

Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar
Nyersanyagelőkészítési és Környezeti
Eljárástechnikai Intézet



Műanyag granulátumok kriogén aprításának laboratóriumi vizsgálata

OTDK dolgozat

Béni Gergely
IV. évfolyam
Környezetmérnöki alapszak
Környezettechnikai szakirány

Konzulens:
Dr. Rácz Ádám
egyetemi docens

Miskolc, 2022.

Eredetiségi nyilatkozat

Eredetiségi nyilatkozat

Alulírott Béni Gergely, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírással igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Miskolc, 2022.10.24.

.....

a hallgató aláírása

A konzulens nyilatkozata

Konzulensi nyilatkozat

Alulírott Dr. Rácz Ádám, a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetének egyetemi docense a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem.

Miskolc, 2022.10.24.

.....

a konzulens aláírása

Tartalom

1.Bevezetés	5
2. Szakirodalmi feldolgozás	6
2.1. Nem rideg anyagok aprításáról általánosságban	6
2.2. Kriogén aprítás a hulladékok esetében	7
2.3. Kriogén aprítás a gyakorlatban.....	8
2.3.1. Mintaanyagok kriogén előkészítése	8
2.3.2. Anyagok, amelyeknél célszerű kriogén őrlést alkalmazni	9
2.3.3. Megfelelő laboratóriumi berendezések kriogén aprításhoz.....	10
2.3.4. Folyékony nitrogén vagy szárazjég	12
2.4. A kriogén aprítás ipari alkalmazásainak különböző területei.....	13
2.4.1. Élelmiszeripar.....	13
2.4.2. Műanyagipar.....	14
2.4.3. Gumiipar.....	14
2.4.4. Nyersanyag feldolgozás.....	15
2.5. Műanyagok kriogén aprítása	16
2.5.1. Műanyagok apríthatósága.....	16
2.5.2. Műanyagok tulajdonságai.....	17
2.5.3. Csoportosításuk	20
2.6. A kriogén őrlés gazdaságossága	21
3. Mérési módszerek bemutatása.....	22
3.1. Felhasznált anyagok bemutatása	22
3.2. Granulátumok szemcseméretének meghatározása	23
3.3. Granulátumok sűrűségének meghatározása.....	26
3.4. Aprítóberendezés bemutatása	27
3.5. A törési kísérletek megtervezése, menete.....	29
4. Eredmények.....	33

4.1. Fordulatszám, kerületi sebesség hatása a töret szemcseméret eloszlására	33
4.2. Hőmérsékelt hatása a töretek szemcseméret eloszlására	45
4.3. Törési valószínűség kiszámítása.....	48
4.4. Hőmérséklet és igénybevételi sebesség változásának hatása a törési valószínűségre	49
4.5. Törési függvények felvétele	51
5. Összefoglalás	56
6. Irodalomjegyzék	58

1.Bevezetés

A nyersanyagok előkészítési folyamatainál széles körben alkalmazott módszernek számít az aprítás, amelynek az anyagok szemcseméretének csökkentése mellett számos különböző célja lehet, mint a fajlagos felület növelése, feltártsági viszonyok javítása a további feldolgozásuk vagy újrahasznosításuk érdekében. A legtöbb elsődleges és másodlagos nyersanyag esetében szobahőmérsékleten el tudjuk végezni az aprítást, azonban a finom szemcseméret-tartományban a nem-rideg anyagi tulajdonságot mutató anyagok, például a műanyagok már nehezen vagy nem apríthatóak.

A kriogén aprítás alacsony hőmérsékleten történő aprítást takar, ami kifejezetten előnyös lehet műanyagok finom szemcsékké aprításának érdekében. A kriogén (hűtési) aprítási módszereket már a 90-es évek végétől kutatták, azonban a mai napig nem rendelkezünk elegendő mélységű ismeretekkel a témában.

A TDK dolgozatomban bemutatott vizsgálatok célja a fentebbiekkel összhangban, a különböző típusú műanyagok aprózódásának hőmérséklet és igénybevételi sebesség függésének vizsgálata és kiértékelése volt. A fő szempont az volt, hogy megtudjuk hogyan változik az adott anyagok aprózódása a hőmérséklet változásával. A dolgozat legfőbb célja a kriogén aprítás irányába ható ismeretszerzés, a kapott eredmények értékelése és a következtetések levonása.

2. Szakirodalmi feldolgozás

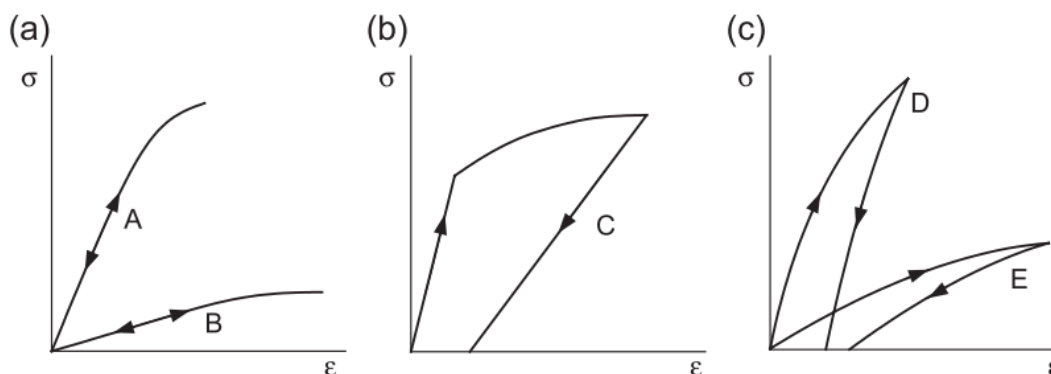
2.1. Nem rideg anyagok aprításáról általánosságban

Először is fel kell tennünk a kérdést, hogy mi is számít rideg anyagnak? Erre a kérdésre ad választ az anyagok három féle viselkedési modellje vagy a valós anyagi viselkedés korlátozó esetei, amelyek a következők: rugalmas, rugalmas-plasztikus, rugalmas-viszkózus [1].

Ezeket a modelleket legjobban a feszültség-nyúlás jellemzőik illusztrálják. Az 1. ábrán láthatunk három feszültség-nyúlás diagramot, ami megmutatja az említett három viselkedési formáját az anyagoknak. Az ábrán az x-tengelyen láthatóak a nyúlás (ϵ) értékei, míg az y-tengelyről a feszültség (σ) értékei olvashatóak le. Az 1a ábrán látható két vonal közül a B-vel jelölt mutatja a gumi rugalmasságát, azaz a gumi nagy alakváltozásra (nyúlásra) hajlamos akár már meglehetősen alacsony feszültség hatására. Ezzel szemben ugyanezen az ábrán látható A-vel jelölt vonal mutatja a rideg anyagok viselkedését, amelyek nagy nyomás hatására is kis deformálódást szenvednek el. Az elasztikus viselkedés jellemzőit a reverzibilitás, valamint a hőmérséklettől és a feszültség-sebességtől való függetlenség adja [1].

Az rugalmas-plasztikus viselkedés a terhelés és tehermentesítés után tartós igénybevételhez vezet. Az 1b. ábrán látható folyamat függ a hőmérséklettől és független a feszültség-sebességtől [1].

A rugalmas-viszkózus viselkedést az 1c. ábra mutatja. Ezt a hőmérséklet és a feszültség-sebesség befolyásolja [1].



1. ábra: Rugalmas (a), rugalmas-plasztikus (b) és rugalmas-viszkózus (c) anyagok viselkedésének bemutatása feszültség-nyúlás diagramokon. A: rideg anyag; B: gumi-elasztikus anyag; C: plasztikus anyag; D: rugalmas-viszkózus anyag viselkedése alacsony hőmérséklet és magas feszültség-sebesség mellett; E: rugalmas-viszkózus anyag viselkedése magas hőmérséklet és alacsony feszültség-sebesség mellett [1]

A többnyire rugalmas viselkedést mutató részecskéket a hőmérséklet és az igénybevételi sebesség változtatásával nem tudjuk befolyásolni. A rugalmas-plasztikus részecskék számunkra előnyös változást mutatnak a viselkedésükben alacsony hőmérséklet hatására. Míg az rugalmas-viszkózus részecskéket szobahőmérsékleten nagy igénybevételi sebesség mellett tudjuk hatékonyan aprítani, valamint hűtéssel elég alacsonyabb sebesség is a kívánt hatás elérésére [1].

