknek fő tulajdonságait a 3.2. táblázatban foglaltam össze.

A fő alkotóelemeket röntgendiffrakciós (XRD) méréssel, a szennyeződések EDAX, a szerkezeti víztartalmat pedig termoanalitikai módszerrel határoztam meg.

Fontos tulajdonság mindkét anyagrendszer esetén, hogy ilyen kis szemcseméret mellett, ilyen összetétellel nem adagolhatók vissza az aszfaltgyártási technológiába, mert a kész aszfalt felületén repedéseket okoznak. Emellett a korábban említett agrár, illetve kötőanyagipari területeken pedig a finom szemcseméret miatt nem használhatók fel. Az első esetben, mivel 10 µm-nél kisebb szemcséket is tartalmaznak már a PM10 kategóriába esnek, melyekből 100 000 tonnás nagyságrendeket a termőföldekre kiszórva jelentős egészségügyi kockázatokat jelentenek. E kockázatokon túl a termőföldek tulajdonságait a szakértők szerint jelentősen rontja. A kötőanyagiparban a nagyon finom szemcseszerkezet nagy vízfelvételt is jelent, ez a cementek esetén oly mértékben eltolja a víz cement tényezőt, hogy a korábbi vizsgálatok tanulsága szerint a beton bedolgozhatatlanná válik. Így a nagy mennyiségű por hulladék eddig újrahasznosítatlanul halmozódott a lerakókban, jelentős költségeket és kockázatokat hárítva az útépítőipari vállalatokra.

3.2. táblázat: Az alkalmazott poranyagok általános tulajdonságai

Tulajdonság	D1 porminta	F1 porminta
Főalkotója	mészkö	dolomit
Átlagos szemcseméret	30 μ m	40 μ m
Szennyeződések	vas	illmenit
Szerkezeti víztartalma (%)	3,0%	2,5%
Származási hely	Magyarország	Magyarország

A poranyagok általános tulajdonságait az alábbi vizsgálatokkal támasztottam alá. A röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokat Philips PW3710 típusú röntgendiffraktométerrel és CuK α sugárzással (50 kV, 40 mA) végeztem. A 4°2 θ kezdő szöggel és 0,02°2 θ /s sebességgel (0,02°2 θ lépésközzel, 1 s lépésenkénti várakozási idővel) végzett méréseknél 1°-os divergencia- és szóráscsökkentő rést alkalmaztam. Az adatgyűjtés az X'Pert Data Collector szoftverrel történt. A csúcspozíciók, a félértékszélesség (FWHM), illetve a vizsgált porokat alkotó fázisok meghatározásához a röntgenfelvételeket az X'Pert High Score Plus, illetve az X'Pert Data Viewer szoftver segítségével értékeltem. (Az ábrákon a °2 θ °2Theta-ként szerepel.)

A termoanalitikai vizsgálatokkal a főleg karbonátokat tartalmazó por minták hevítés hatására lejátszódó kémiai és fizikai folyamatait vizsgáltam. A hőtartalom megváltozása sok esetben tömegváltozással is jár, melynek vizsgálatára a termogravimetriás (TG) módszerek alkalmasak. Az előzetes információk alapján víztartalommal nem rendelkező minták esetén visszaellenőrizhető az esetlegesen jelenlévő víztartalom, mert annak távozása tömegváltozással, illetve hőelvonással jár, ezért megjelenik a TG, DTG és DTA felvételeken is. Emellett a valószínűsíthető karbonáttartalom miatt, annak bomlása során a CO $_2$ távozása tömegváltozással jár, illetve a folyamat hőszínezetét is nyomon követhetjük a DTA felvételeken. A TG görbék értékelését nehezítheti, ha az egymást követő tömegváltozási lépcsők átlapolnak. A szelektivitás növelése a derivált TG (DTG) görbe felvételével oldható meg. A DTG görbe a tömegváltozás sebességéről nyújt felvilágosítást, így alkalmas az átlapoló

részfolyamatok, illetve azok pontos helyének meghatározására [121]. A termikus analízisnél MOM Derivatograph Q-1500D és Netzsch TG 209 típusú berendezést használtam. A készülékek mérési hibája $\pm 0,01\%$ (m/m). A bemérés a különböző kísérletek során 100 mg volt. A mintákat statikus levegő atmoszférában, korund téglában, és korund inert anyaggal hevítettem $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fűtési sebességgel. A maximális hőmérséklet 1000°C volt. A mérések kiértékeléséhez a MOM WINDER szoftvert alkalmaztam.

A SEM felvételek FEI Appreo S pásztázó elektronmikroszkóppal és szekunder elektron detektorral készültek. A gyorsítófeszültség minden esetben 5.00kV volt. A lokális feltöltődések elkerülése érdekében a minták felületét BALZERS SCD 020 típusú katódporlasztó berendezéssel, elektromosan vezető, platina-palládium bevonattal láttam el.

A kiindulási anyagok szemcseméret-eloszlását és annak mediánját (D50) Fritsch „Analysette 22 Next Nano” típusú lézeres granulométerrel határoztam meg. A készülék egy nedves diszpergáló egységgel és egy ultrahangos káddal van ellátva, a mérések elvégzése egy 532 nm -es hullámhosszon működő zöld lézer segítségével a Fraunhofer-féle elhajlási elv alapján történik, a mérési tartomány pedig $0,01\text{--}3800\text{ }\mu\text{m}$ közötti. A vizsgálatok megkezdése előtt a megfelelő diszpergálás elérése és szemcsék közti aggregáció megszüntetése érdekében a berendezés 30 s-ig az ultrahangos keverővel és szivattyúval ellátott vizes kádban kezelte a mintákat.

3.2. A kompozitok előállítása

Kísérleti munkám során 10, 20, 30, 40 (m/m)% poranyag tartamú kompozitokat készítettem. A kompozitok előállítása két lépésben történt. A kétfajta poranyagot (D1, F1) először hengerszék (3.3. ábra, Scientific Laboratóriumi Hengerszék) segítségével dolgoztam be a polimerbe, illetve homogenizáltam. A feldolgozás során a hengerszék első hengere 180°C -os, a második 140°C -os volt. Ezen a hőmérsékleten mindkét műanyag hulladék megömlött. Ezt követően a hengerszéken kapott anyagokat ledaráltam (DIPRE GRS 183A9). A gyártás során a darálékokat (180°C , 10 perc) préseltem $1,38\text{MPa}$ nyomáson (15.000 font, vagyis kb. 6,8 tonna nyomóerő $220\times 220\text{ mm}$ -es présformával). Ezután lapokból próbatesteket készítettem.



3.3. ábra, Scientific Laboratoriumi Hengerszék

3.3. Vizsgálati módszerek

Az előállított kompozitok mechanikai tulajdonságait, a húzó- és hajlító igénybevétellel szembeni ellenállást tanulmányoztam INSTRON 5967 szakítógéppel végzett mérések alapján.

A húzóvizsgálatok során 90 mm/perc, a hajlítóvizsgálatok 13 mm/perc volt a keresztfejelmozdulási sebesség. A hajlítószilárdság meghatározásánál az alátámasztások közötti távolság 64 mm volt. A vizsgálatok során a környezeti hőmérséklet minden esetben 20°C, a relatív páratartalom 45% volt.

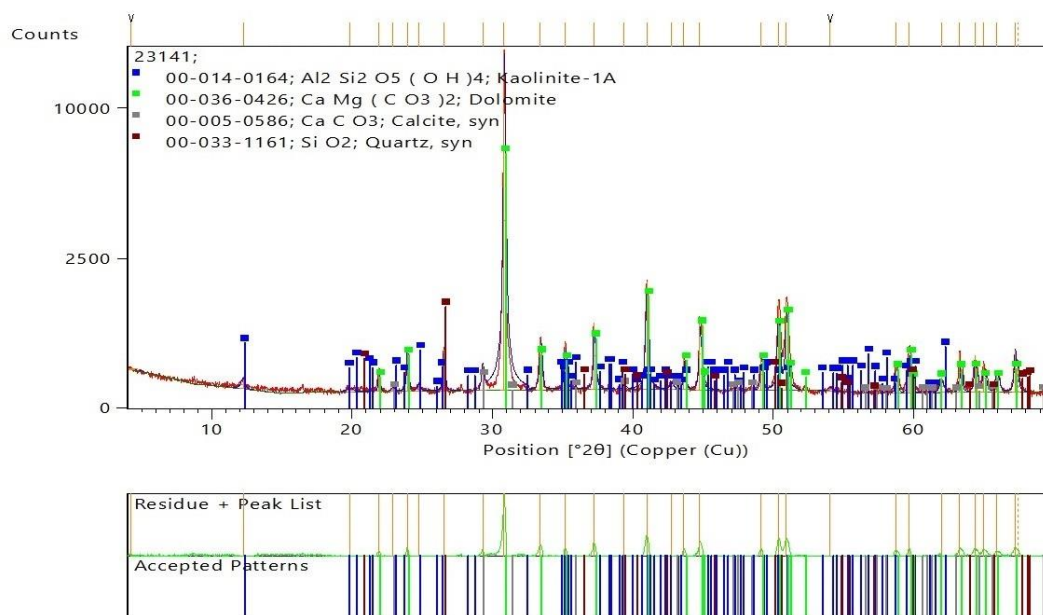
A hajlító vizsgálatok ugyancsak INSTRON 5967 univerzális szakítógéppel történtek, és keresztfejelmozdulási sebesség mellett.