2.2. Kriogén aprítás a hulladékok esetében

Az aprítás fontos szerepet játszik a különféle anyagok iparban történő feldolgozásában, azonban a nem rideg anyagok aprításáról sokkal kevesebb információval rendelkezünk, mint a ridegekéről. A hulladékok többsége (fémek, műanyagok, gumi, fa, papír és egyéb biomassza), kivéve az építési hulladékot, a nem rideg anyagok közé tartozik, ezen anyagok aprítására a legelterjedtebb igénybevételek a következők: nyírás, vágás, húzás, hajlítás. A nem rideg anyagok durva és közepes méretcsökkentésére szolgáló gépek az uralkodó igénybevételi típusok szerint osztályozhatóak. A hulladékok aprításának különböző céljai vannak, mint például a komponensek felszabadítása az újrahasznosíthatóság javítása érdekében, megfelelő térfogatsűrűség, vagy a további feldolgozáshoz szükséges szemcseméret előállítása [2].

A hulladék-újrahasznosítás egyre nagyobb jelentőséggel bír Európában, mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontból. Széles körben elfogadott, hogy az újrahasznosítás lehetővé teszi az egyre növekvő nyersanyagigény csökkenését, az energia visszanyerést és a hulladékok által okozott környezeti hatások csökkentését, ezáltal segíteni tudja a környezeti fenntarthatóság felé tett törekvéseket. Mind a nemzeti, mind az európai szabályok a megelőzésre, a szelektív hulladékgyűjtésre és -ártalmatlanításra irányulnak, megvalósítva a hulladékhierarchiát: a megelőzhetetlen hulladékot a lehető legnagyobb mértékben hasznosítani kell [3].

A hulladékok újrahasznosításának egyik főbb problémája a hulladékok nagy heterogenitása. Az új kompozit anyagok piaci jelenléte, nagy heterogenitású hulladékáramot eredményeznek, és a részecskék kevésbé hozzáférhetővé, nehezen visszanyerhetővé válnak.

Emiatt fontos különféle aprítási eljárások alkalmazása a hulladékok, valamint különböző anyagok feldolgozásánál, mivel csak ezek segítségével tudjuk megfelelően kinyerni a kívánt anyagrészecskéket a nagy heterogenitású anyagghalmazból [3].

A hulladék nagy részét a különféle polimerek, műanyagok alkotják, amiknek kriogén aprítását már Vincenzo Gente és társai [3] vizsgálták korábban. Egészen pontosan ők két fajta hulladékon végeztek tesztek: lemerült ólomakkumulátorokon, valamint orvosi csomagolóanyagokon. Vizsgálataikat szobahőmérsékleten és más, alacsonyabb hőmérsékleti tartományokon végezték. RETSCH-SM 2000 vágómalmon és RETSCH-ZM 100 ultracentrifugás malmon végezték a tesztek. Ezeket az eszközöket különböző körülmények között alkalmazták:

- aprítás szobahőmérsékleten
- aprítás CO₂ áramlat bevezetésével
- aprítás az anyag 5 perces előkészítésével (folyékony nitrogénba merítés, amíg az anyag el nem érte a -100 C°-ot)
- aprítás folyékony nitrogén áramlat bevezetésével, az anyag 5 perces előkészítésével (folyékony nitrogénba merítés, amíg az anyag el nem érte a -100 C°-ot)

Arra az eredményre jutottak, hogy az alacsony hőmérsékletű aprítási eljárások hatékonyabbak, mint a szobahőmérsékleten végrehajtottak, mind az elhasznált ólomakkumulátorok újrahasznosításából származó műanyagok, mind az orvosi csomagolóanyagok esetében. A kriogén aprítás alkalmazása növelte a szemcsék szétválaszthatóságát [3].

2.3. Kriogén aprítás a gyakorlatban

Hazánkban a technológia alkalmazása nagyon kezdetleges állapotban van, nagyobb feldolgozó cégeknél nem találunk kriogén technológiával működő aprítóberendezéseket, a Miskolci Egyetem található egy RETSCH gyártmányú centrifugális aprítómalom. Ez a fokú el nem terjedése a technológiának, a különféle ismeretek hiányának köszönhető, valamint az effajta eljárás új keletű tulajdonságai is közrejátszanak ebben.

2.3.1. Mintaanyagok kriogén előkészítése

Manapság a kriogén aprításra használható aprítóberendezésekbe az aprítandó anyagokat kétféle módon tudjuk előkezelní: száraz jéggel vagy folyékony nitrogénnel. A szilárd mintaanyagot mindig megfelelően elő kell készíteni méretcsökkentéssel és homogenizálással, mielőtt kémiai vagy fizikai elemzésnek vetnék alá. Ügyelni kell arra, hogy az analitikai minta teljes mértékben reprezentálja az eredeti anyagot, és a minta-előkészítési folyamat reprodukálhatóan történjen. Csak ilyen körülmények mellett garantált az érdemi eredmény. A legtöbb mintaanyag szobahőmérsékleten a kívánt analitikai

finomságra redukálható az anyagnak megfelelő igénybevételű (ütés, nyomás, súrlódás, nyírás, vágás) malom kiválasztásával [4].

A szobahőmérsékleten történő méretcsökkentésnek azonban vannak akadályai, például amikor még egy kis hőmérséklet-emelkedés is negatívan hat a mintára, vagy ha az anyag nagyon rugalmas és a fent említett igénybevételek csak deformációt okoznak. Az ilyen típusú mintákhoz a tökéletes megoldás a hideg vagy más néven kriogén őrlés. Ez olyan őrlési segédanyagokkal történik, mint a folyékony nitrogén ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) vagy a szárazjég ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), amelyek lehűtik a mintát, ami így rideggé válik és könnyebben törik. További előnye az eljárásnak, a minta illékony komponenseinek megőrzése [4].

2.3.2. Anyagok, amelyeknél célszerű kriogén őrlést alkalmazni

Rugalmas viselkedésű minták: Sok polimer (műanyagok, mint pl. PP, PET, PA stb.), valamint más anyagok viszko-elasztikus viselkedést mutatnak az őrlés során, ami plasztikus deformációt eredményez. Ez azt jelenti, hogy az anyagon nem jelentkezik repedés, ezáltal törés sem történik. Az olyan elasztomerek, mint a szilikon sütőedények vagy a gumiabroncsok, amelyeket rugalmasságuk miatt szobahőmérsékleten használnak, rendelkeznek egy úgynevezett üvegesedési hőmérséklettel, ami az ilyen anyagok esetében sokkal a szobahőmérséklet alatt található. Ha a rugalmas műanyag mintákat folyékony nitrogénbe merítjük, hőmérsékletük az üvegesedési hőmérséklet alá csökken; ez csökkenti az anyagok ellenállását a nagy mechanikai igénybevételeknek. Ha ezt az előhűtött anyagot malomban őrljük, az előkezelt minta törékeny törési viselkedést mutat. A kriogén aprítás kemény műanyagokhoz szintén alkalmas, még akkor is, ha ez az anyag már szobahőmérsékleten is törékeny. A sikeres méretcsökkentési folyamat érdekében a minta hőmérséklete nem haladhatja meg az üvegesedési hőmérsékletet [4].

Illékony komponenseket tartalmazó minták: Az illékony összetevőket, például oldószereket (benzol, toluol, PCB, PCP stb.) tartalmazó anyagokat nehéz megfelelően előkészíteni az elemzéshez, mivel az őrlés során fellépő hőmérséklet-emelkedés az analitok elvesztéséhez vezethet. Az őrlési folyamat következtében megnövekedett részecskefelület tovább segíti az illékony anyagok kibocsátását. A folyékony nitrogén vagy a szárazjég alacsony hőmérséklete jelentősen csökkenti a komponensek magas gőznyomását, és rideggé teszi a mintamátrixot. Így az illékony komponenseket alig befolyásolja az őrlési folyamat során fellépő relatív hőmérséklet-emelkedés [4].