4. Eredmények és értékelése

4.1. A töltőanyagként alkalmazott por jellemzése

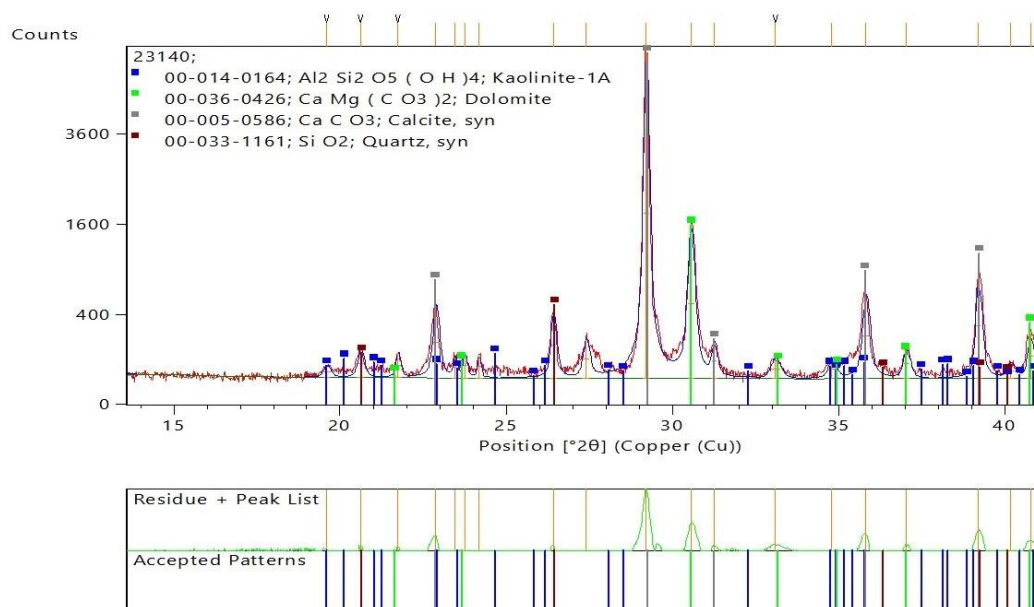
Az XRD vizsgálatok során a száraz por (megközelítőleg 0 (m/m)% víztartalmú) állagú mintákat (kb. 0,5 g-ot) a diffraktométer alumínium mintatartójába, az orientáció elkerüléséhez, hátulról töltöttem be, és a mintakészítésnél ügyeltem az azonos körülményekre, és azonos mérési paramétereket használtam.

Az F1 jelű poranyag XRD felvételét mutatja be a 4.1. ábra, amelyről megállapítható, hogy magas a minta dolomit-tartalma.



4.1.ábra: F1 poranyag röntgendiffrakciós felvétel

A másik poranyag diagramja (4.2.ábra) látható. A mintának a mészkő tartalma volt magas.

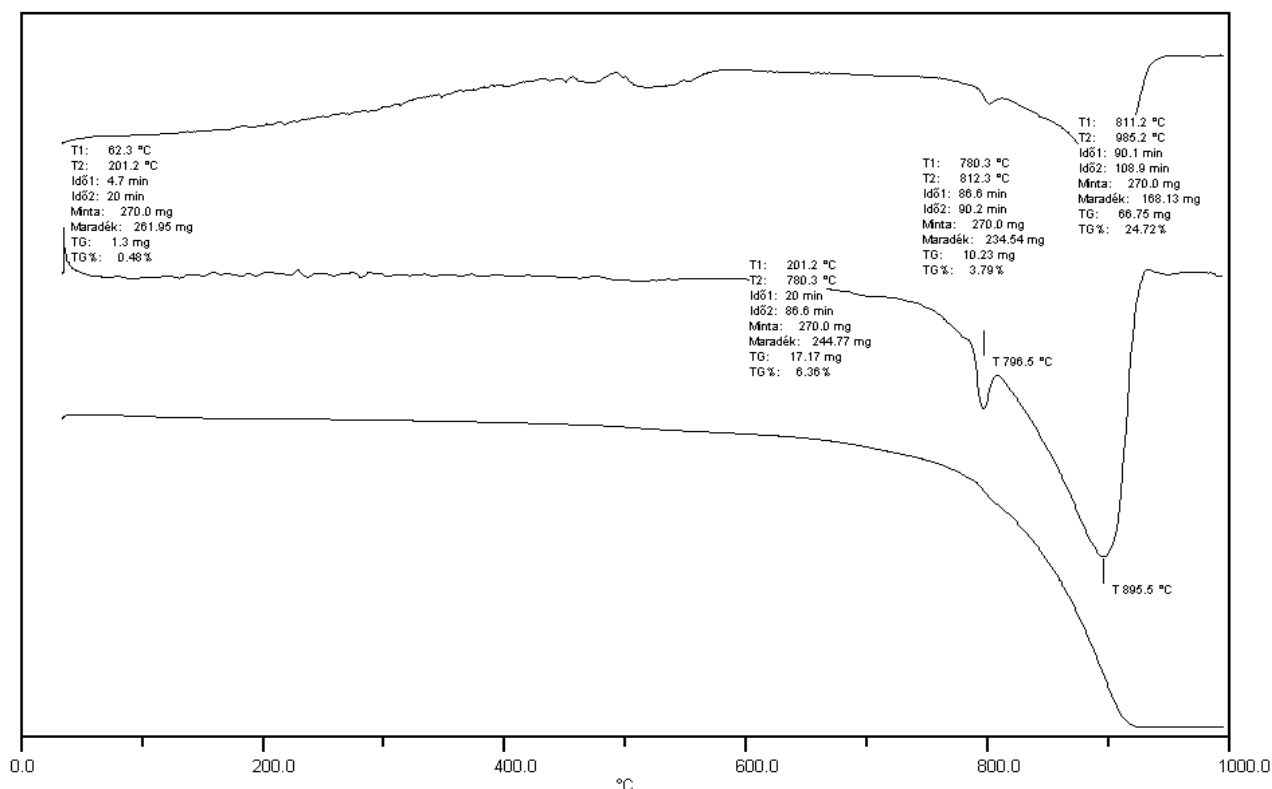


4.2 ábra: D1 poranyag röntgendiffrakciós felvétel

A termoanalitikai vizsgálattal főként a porminták szerkezeti nedvességtartalmát elemeztem, mert ezeket a porokat szárítás után szállítják el a tárolóhelyre. A felvételeken meghatározott folyamatok összhangban vannak a röntgendiffrakciós vizsgálattal meghatározott fő fázisalkotók várt tulajdonságaival.

A kiértékeléshez a [18] szakirodalmat használtam fel. a G. Liptay: Atlas of Thermoanalytical Curves könyv segítségével azonosítottam be.

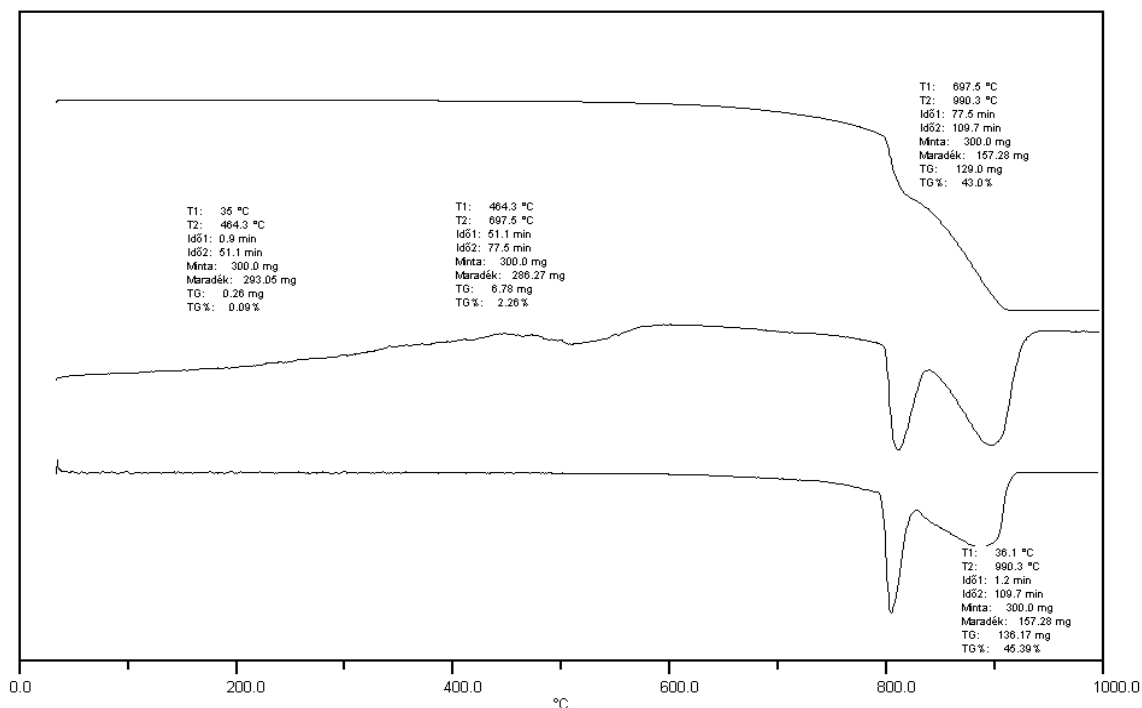
A 4.3.ábra a magas mészkőtartalmú mintáról készült termogravimetriás diagram.



4.3.ábra: D1 poranyag termogravimetriás diagram

A bemért minta tömege 270 mg volt, 201,2°C-on a por tömege csökkent 261,95 mg-ra. Ebben a folyamatban a minta a szerkezeti víztartalmát veszítette el, ami körülbelül 3% volt. Ez alapján azt a következtetést vontam le, hogy a por nedvességtartalma nagyon alacsony.