Biológiai és orvosi minták: Ha biológiai mintákat készítenek elő élesztőből, baktériumokból, növényekből vagy emberi/állati szövetekből például nukleinsavak későbbi

extrakciójához akkor ezek a folyamat során és után rendkívül hőmérséklet-érzékenyen reagálhatnak, és akár meg is semmisülhetnek. Ilyen esetekben a kriogén őrlés elősegíti a folyamat javítását azáltal, hogy a sejtcsoportokat és a sejtfalakat rideggé teszi, ezáltal könnyebben esnek szét, és lassul a sejtdarabok későbbi bomlása. A nemkívánatos sejtreakciókat gyakorlatilag „megfagyasztják”, ha a mintát folyékony nitrogénbe merítik, így a sejtaktivitások egy későbbi időpontban megfigyelhetők [4].

Ragadós vagy szívós ételminták: A ragadós vagy kemény mintaanyagok, mint a sajt, mazsola, borgumi vagy marcipán, szobahőmérsékleten őrlve egyszerűen összetapadnak, és nem homogenizálódhatnak kellően. A kriogén eljárás alacsony hőmérséklete megakadályozza a minta csomósodását, így az alaposan homogenizálódik és elemzésre alkalmassá válik [4].

2.3.3. Megfelelő laboratóriumi berendezések kriogén aprításhoz

A kriogén őrléshez megfelelő laboratóriumi malom kiválasztásakor számos szempontot figyelembe kell venni. Egyrészt a minta térfogata nagyon fontos a választásban, másrészt a feladható szemcsék maximális nagysága és a kívánt végső finomság, elérhető szemcseméret is meghatározó jelentőségű, valamint az egyéni preferenciák is befolyásolhatják a választást [4].

Az őrlőtestes malmok kis mintamennyiségek feldolgozására szolgálnak, kiválóan alkalmasak ezen mintamennyiségek homogenizálására 8 mm-es maximális feladási szemcseméret mellett. Ezek a malmok két, illetve egy őrlőállomással rendelkeznek, amelyekbe az őrlőgolyókkal és mintával megtöltött csavaros tetejű őrlőedényeket biztonságosan rögzítik az őrlés folyamatánál. A zárt őrlőedényeket, így a mintát folyékony nitrogénnel tehetjük rideggé. Ezekkel a malmokkal gyakran finomabb szemcseméreteket tudunk elérni, még nehéz műanyag minták esetében is, mint például a rotoros malmokkal, mivel a minta hosszabb ideig marad a zárt őrlőedényben, mint a rotoros malmok nyitott őrlőkamrájában. Az őrlőedényeket acélból vagy PTFE-ből készítik. A minta hűtése a teljes őrlési folyamat alatt folyamatosan történik, akár -196 °C állandó hőmérséklet mellett. Mindig ügyelni kell arra, hogy ne kerüljön folyékony nitrogén az őrlőedénybe. Az őrlési folyamat súrlódási hőjének hatására a folyékony nitrogén gáznemű fázisba kerül, ami jelentős nyomásnövekedést eredményez az őrlőedényben. A zárt őrlőedényt fogó segítségével 2-3 percre folyékony nitrogénnel töltött szigetelő edénybe helyezzük, majd a keverőmalomba befogjuk. A nagy energiabevitel és az ebből eredő súrlódási hő miatt az őrlési folyamat nem tarthat tovább 3 percnél, hogy a minta felmelegedését megelőzzük, és

az megőrizze törési tulajdonságait. Ha hosszabb őrlési időre van szükség, azt a zárt őrlőedények közbenső hűtésével meg kell szakítani [4].

A rotoros malmok, mozsár őrlőgépek, késes és vágómalmok lényegesen nagyobb mennyiséget képesek feldolgozni, valamint a feladható szemcsenagyság is nagyobb. Azonban ezeknek a malmoknak a méretcsökkentési elvei általában nagyobb őrlési méreteket eredményeznek, különösen műanyagok őrlésének esetében [4].

Az őrlőtestes malmoktól eltérően a rotoros malmoknál az őrlőedény folyamatos folyékony nitrogénnel történő hűtéssel rendelkezik, ami percekben belül -196°C -ra csökkenti az edény és a minta hőmérsékletét. Így a -196°C -os állandó hőmérséklet garantált még hosszú őrlési idők esetén is, közbenső hűtési ciklusok bevezetése nélkül. Ezenkívül a felhasználó soha nem érintkezik folyékony nitrogénnel, ami biztonságossá és felhasználóbaráttá teszi a rotoros malom használatát. Az automatikus előhűtés funkció gondoskodik arról, hogy az őrlési folyamat ne induljon el a -196°C hőmérséklet elérése és fenntartása előtt. Nehézfémmentes őrléshez cirkónium-oxid őrlőedény használandó [4].

Egy másik, kriogén őrlésre kiválóan alkalmas malom a centrifugális malom, amely nagyobb mintatérfogatot fogad, mint a keverőmalmok. Ez bizonyos típusú elasztomereket, például polisztirolt is porít hűtés nélkül. A legtöbb esetben azonban a feladott anyag rideggé tétele szükséges. A mintát, amely lehet granulált vagy előre vágott, közvetlenül egy folyékony nitrogénnel töltött tartályba merítjük, majd acélkanállal lassan, folyamatosan a centrifugális malom garatjába adagoljuk. Ha a minta magas zsírtartalmú vagy nagyon hőérzékeny, a minta rideggé válása általában javítja az őrlési folyamatot, mivel a hűtés ellensúlyozza a súrlódási hő okozta hatásokat. Szárazjég használatánál a szárazjeget a mintával keverve 2:1-es arányt kell kialakítani, majd a teljes keveréket porrá kell porítani a malomban. A szárazjég tiszta szén-dioxid, ezért elpárolog a mintából [4].

Az őrlési segédeszköz kiválasztását befolyásoló fentebb említett szempontok a vágómalmok kriogén őrlésénél is relevánsak. Szívós anyagokat különösen jól kezelnek, mint például a bitumen, valamint a centrifugális malmokhoz képest nagyobb feladási szemcseméretű anyagokat képesek befogadni. A vágómalmokkal még a durván vágott és töredezett autógumik is homogenizálhatók. Ezenfelül alkalmasak heterogén minták, például fagyasztott csirkerészek, köztük csontok vágására is. Vékony műanyag fóliák aprításához, amelyek gyakran a hulladékból származó tüzelőanyagok részét képezik, szárazjég használata javasolt, az őrlési folyamat közbeni hűtőhatás elérése miatt [4].

A ragacsos és szívós ételminták, mint a sajt, mazsola, borgumi vagy marcipán tökéletesen homogenizálhatóak késmalommal. Még a csokoládé is, amely

szobahőmérsékleten feldolgozva egyszerűen pasztaszerűvé válik, sikeresen porrá törhető kriogén úton. A mintát szárazjéggel 1:2 arányban kell összekeverni, majd néhány perc múlva alaposan lehűl és megkezdhetjük az őrlési folyamatot. A szárazjég az egész folyamat alatt hidegen tartja a mintát. Ügyelni kell arra, hogy ne használjunk műanyag tartozékokat a késmalommal végzett kriogén őrlés során, mivel ezek megsérülhetnek a folyamat során [4].

Az aprító mozsárban a mintákat nyomás és súrlódás hatására porítják, és őrlési folyamatnak vetik alá addig, ameddig el nem érik a kívánt szemcsefinomságot. Az aprító mozsár nem egy zárt rendszer, lehetőség van szárazjég vagy folyékony nitrogén hozzáadására az őrlési folyamat során. Kriogén alkalmazásokhoz a berendezés alkatrészeit rozsdamentes acélból készítik. Így például folyékony töltetű tabletták aprítására is alkalmas [4].