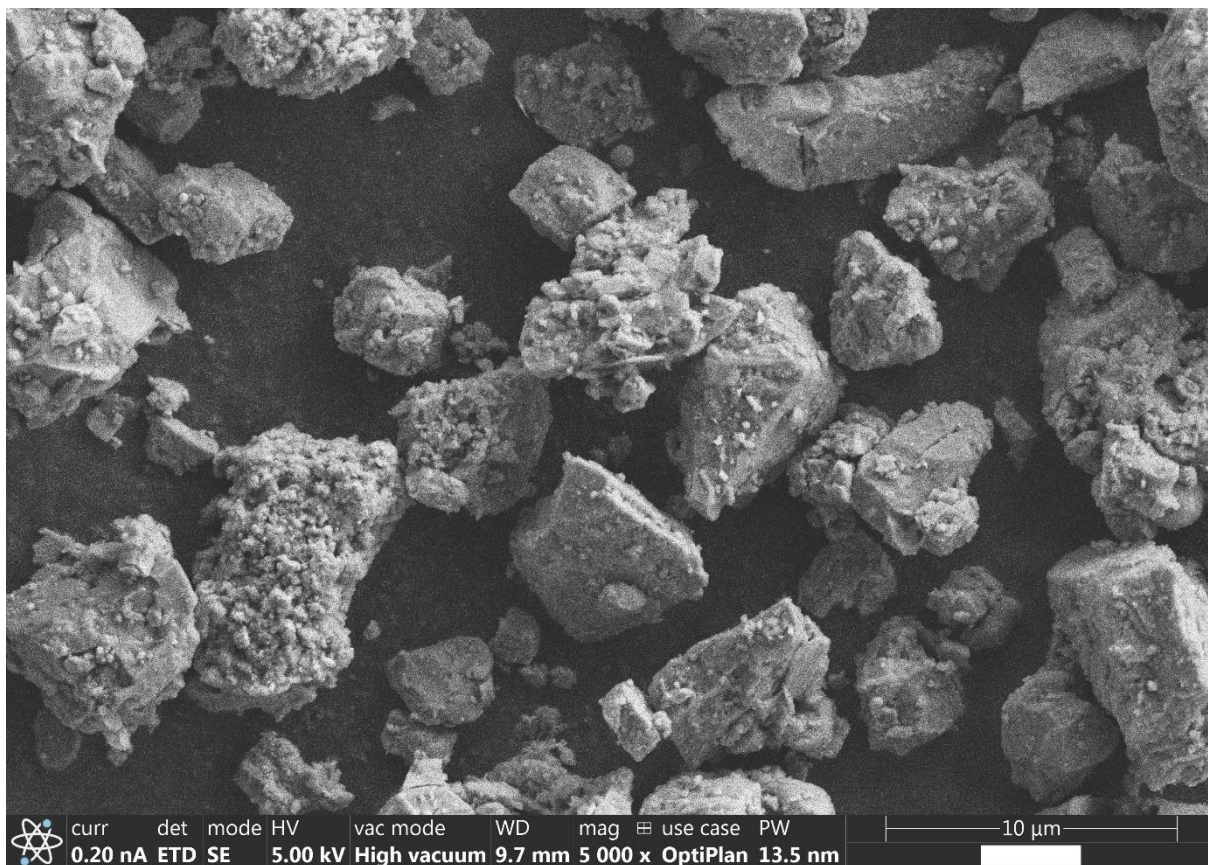
A 4.4.ábra a magas dolomit tartalmú mintáról készült felvételt mutatja be.



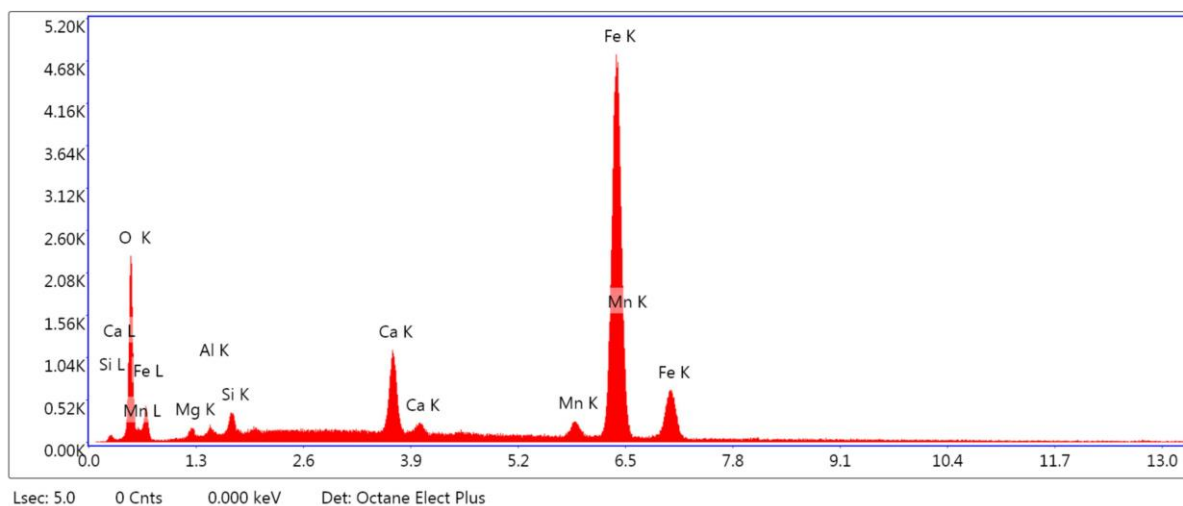
4.4.ábra: F1 poranyag termogravimetriás diagram

A bemért minta tömege 300 mg volt, 484,3°C-on a por tömege csökkent 293,05 mg-ra. A szerkezeti víztartalmát veszítette el, ami körülbelül 2,5% volt. Tehát ennek a pormintának is nedvességtartalma nagyon kicsi.

A SEM felvételek alapján a minták morfológiáját, illetve elemi összetételét határoztam meg. A D1 minta vizsgálata során (4.5.ábra) egy kevés látható fémszemcsét is találtam. Ez a fém szennyeződés valószínűleg a kő zúzalék őrlés során került bele a pormintába. Az elemösszetételi vizsgálat (4.6.ábra) megerősítette, hogy ezek a szemcsék főként vas szennyeződések.

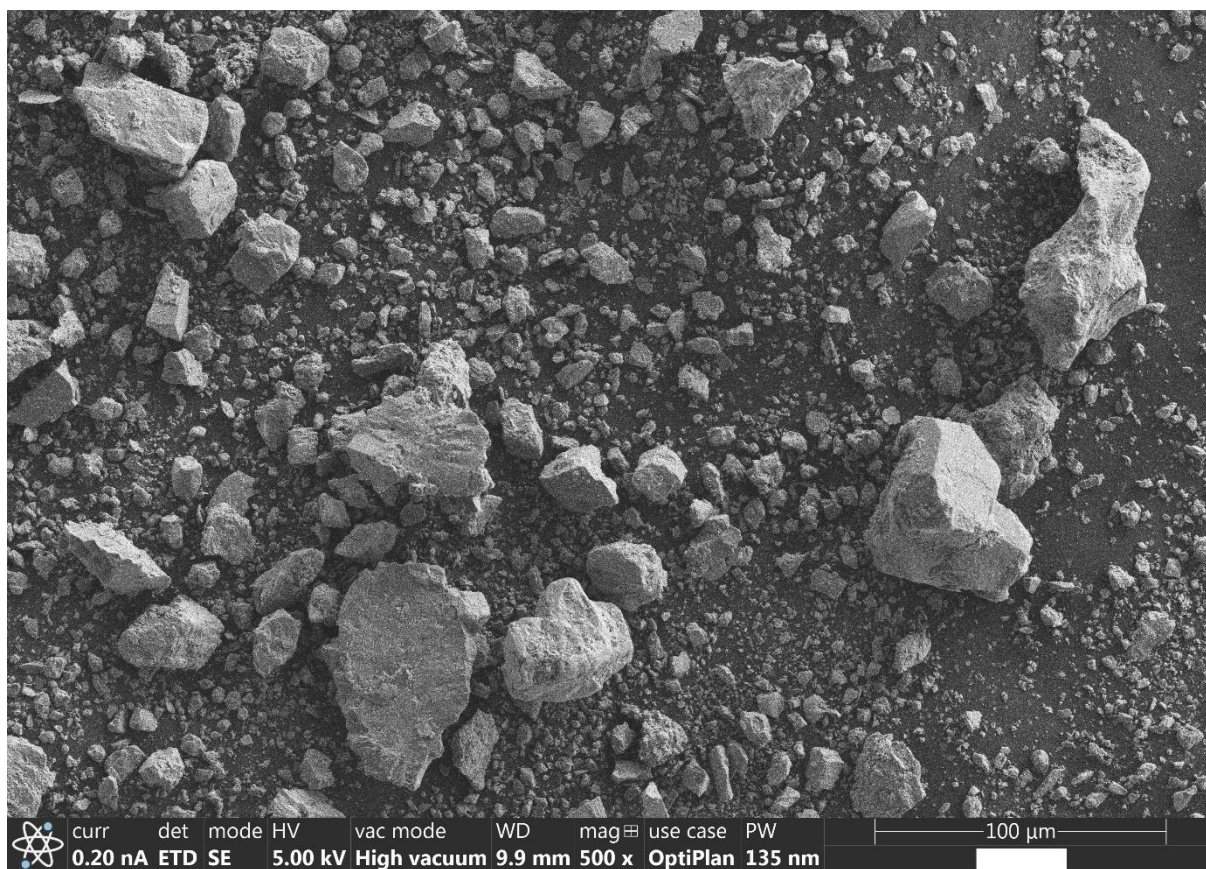


4.5.ábra: Elektronmikroszkópos felvétel a D1 pormintáról

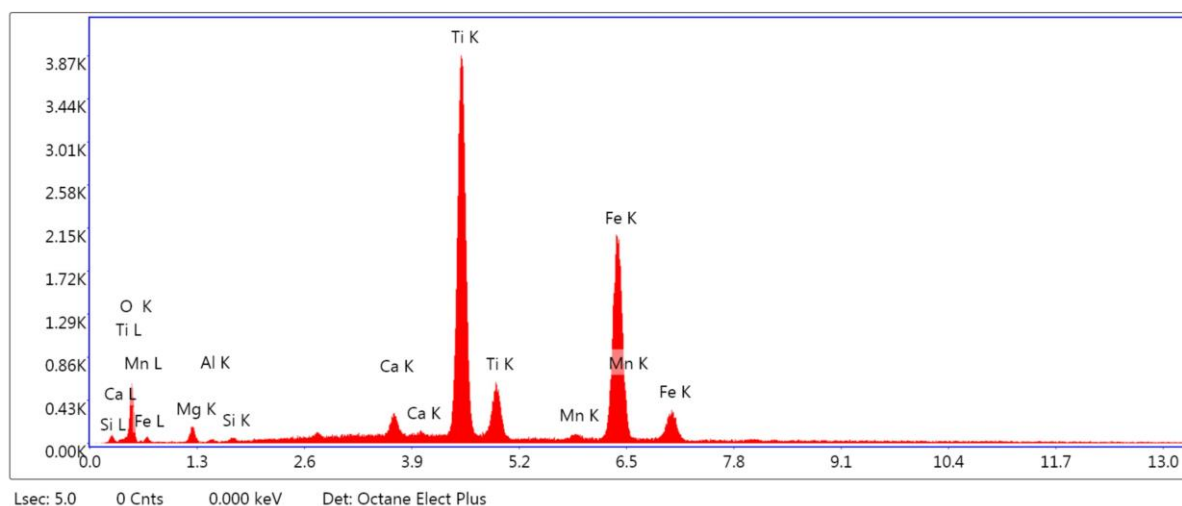


4.6.ábra: D1 porminta elemösszetételi grafikon a kérdéses fémszemcse felületéről

A 4.7.ábra a magas dolomit tartamú pormintáról készült SEM felvétel. Megállapítottam, hogy illmenit szemcsék mellett egy kevés vas szennyeződést is tartalmaz a porminta (4.8.ábra). Ezek a szennyezők is nagy valószínűséggel a feldolgozási eljárás során kerülhettek a porba.

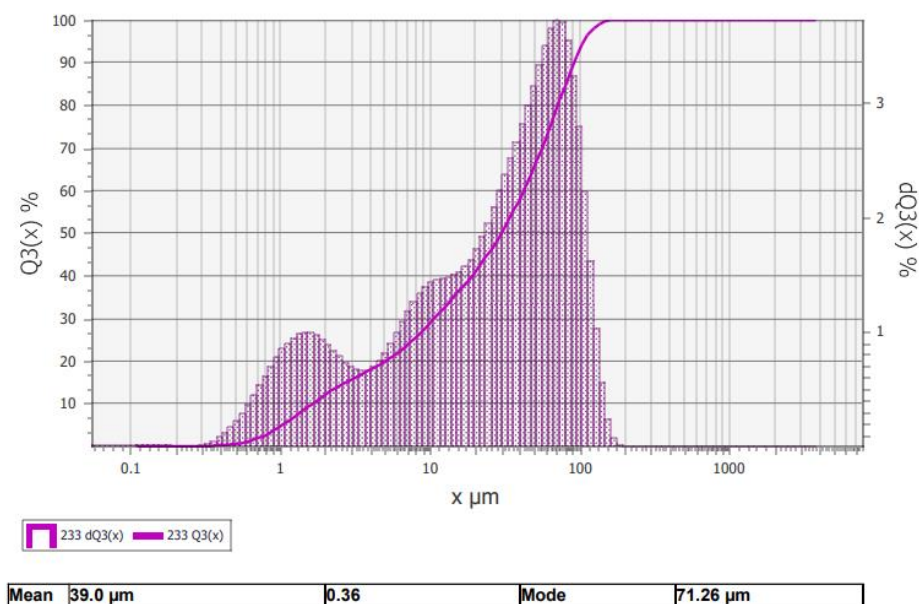


(4.7.ábra: Elektronmikroszkópos felvétel az F1 pormintáról.)



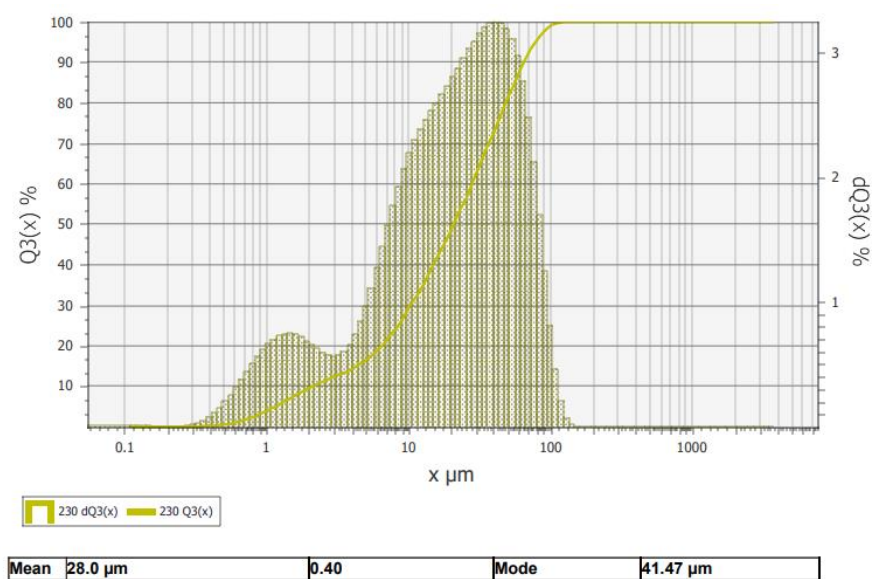
4.8.ábra: F1 porminta elemösszetételi grafikon a kérdéses fémszemcse felületéről

A kísérleti munkám megkezdése előtt fontos információ volt számomra, hogy a kapott poranyag milyen átlagos szemcsemérettel és eloszlással rendelkezik. Ennek érdekében végeztem a szemcseméret analízist. Az F1 porminta esetében az átlagos szemcseméret $40\mu\text{m}$ -nek adódott (4.9.ábra).



4.9.ábra: F1 porminta szemcseméret-eloszlás diagram

A mészkőtartalmú poranyag (D1) átlagos szemcsemérete kisebbnek adódott, mint a dolomitos mintáé (F1). A D1 por átlagos szemcsemérete $30\mu\text{m}$ 4.10.ábra.



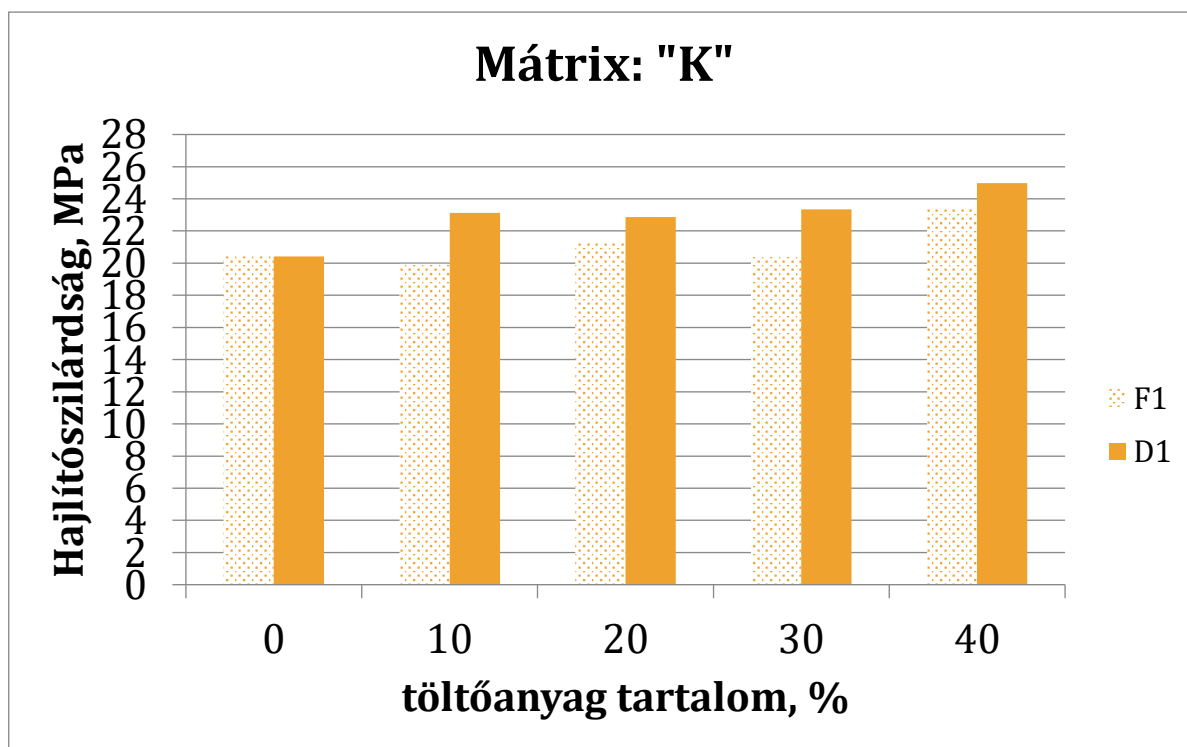
4.10.ábra: D1 porminta szemcseméret-eloszlás diagram

4.2. Az előállított kompozitok mechanikai jellemző tulajdonságai

Az előállított minták hajlító, illetve húzó igénybevétellel szembeni ellenállóképességét tanulmányoztam. Elsőként a portartalom és portípus hajlítószilárdságra gyakorolt hatását mutatom be, ezt követően pedig a húzó mechanikai jellemzők változását értékelem.