2.3.4. Folyékony nitrogén vagy szárazjég

Folyékony nitrogén: Színtelen, folyadék halmazállapotú nitrogén gáz. Hőmérséklete légköri nyomáson $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, emiatt kiváló hűtőközegként használható. Ipari körülmények között kriogén levegőszétválasztás útján állítják elő [5].

Szárazjég: A szén-dioxid szilárd halmazállapotú formája. A szárazjeget préseléssel állítják elő, cseppfolyós szén-dioxid hirtelen térfogatnövelésekor keletkezett széndioxid-hóból, vagy más néven szárazjég-hóból. Víz tartalma nincs, háromszor hatékonyabban hűt a víz-jégnél, csíra- és baktériummentes, melegítés hatására gázzá válik, folyékony állapot felvétele nélkül. A szárazjég $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on szublimál, azaz olvadás nélkül, közvetlenül gázzá alakul [5].

A késes malmok elsősorban élelmiszerminták kriogén őrlésére alkalmasak, azzal a megkötéssel, hogy csak szárazjéggel használhatóak, mivel ezek a malmok nem alkalmasak $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletű őrlésre. A rotoros és forgácsoló malmok azonban szárazjéggel és folyékony nitrogénnel is alkalmazhatóak. A nagyon alacsony hőmérsékletnek köszönhetően a folyékony nitrogén különösen a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti üvegesedési hőmérsékletű anyagoknál alkalmas. A szárazjég előnye, hogy kevésbé gyorsan elpárolog, mint a folyékony nitrogén; továbbá az őrlési mintához keverhető, így meghosszabbítható a hűtőhatás. Ez különösen előnyös az alacsony hőkapacitású anyagoknál, amelyek nem bírják az alacsony hőmérsékletet, például vékony műanyag fóliáknál. A szárazjéggel történő mintaadagolás általában könnyebb, mint az anyag folyékony nitrogénből történő kinyerése, különösen, ha a részecskék kisebbek, mint 1 mm . Ezenkívül a szárazjég kezelése biztonságosabb, valamint a szárazjég nem fröccsen ki őrlés közben, mivel teljesen elkeveredik a mintaanyaggal.

Ezekről a szempontokról függetlenül a megfelelő biztonsági előírásokat mindig be kell tartani a kriogén őrlési segédeszközök használatakor [4].

2.4. A kriogén aprítás ipari alkalmazásainak különböző területei

2.4.1. Élelmiszeripar

A kriogén őrlés hatalmas potenciállal rendelkezik az élelmiszeripar területén. A hagyományos módszerekkel szemben jobb fajlagos energiafogyasztással, méretcsökkentéssel, szín és íz megőrzéssel rendelkezik. Az anyagok méretcsökkentésére és fajlagos felületének növelésére a legmegfelelőbb módszer az aprítás valamilyen formája. Ez tulajdonképpen azt jelenti, hogy egy anyag összetevői, mint például a benne lévő olaj, az íz- és illatanyagok elérhetőbbé válnak a további alkalmazásokhoz. A termék tulajdonságait nagyban befolyásolja az aprítóberendezés adatai, típusa, közeg hőmérséklete stb [6].

Sajnos az anyagok aprítására felhasznált teljes energiamennyiségnek csak körülbelül 1%-a fordul a részecskék közötti kötés fellazítására és az aprított részecskék méretének csökkentésére. A teljesítmény többi része, azaz a bemeneti energia 99%-a kihasználatlan marad. A fel nem használt energia hő formájában elvész a folyamat során, így a közeg hőmérséklete 42-93 °C-os tartományba kerül. A megnövekedett hőmérséklet miatt az értékes anyagok, mint például az illóolajok és aromák nagy része elveszik. Minél magasabb a hőmérséklet, annál nagyobb ezeknek az anyagoknak a vesztesége. További nehézségeket okoz, hogy az őrlendő anyagok magas olajtartalmúak, ami az őrlés során távozik és ragadóssá, olajossá teszi a terméket. Ez a szitabetét eltömődését okozhatja. Ezt lehet kiküszöbölni kriogén őrlés alkalmazásával [6].

A folyékony nitrogén alkalmazása kettős célt szolgál. Csökkenti az őrlés hőmérsékletét, és olyan környezeti feltételeket kölcsönöz, amelyek nem kedveznek az oxidatív változásoknak az őrlött anyagban. Valamennyi hőre érzékeny gyógynövény-fűszert és fontos élelmiszert a rideg hőmérséklete alatt lehet őrlni, ez az a hőmérséklet, ahol az anyag törekennyé és könnyebben őrlhetővé válik [6].

A kriogén őrlés előnye, hogy a termékek színe és egyéb tulajdonságai nem változnak, ízük és tápértékük nemvész el. Tudományosan bizonyított, hogy a fűszerek kriogén aprításával jobb eredmény érhető el, mint a hagyományos módszerekkel [6].

Élelmiszerek kriogén őrlésének előnyei:

- Magas olaj-, zsír- és nedvességtartalmú termékek jó apríthatósága.
- A leaprított termék szabadon folyó marad, valamint nem válik ragadóssá a gép.
- A hőmérsékletre érzékeny anyagok esetében nem keletkezik hőkárosodás.
- Az illóolaj-tartalom szinte változatlan marad [7].

2.4.2. Műanyagipar

A műanyagok a mindennapi élet meghatározó elemei. Nélkülük rengeteg nehézség elé néznénk. Sok esetben észre sem vesszük a jelenlétüket, pedig mindenhol körbevesznek bennünket. A világon gyártott műanyagok mennyisége, legalábbis a térfogata, ma már meghaladja a legtöbb szerkezeti anyagét, és a fejlődés üteme továbbra is változatlan az előrejelzések szerint. Az egy főre eső műanyagfelhasználás hazánkban is növekedő tendenciát mutat, hazánkban a műanyagipar igazi húzóág. A műanyagok sikerének oka az alkalmazásukkal elérhető előnyös teljesítmény/ár viszony. A polimereket jelenleg is rengetegen kutatják, különböző kísérleteknek vetik alá ezeket az anyagokat. Új anyagok és technológiák születnek, az alkalmazási területek tárháza folyamatosan bővül, nő a műanyagok funkcionális használata [11].

Kriogén aprítást alkalmazhatnak műanyagok újrahasznosításánál, ezt az eljárást költséghatékonyság miatt egyelőre csak kifejezetten indokolt esetekben alkalmazzák. A művelet jelentős folyékony nitrogén fogyasztással jár, ami miatt megnövekednek a költségek.

Az aprítás ezen formáját alkalmazzák különböző rugalmas polimerek (EPDM, SBR, NBR, FKM), hőre lágyuló műanyagok (PA, EVA, TPU, PVC, PS, PE és PP) esetében. A különféle anyagokat folyékony nitrogénbe mártják, majd amikor ezek elérik az üvegesedési hőmérsékletüket és az alá kerülnek megkezdődhet az aprítási folyamatuk [7].

2.4.3. Gumiipar

A gumi hosszú, rugalmas molekulaláncokkal rendelkezik. Ezek a láncok feszültségmentes állapotban összekapcsolódhatnak. A keletkező feszültségeket a kapcsolódások nyújtása kompenzálja. A feszültségek energiája megőrizhető, mivel a rugalmas alakváltozás az anyag nagy részén terjed. Ez a hatás fő oka annak, hogy az anyag szobahőmérsékleten nem aprítható ütés igénybevétellel. A gumi kriogén aprítása során a gumit először lehűtik az üvegesedési hőmérséklete alá, majd finom gumiszemcsékké zúzzák. Ezt a folyamatot is folyékony nitrogén használatával érik el, mivel akár -105 °C alá le tudja

hűteni az aprítandó anyagot és a guminak e hőmérséklet felett található az üvegesedési hőmérséklete [9].