4.2.1. Hajlító jellemzők

A 4.11. ábra a hulladék kupak hajlítószilárdságának változását mutatja be a két különböző poranyag alkalmazásakor 40% koncentrációig.

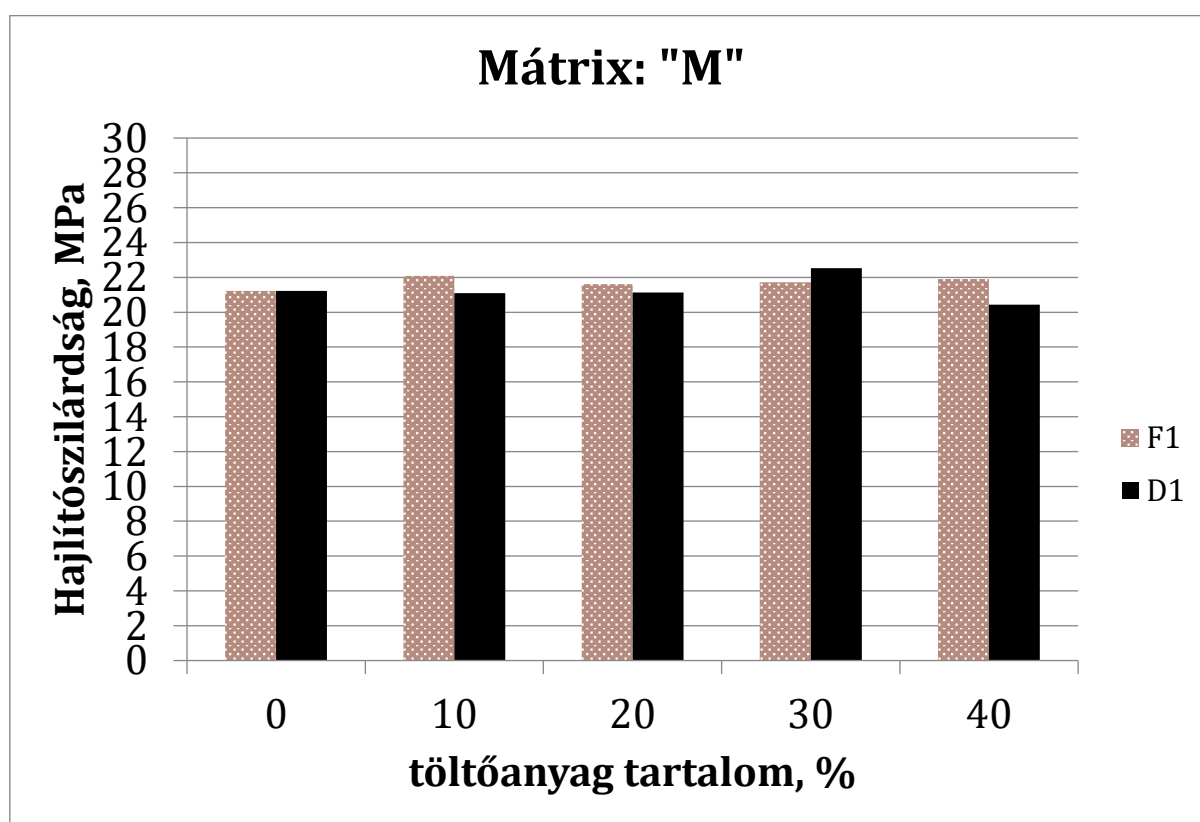


4.11. ábra: Portartalom hatása a hajlítószilárdságra „K” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy hulladék kupak hajlítószilárdsága 20%-kal nőtt a 40 (m/m)%-ban hozzáadott D1 poranyag hatására. Ennél kisebb koncentrációban a por hatására a hajlítószilárdság mintegy 13%-kal növekedett, de a különböző koncentrációk között nem volt számottevő eltérés.

F1 poranyagot 40 (m/m)% koncentrációban alkalmazva nőtt a hajlítószilárdság. Ennél kisebb koncentrációban a mészkőtartalmú pornak gyakorlatilag nem volt hatása a hajlítószilárdságra.

A két por közül a mészkőtartalmú gyakorolt nagyobb hatást a hajlítószilárdságra a vizsgált koncentráció tartományban. És ki kell emelni azt is, hogy 30% portartalomig nem volt számottevő eltérés a porkoncentrációk között egyik por esetén sem. A másik, szélesebb minőségi tartományt lefedő mosószeres flakonokból származó hulladék műanyag esetén nem volt jelentős hatása a hajlítószilárdságra egyik por bekeverésének sem a vizsgált koncentrációtartományban (4.12.ábra). Ez két szempontból is előnyös eredmény. Egyrészt azért, mert a por összetételére nem mutatott érzékenységet a hajlítószilárdság, másrészt pedig azért, mert a por egészen 40%-ig alkalmazható a hajlítószilárdság változása nélkül, azaz számottevő mennyiségű por bekeverését teszi lehetővé.

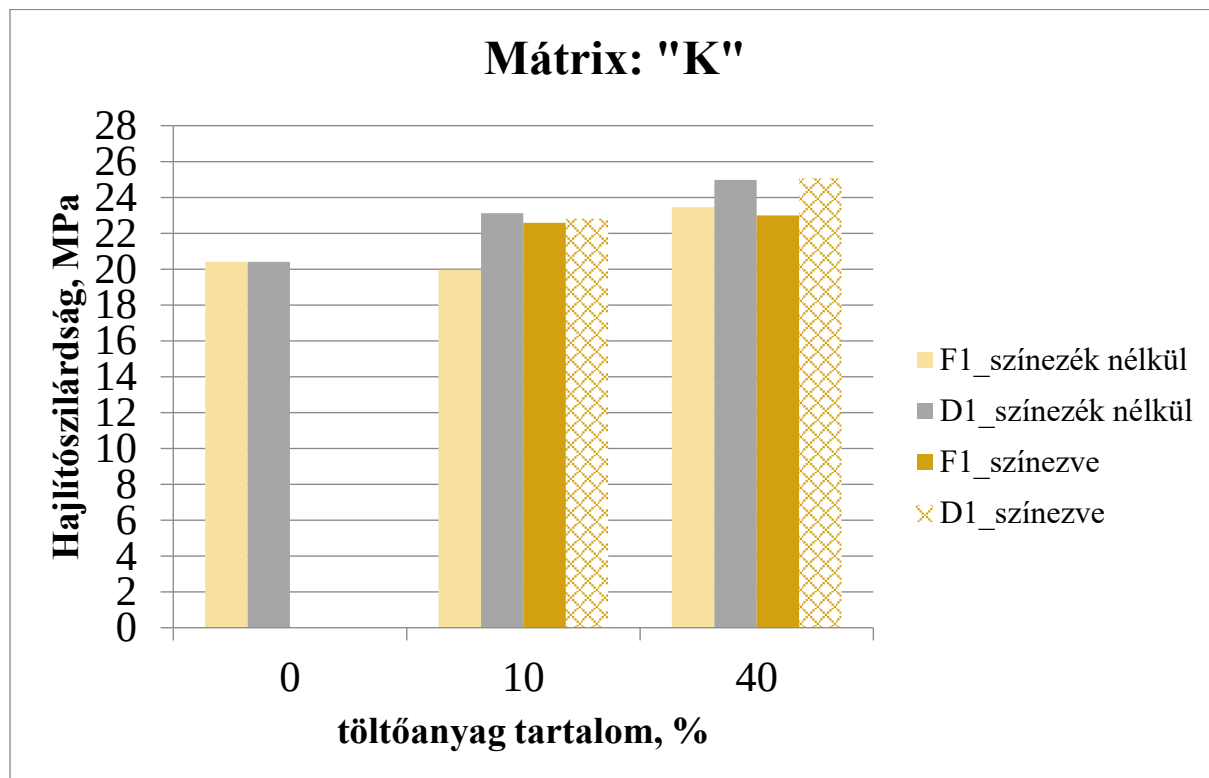


4.12. ábra: Portartalom hatása a hajlítószilárdságra „M” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

Azok alapján, hogy a porok hatása 40% esetén mutatkozott számottevőnek, a színezési kísérleteket 40 % portartalom esetén végeztem el, illetve a kisebb koncentráció tartományból a 10% esetén.

A barna színezéket mindkét fajta por-, és műanyag hulladék alkalmazása során 0,50 (m/m)%-ban adtam hozzá a kompozitokhoz.

Hulladék kupak esetén arra a megállapításra jutottam (4.13. ábra), hogy a színezék 40 (m/m)% porkoncentrációban nem okozott számottevő eltérést a hajlítószilárdságban a nem színezett mintához képest. Ez a későbbi felhasználást tekintve előnyös.