2.4.4. Nyersanyag feldolgozás

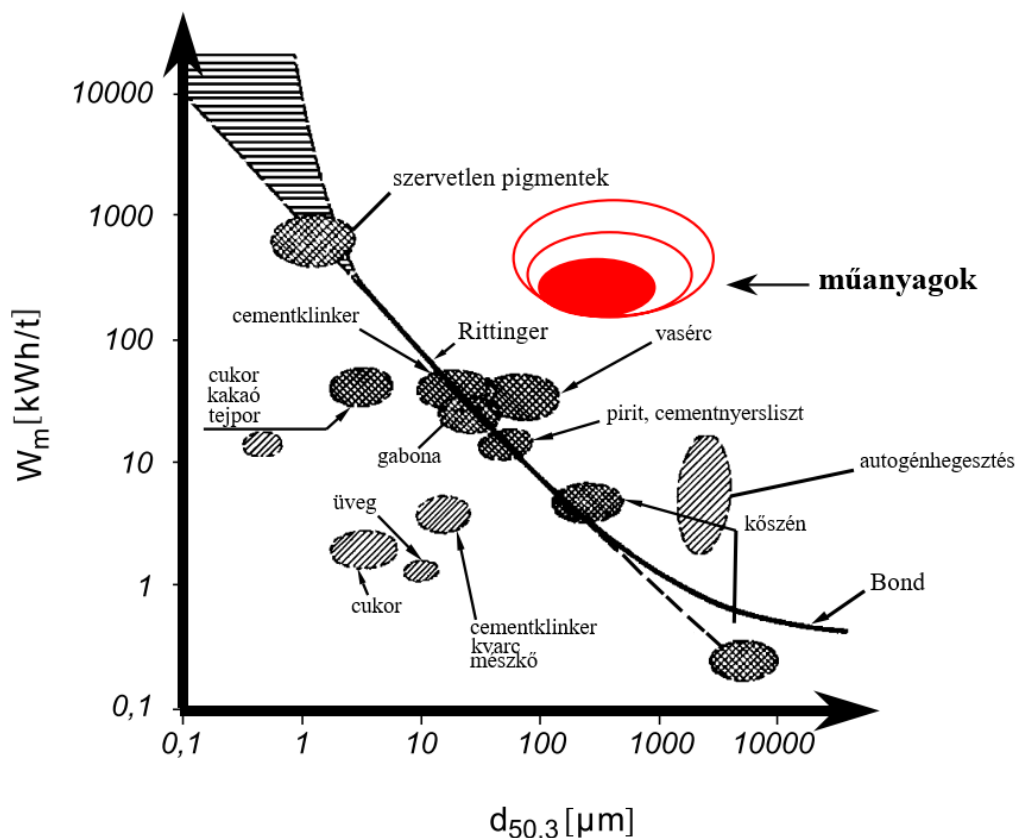
A kriogén őrlés már bejáratott technológia a nem fémes anyagok, például polimer, gumi stb. aprítására. A kőzetek kriogén kezeléssel történő aprításának gazdasági életképessége vagy alkalmassága azonban még gyerekcipőben jár. Körülbelül 47%-os energiamegtakarítást figyelhető meg, lehűtött vörös kőkvarciton végzett teszteknel, miután 40 percig folyékony nitrogénbe volt mártva. A kövek a nyomófeszültség alatt összetörtek, amikor az indukált alakváltozási energia meghaladta az anyag azon képességét, hogy ellenálljon a maximális alakváltozási energiának. A fémekkel ellentétben a kőzetanyagok nagy rugalmassági modulussal rendelkeznek, és a tönkremenetel előtt kis feszültséget mutatnak. Amikor egy kőzetanyagot kriogén hőmérsékletre hűtünk és nyomóterhelést alkalmazunk, az anyagban kialakuló feszültség az alkalmazott terhelés és a termikus összehúzódás miatt kialakuló hőfeszültség hatására keletkezik [8].

Jelen esetben a kriogén őrlés egyik fő problémája a hideg kőzetbe való behatolásához szükséges idő. Minél kisebb a kőzetrészecske mérete, annál kevesebb lesz a lehűtéshez szükséges idő. A hagyományos őrlési módszereknél a költségek az elérhető szemcseméret csökkenésével nő. De a kisebb méretű részecskék gyorsan törékennyé tehetők kriogén hőmérsékleten. Így a kriogén őrlés hatékony módja lehet a kisebb részecskék őrlésének. Az ásványi anyagok tulajdonságaiban a kriogén kezelés hatására bekövetkező változások akár egy adott érc típus felszabadulási méretét is megváltoztathatják [8].

2.5. Műanyagok kriogén aprítása

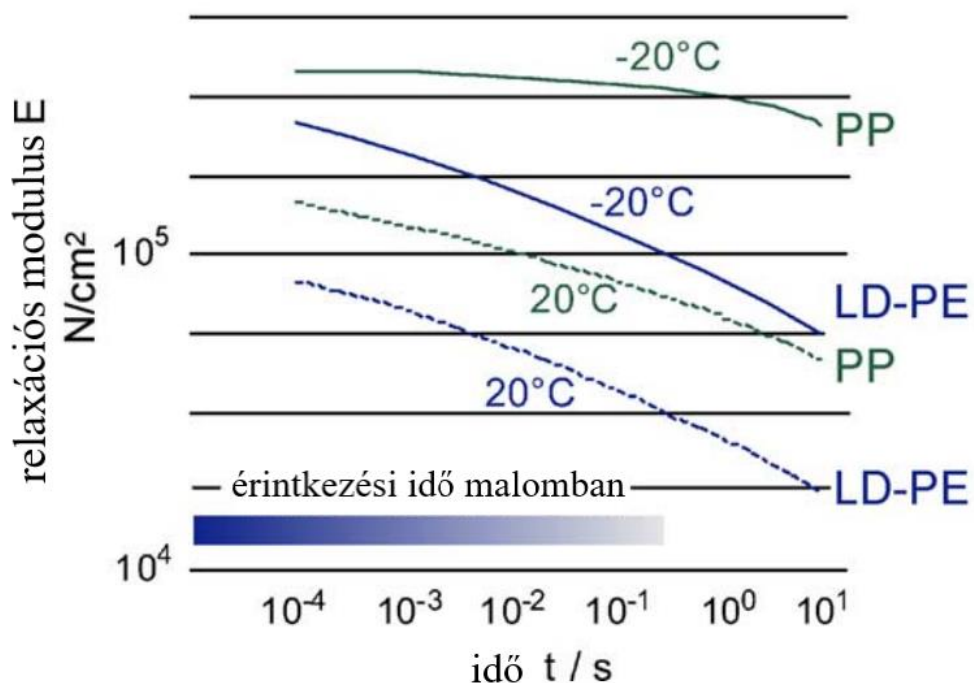
2.5.1. Műanyagok apríthatósága

Egy anyag aprításakor a megcélzott szemcseméret mellett lényegesen befolyásolja az anyag tulajdonságai a fajlagos aprítási munkát. Ez a munka tízszer, akár százszor nagyobb lehet, mint az ásványi nyersanyagok esetében. A 2. ábrán ez látható [9].



2. ábra Különböző anyagok fajlagos aprítási munkája (W_m) a szemcsemérettől függően (d) [9]

Az aprítási munkában fellelhető különbségek a részecskék olyan deformációjából fakad, amikor a részecskében nem jön létre törés. A műanyagok nagy része viszkoplasztikusan deformálódik. A deformációs viselkedés nagy mértékben függ a hőmérséklettől és az eltelt időtől, valamint a relaxációs modulussal ($E(t)$) tudjuk meghatározni. Ez a modulus egy állandó tágulású minta feszültségmentesítését írja le plasztikus alakváltozással, és a mintán belüli hosszmódosításra kifejtett feszültség határozza meg, ami a 3. ábrán van bemutatva. Nagyon rövid periódusokban történő stresszhatás esetén a modulus értéke nagy, a mintában lévő feszültség miatt. Hosszabb stresszhatás esetén ezek a feszültségek csökkennek a viszkózus áramlások miatt, amelyek képlékeny alakváltozáshoz vezethetnek [9].



PP: polipropilén

LD-PE: kis sűrűségű polietilén

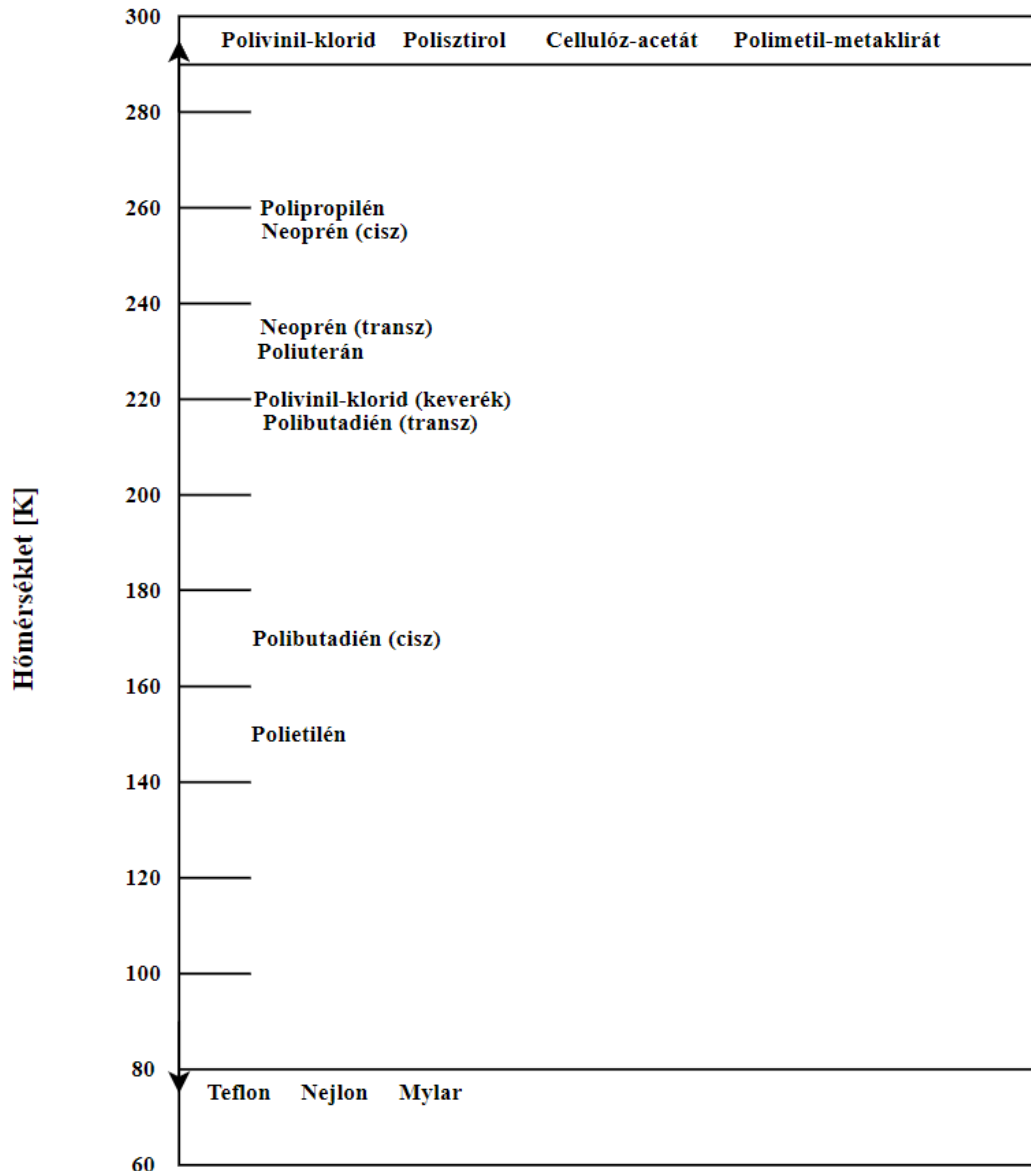
3. ábra Polipropilén és kis sűrűségű polietilén relaxációs modulusa az eltelt idő függvényében, különböző hőmérsékleteken [9]

A hűtés korlátozza a molekulák rugalmasságát, így az anyag nyúlása csökken és a feszültség nem tud csökkenni annak hatására. A rugalmas alakváltozásként megtakarított energia kisebb területen koncentrálódik, így ezen a területen a feszültségcsúcs jóval nagyobb. A hűtés tovább befolyásolja a molekulák mozgását, így a viszkózus áramlások által okozott képlékeny alakváltozás is csökken. Összességében ez a törési folyamat bekövetkezésének növekedéséhez vezet [9].

2.5.2. Műanyagok tulajdonságai

A kriogén módszerek hatékony megoldást jelenthetnek a kevert műanyagok viszonylag tiszta frakciókra való szétválasztásának megkönnyítésében. Ezt a polimerek alacsony hőmérsékleten történő rideggé tételével lehet elérni, ami megkönnyíti az aprítási folyamatot és az anyagok jobb szeparálásához vezet. A különböző polimerek üvegesedési hőmérséklete eltérő, ez segíthet akár kompozitokban lévő anyagok kinyerésénél is. A 4. ábra néhány gyakran használt polimer üvegesedési hőmérsékletét mutatja be. Megfigyelhető,

hogy néhány már szobahőmérsékleten törékeny, van, amely a folyékony nitrogén forráspontja fölé hűtve válik törékennyé, míg néhány nagyon alacsony hőmérsékletnél is képlékeny marad [10].



4. ábra Néhány polimer üvegesedési hőmérséklete, Kelvin skálán szemléltetve [10]

Gyorsan és erőteljesen lehűtve a láncmolekulákból álló olvadékot rideg, törékeny anyag kapunk. A hűtés hatására a molekulaszervezet befagy, merevvé válik. Az adott anyag ilyenkor túlhűtött olvadéknak, üvegnek tekinthető. Az üveg-állapot kritikus paramétere az üvegesedési hőmérséklet, jele: T_g . Az üvegesedési hőmérséklet elérésekor az anyagra jellemző fizikai tulajdonságok (viszkozitás, Young-modulus, fajtérfogat, hőtágulási együttható stb.) több nagyságrenddel változnak. A polimerek üvegesedési hőmérsékletét

befolyásolja azok anyagi minősége, molekulalánc elágazásai, oldalcsoportok térigénye és az erőssége a közöttük lévő kölcsönhatásoknak [12].

Amorf polimereknél az üvegesedési hőmérséklet az a hőmérséklet, ahol az anyag merevvé válik, meglágyul. Azok az anyagok külső behatás hatására könnyebben deformálódnak, amelyek üvegesedési hőmérséklete szobahőmérsékelt alatt van, az erőhatás megszűnésével pedig eredeti alakját próbálja felvenni. Az ilyen anyagok az elasztomerek. Amennyiben az üvegesedési hőmérséklete az anyagnak szobahőmérsékleten van, akkor műanyagról beszélünk. Az 1. táblázaton polimerek meghatározott üvegesedési hőmérséklete látható [11].