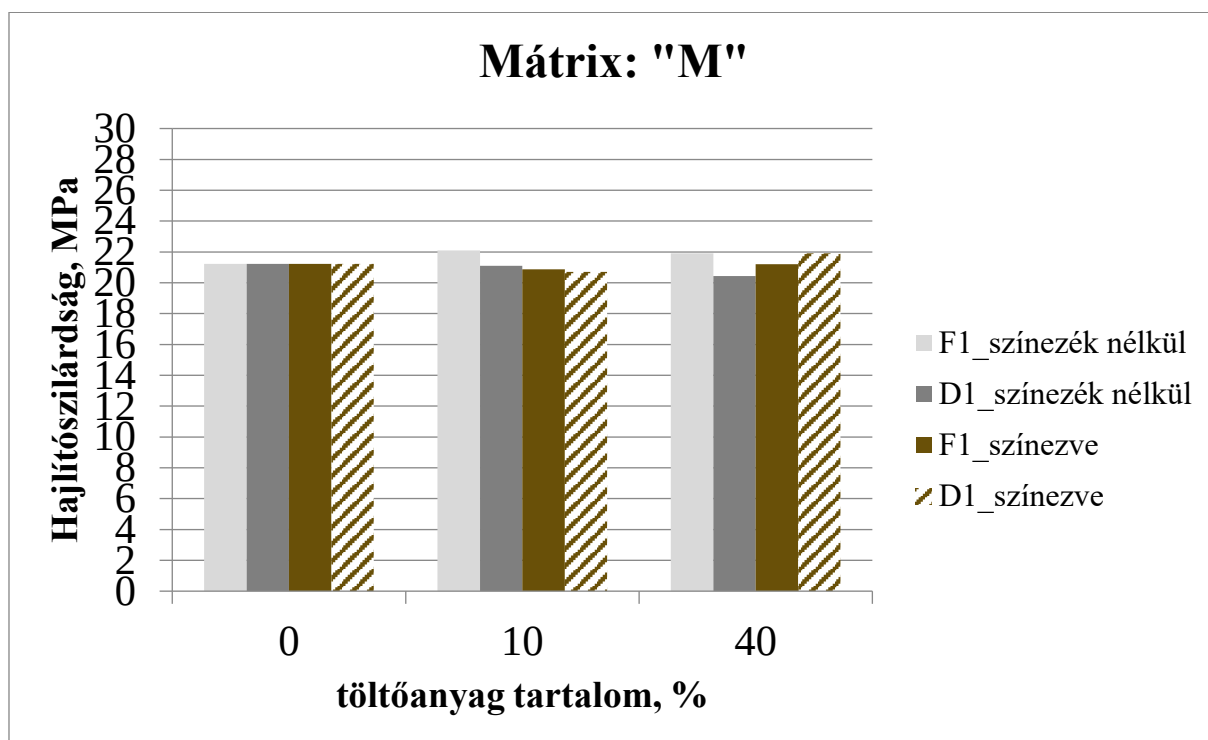


4.13. ábra: Portartalom hatása a hajlítószilárdságra „K” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

Színezék hozzáadásával jelentősebb változás a 10 (m/m)%-ban alkalmazott F1 poranyag esetében történt, mert színezék hatására hajlítószilárdság értéke növekedett, és gyakorlatilag a 40 (m/m)% portartalmú mintáéval megegyezett.

A korábbiakban megállapított trend tehát a színezett termékek hajlítószilárdsági eredményeiben is érvényes maradt, hiszen jelentősebb javulás a 40 (m/m)%-ban hozzáadott D1 poranyag hatására történt, nem a színezék alkalmazása miatt. Az F1 poranyagot a két koncentrációban alkalmazva (10 (m/m)%, és 40 (m/m)%) nem tapasztaltam eltérést a színezett minták között.

A másik hulladék műanyag alapanyag esetén (4.14. ábra) sem változott a korábbiakban a két különböző porral és azok koncentrációjára megállapított trend a színezék miatt, ami szintén előnyös eredmény.



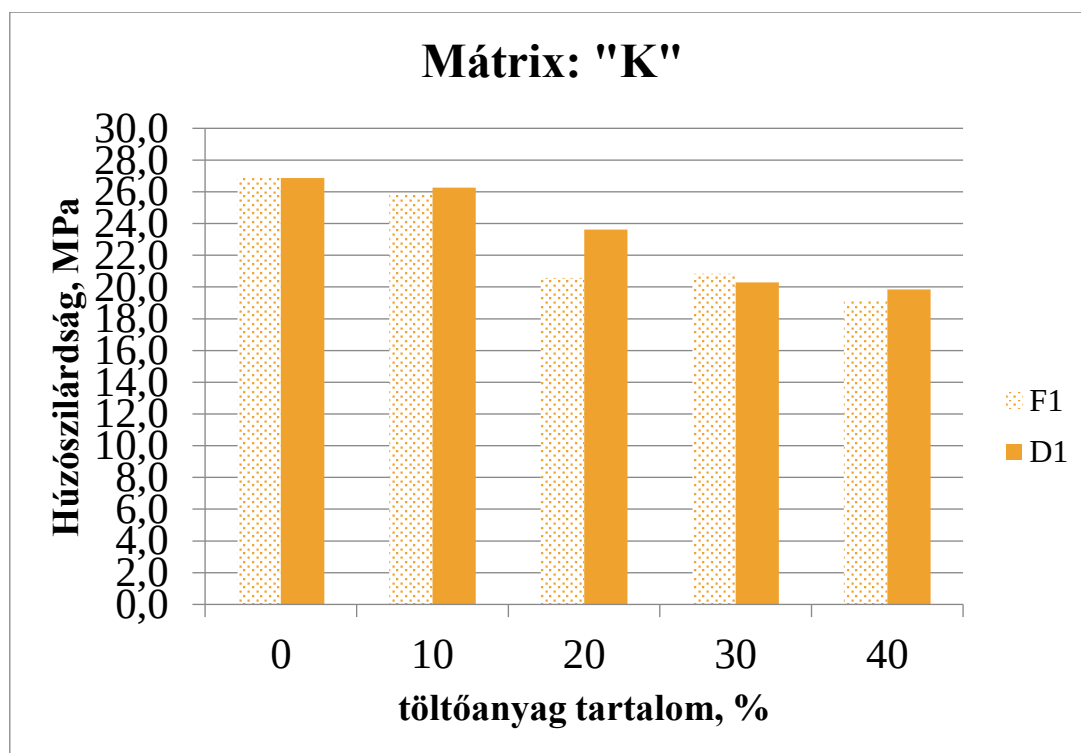
4.14. ábra: Portartalom hatása a hajlítószilárdságra „M” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

4.2.2. Húzó jellemzők

Húzó igénybevétel esetén a porkoncentráció növelésével jelentős csökkenést tapasztaltam a húzószilárdságban (4.15. ábra).

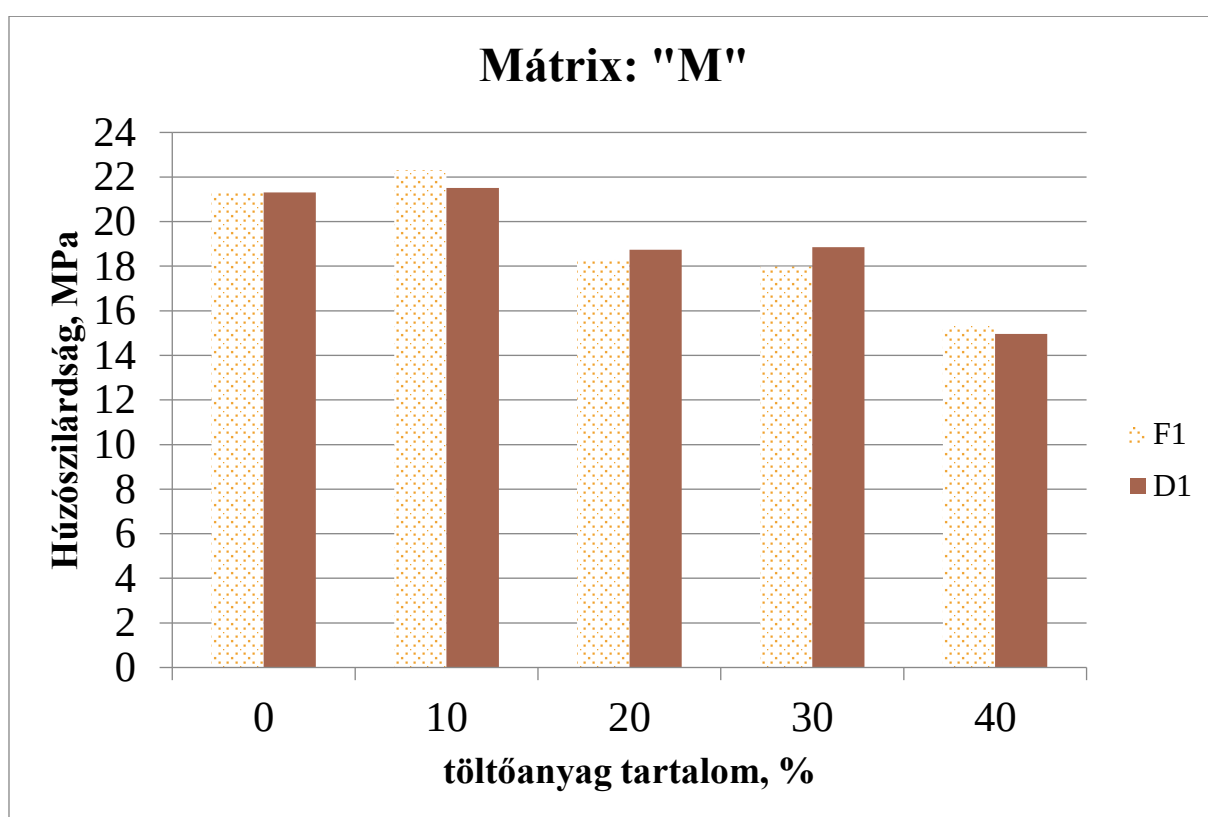
D1 és F1 poranyagot 10(m/m) %-ban alkalmazva csak kismértékben romlott a húzószilárdság, de a porkoncentráció további növelése már számottevő változást okozott. A két poranyag hatása között is eltérés tapasztaltam. Az F1 dolomittartalmú port 20 (m/m)% alkalmazva a húzószilárdság 20 MPa-ra csökkent, azaz 24%-ot a töltőanyagot nem tartalmazó, hulladék műanyaghoz képest. A por koncentrációjának további növelése azonban már nem befolyásolta a húzószilárdságot. Ez viszont azt jelenti, hogy ha a 20 MPa húzószilárdság érték megfelelőnek tekinthető egy termék esetén, akkor akár 40 (m/m)%-ig növelhető a porkoncentráció a húzószilárdság változása nélkül.