1. táblázat Polimerek üvegesedési hőmérséklete Celsius fokban kifejezve (szerző saját szerkesztése) [11]

Polimer	Üvegesedési hőmérséklet [°C]
Polisztirol (PS)	100 °C
Poli(vinil-klorid) (PVC)	80 °C
Polikarbonát (PC)	150 °C
Poli(metil-metakrilát) (PMMA)	105°C
Poliizobutilén (PIB)	-60 °C
Etilén-propilén (EPR)	-50 °C
Etilén-propilén-dién (EPDM)	-50 °C
Poli(dimentil-sziloxán) (PDMS)	-123 °C
Polietilén (PE)	-120 °C
Polioximetilén (POM)	-50 °C
Poli(etilén-tereftalát) (PET)	79 °C
Polipropilén (PP)	-10 °C

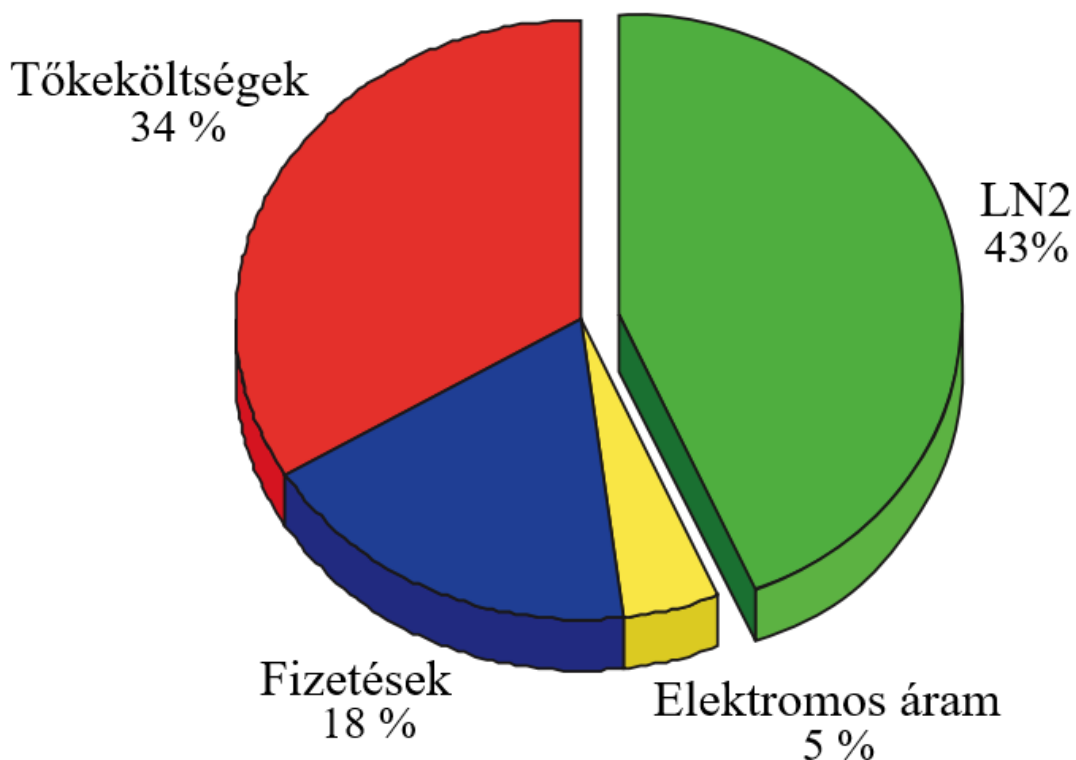
2.5.3. Csoportosításuk

- **Elasztomerek:** Az elasztomerek rugalmas, lineáris polimerek, melyek üvegesedési hőmérséklete szobahőmérséklet alatt található. Az elasztomerek kémiai térhálósításával kapjuk a gumikat. Térhálót nemcsak kémiai úton hozhatunk létre, hanem a láncok rögzítése állandó fizikai térháló segítségével is történhet. Ilyen anyagokban a térhálópontok hő hatására reverzibilisen felbomlanak és újraalakulnak, feldolgozásuk pedig a hőre lágyuló műanyagoknál alkalmazott eljárásokkal történhet. Ezek a termoplasztikus elasztomerek. A fizikai térhálót létrehozhatják kristályos egységek (PP/EPDM keverékek) vagy üvegszerű domének (sztirol/butadién kopolimerek). A hagyományos gumik jellemzői a térhálósodás mértékétől függenek, igen sűrű térháló esetén üvegkeménységű anyagot kapunk (ebonit) [11].
- **Hőre lágyuló műanyagok:** Lineáris vagy elágazott molekulákból álló anyagok, amelyek üvegesedési és/vagy kristályosodási hőmérséklete szobahőmérséklet felett van. A hőmérséklet növelésével az anyag megolvad, ömledékállapotba megy át. Feldolgozásuk magas hőmérsékleten, külső erő hatására történik. Lehűlés után megszilárdulnak és megtartják az alakadás során nyert formájukat. Az olvasztás és megszilárdulás reverzibilis folyamatok [11].
- **Hőre keményedő anyagok, gyanták:** „Szobahőmérséklet feletti üvegesedési hőmérséklettel rendelkező térhálós műanyagok. Általában merevek, nagy szilárdsággal rendelkeznek. Polimerizációjuk, ami egyben a térhálósodás, a feldolgozás, alakadás során játszódik le. A térhálósodás nemcsak hő hatására mehet végbe, hanem katalizátorok adagolásával vagy a komponensek egyszerű összekeverésével is előidézhető [11].
- **Műszaki műanyagok:** Általában kiegyenlítetten jó tulajdonságokkal (mechanikai, elektromos, termikus stb.), különösen nagy szilárdsággal és ütésállósággal rendelkező, hőre lágyuló műanyagok. Alkalmazási hőmérsékletük általában magas, >100-150 °C. Különleges tulajdonságaiknak megfelelően áruk lényegesen meghaladja a közönséges, tömegműanyagok árát (PE, PP, PVC, PS) [11].
- **Kompozitok:** Tágabb értelemben véve ide tartozik minden töltő- és erősítő anyagot tartalmazó két vagy többkomponensű műanyag. A szemcsés töltőanyagot tartalmazó polimereket gyakran nem sorolják a kompozitok közé és kritériumnak a szilárdság és a merevség társítás hatására bekövetkező egyidejű növekedését tekintik. Az ilyen

anyagokat „advanced” (fejlett, előrehaladott) kompozitnak nevezik. Ezeket térhálós polimerek és gyakorlatilag végtelen üveg-, szén- vagy szerves szálak segítségével állítják elő [11].

2.6. A kriogén őrlés gazdaságossága

A folyékony nitrogén (LN₂) alkalmazásának kétségtelenül számos előnye van. Azonban ezeket az előnyöket ellensúlyozza, a nagy energiafelhasználása a hidegközeg ellátás beruházási költségei, amelyek jelentősen befolyásolják egy kriogén őrlőmű üzemeltetési költségeit. Például 1 kg viszkoelasztikus anyag őrléséhez 0,6 és 4 kg közötti mennyiségű folyékony nitrogén szükséges optimalizált malmokban. Különböző aprítással foglalkozó cégek által végzett mérések akár 6 kg_{LN2}/ kg_{szilárd anyag} felhasználást is kimutattak. A folyékony nitrogén költségei a kriogén aprítás költségeinek közel 40%-át teszi ki. Az 5. ábra megmutatja egy kriogén őrlőmű költségeinek megoszlását kördiagramon, folyékony nitrogént alkalmazásakor [9].



5. ábra Kriogén őrlés költségeinek becsült megoszlása százalékos arányban (szerző saját szerkesztése) [9]

3. Mérési módszerek bemutatása

3.1. Felhasznált anyagok bemutatása

A kísérletek elvégzéséhez 5 fajta műanyag granulátumot használtam. A felhasznált öt műanyag fajta a következő:

- poli(vinil-kloird), a továbbiakban: PVC
- nagy sűrűségű polietilén, a továbbiakban: HDPE
- kis sűrűségű polietilén, a továbbiakban: LDPE
- polietilén, a továbbiakban: PE
- valamint, polipropilén, a továbbiakban: PP.

Az alábbi ábrán látható az 5 granulátum, megnevezéseikkel együtt.