A D1, mészkőtartalmú por esetén is jellemző ilyen trend azzal a különbséggel, hogy 30 % porkoncentráció és afölötti tartományban érvényes. 20 (m/m)% -ban alkalmazva ezt a port, a húzószilárdság ugyan csökken a hulladék műanyag, illetve a 10 (m/m)% portartalmú mintához képest, de kisebb mértékben.



4.15. ábra: Portartalom hatása a húzószilárdságra „K” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

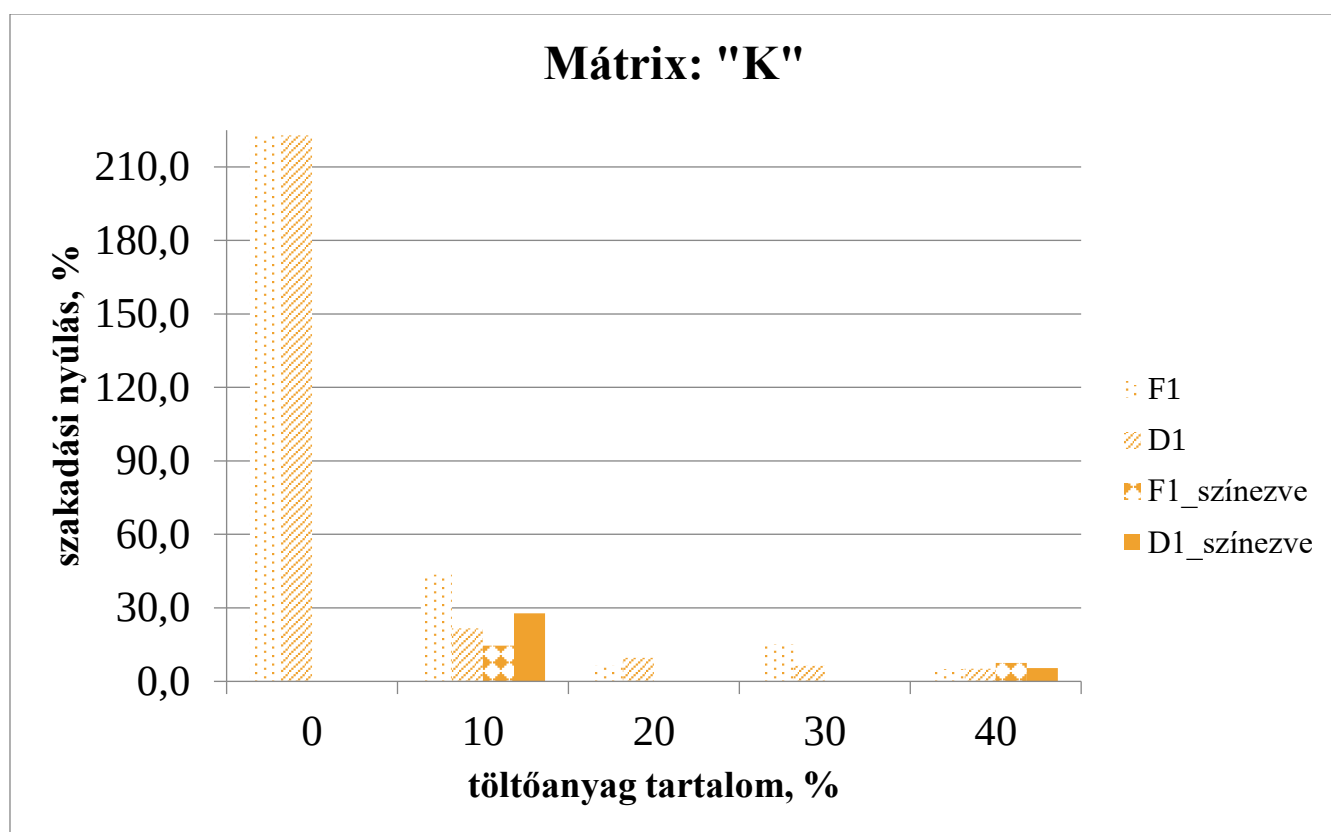
Mosószeres flakonban alkalmazva a két port, 20 (m/m)% porkoncentrációtól kezdve csökkenő trend jellemző a húzószilárdságra. 10 (m/m)% porkoncentráció nem befolyásolta a műanyag húzószilárdságát egyik por esetén sem. A két por hatása között nem volt eltérés 20 (m/m)% és afölötti koncentrációk esetén, mert minimális különbséggel, de egyforma húzószilárdság értéket adtak ezek a minták. A 20 (m/m)% és 30 (m/m)% portartalmú minták húzószilárdsága megegyezett D1 és F1 alkalmazásakor is, ami lehetővé teszi, hogy ugyanolyan húzószilárdságot nagyobb porkoncentrációval is el lehet érni. 40 (m/m)% por bekeverése a húzószilárdság 30 %-os csökkenését eredményezte (4.16. ábra).



4.16. ábra: Portartalom hatása a húzószilárdságra „M” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

A húzóvizsgálat során meghatározott szakadási nyúlás értékes információkra utal a poranyag és a műanyag mátrix összeférhetőségére a két fázis közötti feszültségátadás hatékonysága révén. Ezért a következőkben kiválasztott minták szakadáskor mért nyúlását mutatom be. Alapvetően bármelyik por bekeverése a műanyagba a szívósság csökkenését eredményezi (4.17. ábra), amely nem meglepő hatás.

Mivel a vizsgált koncentrációtartományban a 20 (m/m)% és 30 (m/m)% portartalmú minták a trendbe jól illeszkedtek, ezért a színezékekkel végzett kísérletekkel együtt, a 10 (m/m)% és 40 (m/m)% portartalmú mintákra mutatom be a szakadási nyúlás alakulását.



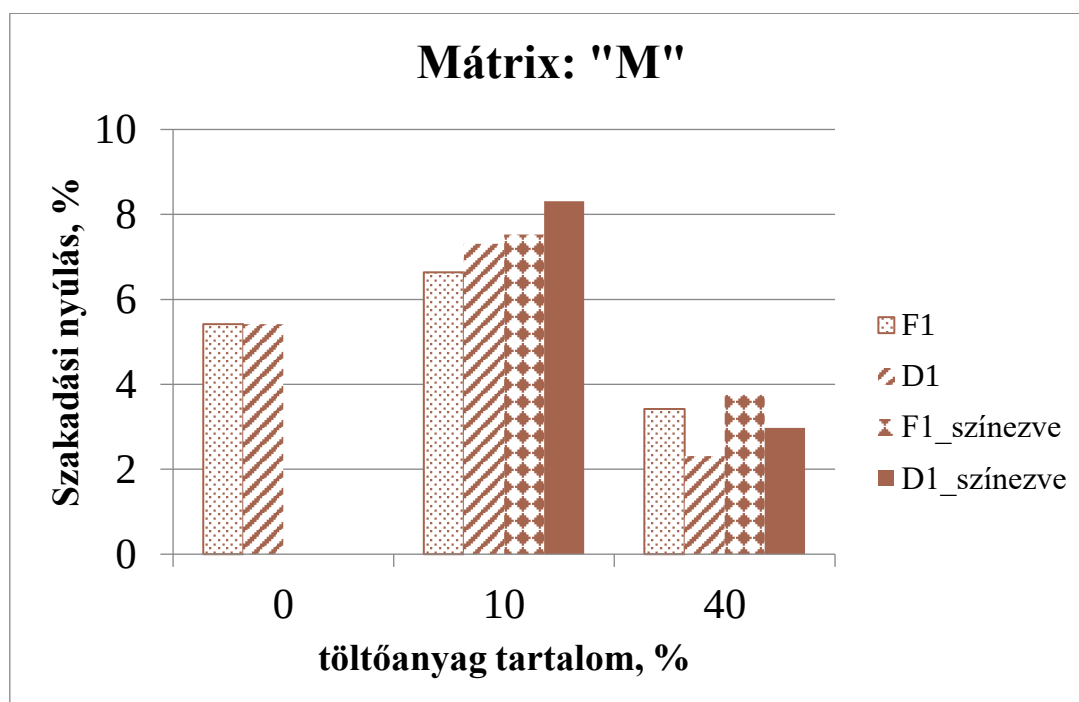
4.17. ábra: Portartalom hatása a szakadási nyúlásra az „K” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

A 4.17. ábráról egyértelműen leolvasható, hogy poranyagok hatására a színezéktől függetlenül is nagy mértékben csökkent a szakadási nyúlás értéke.

F1 töltőanyagot 10(m/m) %-ban alkalmazva a szakadási nyúlás értéke 44 %-ra csökkent, míg a D1 port tartalmazó minta esetén 22 %-ra, tehát a D1 porral fele akkora szakadási nyúlás érhető el.

Színezék jelenlétében a D1 poranyagot 10(m/m) %-ban alkalmazva szakadási nyúlás érték javult a színezékmentes mintához képest. F1 poranyag esetén viszont pont ellenkezőleg, színezék jelenlétében csökkent a szakadási nyúlás. Ez arra utal, hogy a színezék befolyásolja a por és a mátrix közötti kölcsönhatásokat kis porkoncentráció alkalmazásakor, ami a későbbiekben az összeférhetőség javítására szolgáló adalék szerkezetének kiválasztásakor befolyásoló tényező lehet.

40(m/m) %-ban alkalmazva a töltőanyagokat a szakadási nyúlás eredmények nagyon alacsony, 10 % alatti értéket mutattak függetlenül attól, hogy színeztem-e a mintát, ami arra utalt, hogy a porkoncentráció hatása volt mérvadó. A mosószeres flakon hulladék széles minőségi tartományára utal, hogy a hulladék műanyag, port nélkül is rideg (4.18. ábra), mindössze 5 % körüli szakadási nyúlás jellemzi. A porok hatására azonban a kis, 10 % koncentrációt tekintve nem csökkenés, hanem növekedés jellemző, amely színezékek jelenlétében kismértékben tovább javul. Nem eredményez nagyságrendi javulást, azonban érdekes jelenség, ami utal arra, hogy a színezék ebben a hulladékban fázisok közötti kölcsönhatást befolyásol. Így ez esetben is igaz, hogy az összeférhetőséget javító adalék kiválasztásakor ezt figyelembe kell venni. 40 (m/m)% por hatására csökkent a szakadási nyúlás, és mivel 2-3 % közötti értékek jellemzők, a porok összetételének hatása, illetve a színezék jelenléte nem volt számottevő befolyással, sokkal inkább a porkoncentráció volt a meghatározó.



4.18. ábra: Portartalom hatása a szakadási nyúlásra az „M” jelű műanyag hulladék alkalmazása esetén

5. Összefoglalás

Kísérleti munkám során mátrixként poliolefin hulladékokat, diszperz fázisként por hulladékot alkalmaztam olyan termék előállítására, amely alkalmas lehet épületek hidegburkolására is.

Két különböző minőségű műanyag hulladékot és két különböző kémiai összetételű, de hasonló szemcseméret tartományba eső és hasonló szemcseméret eloszlással rendelkező por hulladékot használtam fel a minták előállításához. A hulladék por koncentrációját 40 %-ig növeltem, és a kompozit minták húzó- és hajlító igénybevétellel szembeni ellenálló képességét tanulmányoztam.

A kísérletek során bebizonyosodott, hogy a kívánt társított anyagrendszer sikeresen létrehozható. Ennek során a kívánt homogenitás és feldolgozhatóság létrejött, természetesen a gyakorlati felhasználáshoz további kísérletek és technológiai méretnövelés szükséges. A különböző koncentrációkban alkalmazott mátrix és diszperz fázis a vizsgálati eredményeket a kompozittechnológiai ismereteknek megfelelően befolyásolta, azaz a hulladék poranyag mennyiségének jelentős növelése hatására a mechanikai tulajdonságok bizonyos mértékig romlottak.

A hajlítóvizsgálat során a mosószeres flakonokból származó hulladék műanyag esetén nem volt jelentős hatása a hajlítószilárdságra egyik por bekeverésének sem a vizsgált koncentrációtartományban. Ez két okból is fontos. Egyrészt azért, mert a por összetétele nem befolyásolta a hajlítószilárdságot, másrészt mert a por egészen 40 (m/m)% -ig hozzáadható a műanyag mátrixhoz a hajlítószilárdság változása nélkül, azaz magasabb koncentrációban is lehet a töltőanyagot alkalmazni. A hulladék kupak hajlítószilárdsága során a két por közül a mészkőtartalmú gyakorolt nagyobb hatást a hajlítószilárdságra a vizsgált koncentráció tartományban. Ez azért fontos, mert a magasabb porkoncentráció esetében a hajlítószilárdság nő.

A színezék hozzáadása nem okozott számottevő eltérést a hajlítószilárdságban a hulladék kupak esetén. A vizsgálat során a színezéket 40 (m/m)% porkoncentráció mellett alkalmaztam. Ez a későbbi felhasználás során lesz fontos. A mosószeres flakon hulladék műanyag alapanyag esetén a színezék jelentős mértékben nem befolyásolta a hajlítóvizsgálati eredményeket. Ez a további felhasználás szempontjából lesz fontos.

A húzószilárdsági vizsgálatok során a mosószeres flakonban alkalmazva a két port, 20 (m/m)% porkoncentrációtól kezdve csökkentek az érték. 10 (m/m)% porkoncentráció nem befolyásolta a műanyag húzószilárdságát egyik por esetén sem. A két por hatása között nem volt eltérés 20 (m/m)% és afölötti koncentrációk esetén, mert közel egyforma húzószilárdság értéket adtak a minták.

A 2 poranyagot a kupak hulladékban alkalmazva 10 (m/m)%-ban csak kismértékben romlott a húzószilárdság, de a porkoncentráció további növelésével már jelentősen romlottak az értékek.

Mosószeres flakonban alkalmazva a két port, 20 (m/m)% porkoncentrációtól kezdve elkezdtek csökkenni a húzószilárdság értékei. 10 (m/m)% porkoncentráció nem befolyásolta a húzószilárdságot. 20 (m/m)% és 30 (m/m)% porkoncentrációk esetén közel egyforma húzószilárdság értéket adtak ezek a minták.

A szakadási nyúlás értékeket bármely por alkalmazása során a termék szívósságát nagy mértékben csökkentette. Színezék mellett a D1 poranyagot alkalmazva a szakadási nyúlás értékek javultak, a színezékmentes mintához képest. F1 poranyag esetén viszont pont ellenkezőleg. Ezek alapján a színezék befolyásolja a töltőanyag és a mátrix közötti kölcsönhatásokat.

Megfigyelhető, hogy jobb eredményeket a kupakhulladék szolgáltatott. Ennek magyarázata az, hogy a mosószeres flakon darálékban több fajta, vagy már újrahasznosított flakon is kerülhetett bele, míg a kupakdarálékban csak rózsaszín egyfajta kupak daráléka volt. Ez bizonyítja, hogy a kísérletekhez is felhasznált valóságos válogatott hulladék tulajdonságai, illetve annak ingadozása nagyon komoly kihívás elé állítja a technológusokat az eljárások kidolgozása tekintetében. Jelenleg is zajlanak a további kísérletek és vizsgálatok. A por tömegkoncentrációjának a növelése az elsődleges célom a mechanikai tulajdonságok csökkentése nélkül. Ehhez azonban már a dolgozatomban bemutatott eredmények alapján is elengedhetetlen az összeférhetőséget javító adalékok alkalmazása. A megfelelő adalékszerkezet és koncentráció alkalmazása az összeférhetőség javításán keresztül a mechanikai tulajdonságoknak akár a javulásához is vezethet.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Formela, K., Kurańska, M., & Barczewski, M. (2022). Recent advances in development of waste-based polymer materials: A review. *Polymers*, 14(5), 1050.
- [2] Oza, R. B., Kangda, M. Z., Agrawal, M. R., Vakharia, P. R., & Solanki, D. M. (2022). Marble dust as a binding material in concrete: A review. *Materials Today: Proceedings*.
- [3] Sen, T., & Mishra, U. (2010). Usage of industrial waste products in villageroad construction. *International Journal of Environmental Science and Development*, 1(2), 122.
- [4] Awad, A. H., Abd El-Wahab, A. A., El-Gamsy, R., & Abdel-latif, M. H. (2019). A study of some thermal and mechanical properties of HDPE blend with marble and granite dust. *Ain Shams Engineering Journal*, 10(2), 353-358.
- [5] Awad, A. H., & Abdellatif, M. H. (2019). Assessment of mechanical and physical properties of LDPE reinforced with marble dust. *Composites Part B: Engineering*, 173, 106948.
- [6] Awad, A. H., El-Gamasy, R., Abd El-Wahab, A. A., & Abdellatif, M. H. (2020). Assessment of mechanical properties of HDPE composite with addition of marble and granite dust. *Ain Shams Engineering Journal*, 11(4), 1211-121
- [7] Çınar, M. E., & Kar, F. (2018). Characterization of composite produced from waste PET and marble dust. *Construction and Building Materials*, 163, 734-741.
- [8] Lendvai, L., Ronkay, F., Wang, G., Zhang, S., Guo, S., Ahlawat, V., & Singh, T. (2022). Development and characterization of composites produced from recycled polyethylene terephthalate and waste marble dust. *Polymer Composites*.
- [9] Awad, A. H., El-gamasy, R., Abd El-Wahab, A. A., & Abdellatif, M. H. (2019). Mechanical behavior of PP reinforced with marble dust. *Construction and Building Materials*, 228, 116766.
- [10] Awad, A. H., Abdel-Ghany, A. W., El-Wahab, A., Ayman, A., El-Gamasy, R., & Abdellatif, M. H. (2020). The influence of adding marble and granite dust on the mechanical and physical properties of PP composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140(6), 2615-2623.
- [11] Buasri, A., Chaikut, N., Borvornchettanuwat, K., Chantanachai, N., & Thonglor, K. (2012). Thermal and mechanical properties of modified CaCO₃/PP nanocomposites. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 6(8), 695-698.
- [12] Karimi, D., Crawford, B., & Milani, A. S. (2020). Manufacturing process and mechanical properties of a novel acrylonitrile butadiene styrene-based composite, with recycled natural granite micro-particles. *Manufacturing Letters*, 23, 79-84.

- [13] Karaşahin, M., & Terzi, S. (2007). Evaluation of marble waste dust in the mixture of asphaltic concrete. *Construction and Building Materials*, 21(3), 616-620.
- [14] Rao, P. C. S., Kumar, V. M., & Arun, A. (2019). Fabrication and testing of Composite tile made from plastic waste and mineral admixture for aggressive environments. *Materials Today: Proceedings*, 15, 90-95.
- [15] Magyar Aszfaltipari Egyesülés (HAPA) 2021. évi adatai
- [16] Nayak, S. K., & Satapathy, A. (2021). Development and characterization of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble dust. *Polymers and Polymer Composites*, 29(5), 497-508.
- [17] Gomes, M. L. P., Carvalho, E. A., Sobrinho, L. N., Monteiro, S. N., Rodriguez, R. J., & Vieira, C. M. F. (2018). Production and characterization of a novel artificial stone using brick residue and quarry dust in epoxy matrix. *Journal of materials research and technology*, 7(4), 492-498.
- [18] G. Liptay:Atlas of Thermoanalytical Curves