6. ábra A kísérlet során alkalmazott granulátumok típusai (szerző saját szerkesztése)

A törési kísérletek során azt is meg kellett állapítani, hogy ezen anyagok üvegesedési hőmérséklete befolyásolja-e a törés valószínűségét. A felhasznált granulátumok üvegesedési hőmérséklete a következő:

- polietilén: -120 °C
- polipropilén: -10 °C
- poli(vinil-klorid): 80 °C

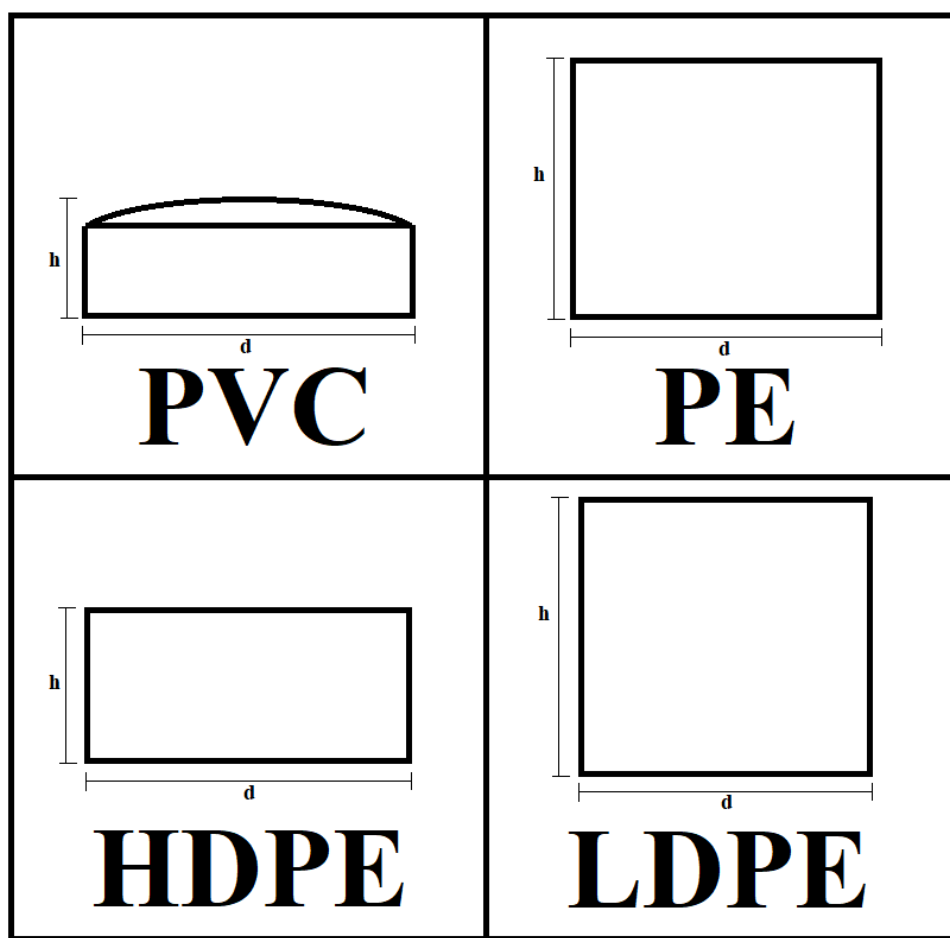
3.2. Granulátumok szemcseméretének meghatározása

A szemnagyságot mindig egyetlen (lineáris) mérettel adjuk meg, ez a jellemző hossz méret lehet:

- **Közepes szemcseátmérő:** adott szemcséhez véletlenszerűen rendelünk párhuzamos érintősíkot és megmérjük ezen érintősíkok távolságát [13].
- **Statisztikus szemcseátmérő:** a szemcsevetületén adott iránnyal párhuzamosan húzott egyenes-szakaszok hossza. A vetületen belül mérhető a Martin féle, valamint a maximális területfelező húr és általában a vetületen kívül eső kontúrponatok közötti leghosszabb Feret-féle átmérő. A statisztikus szemcseátmérő meghatározásánál feltételezzük a szemcsék véletlen orientációját, illetve azt, hogy több mérés esetében, amelyeket eltérő irányban végeztünk is hasonló méreteloszlást állapítunk meg a szemcsehalmazra. Tehát egyetlen szemcsére nem értelmezhető a statisztikus átmérő [13].
- **Egyenértékű szemcseátmérő:** ilyen átmérő lehet például a szabálytalan alakú szemcse:
 - vetületével azonos területű kör átmérője,
 - térfogatával egyenlő köbtartalmú gömb átmérője,
 - felületével azonos felületű gömb átmérője,
 - azonos süllyedési sebességű gömb átmérője [13].

A granulátumok szemcseméretének meghatározásához nóniuszos tolómérőt alkalmaztam. A PVC, PE, HDPE, LDPE esetében a szemcsék alakja hengerhez hasonlítható, ezért ezek esetében átmérőt és magasságot mértem, míg a PP esetében a szemcsékre illesztett párhuzamos érintőt és annak a nagyságát mértem.

Mindegyik anyaghalmazból véletlenszerűen választottam 15 szemcsét és azoknak a méreteit vizsgáltam a fent leírt módon. A PVC, PE, HDPE, LDPE közelített alakját mutatja a 7. ábra. Ezeknek az alakoknak a meghatározása a négy granulátum homogén mivolta miatt lehetséges, az azonos anyagú szemcsék alakja minimális mértékben eltérő, mivel a gyártásuk során homogén anyaghalmaz létrehozása volt a cél.



7. ábra A kísérletekhez felhasznált kör alapú granulátumok alakja oldalnézetből, ahol h jelöli a magasságot és d az átmérőt. (szerző saját szerkesztése)

A mérés eredményeit az alábbi táblázatok foglalják össze, ahol d az átmérő és h a magasság, l pedig a PP szemcsék mért nagysága. Kiemelendő, hogy az egy oszlopban lévő adatok nem feltétlenül egy és ugyanazon szemcse adatai.

PVC:

2. táblázat A PVC granulátumból véletlenszerűen kiválasztott 15db szemcse mért adatai.

d [mm]	4,2	4,1	4,0	4,25	4,15	4,25	4,55	3,8	4,15	4,0	4,0	3,95	4,05	4,05	4,1
h [mm]	2,2	2,6	1,6	2,0	2,0	2,15	1,8	2,25	2,4	1,95	2,1	1,95	2,1	1,85	1,55

PVC átlagos átmérő a 2. táblázat adataiból $\approx 4,1067$ mm

PVC átlagos magasság a 2. táblázat adataiból $\approx 2,0333$ mm

PVC átmérő adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,17$ mm

PVC magasság adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,28$ mm

PE:

3. táblázat A PE granulátumból véletlenszerűen kiválasztott 15db szemcse mért adatai.

d [mm]	3,65	3,75	3,55	3,15	3,2	3,4	3,4	3,55	3,7	3,45	3,45	3,55	3,25	3,6	3,5
h [mm]	2,5	2,85	4,15	2,6	2,85	3,15	3,75	3,8	3,0	3,25	4,25	3,45	2,75	2,3	3,35

PE átlagos átmérő a 3. táblázat adataiból $\approx 3,4767$ mm

PE átlagos magasság a 3. táblázat adataiból $\approx 3,2000$ mm

PE átmérő adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,18$ mm

PE magasság adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,59$ mm

HDPE:

4. táblázatA HDPE granulátumból véletlenszerűen kiválasztott 15db szemcse mért adatai.

d [mm]	3,65	3,45	3,65	4,2	4,0	3,8	3,7	3,8	4,15	3,55	3,75	3,7	3,85	3,5	3,95
h [mm]	2,1	2,2	2,4	2,35	2,3	2,05	2,2	2,25	2,2	2,45	2,3	2,05	2,3	2,25	2,2

HDPE átlagos átmérő a 4. táblázat adataiból $\approx 3,7800$ mm

HDPE átlagos magasság a 4. táblázat adataiból $\approx 2,2400$ mm

HDPE átmérő adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,22$ mm

HDPE magasság adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,12$ mm

LDPE:

5. táblázat LDPE granulátumból véletlenszerűen kiválasztott 15db szemcse mért adatai.

d [mm]	3,8	3,85	3,75	4,05	3,75	3,85	4,3	3,65	4,15	3,65	3,7	4,25	3,9	3,95	3,8
h [mm]	4,35	3,8	3,7	3,9	3,35	4,15	3,9	4,0	3,75	4,0	4,05	4,1	4,0	3,7	4,0

LDPE átlagos átmérő az 5. táblázat adataiból $\approx 3,8933$ mm

LDPE átlagos magasság az 5. táblázat adataiból $\approx 3,9167$ mm

LDPE átmérő adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,21$ mm

LDPE magasság adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,24$ mm

PP:

6. táblázat PP granulátumból véletlenszerűen kiválasztott 15db szemcse mért adatai.

l [mm]	3,85	4,85	5,1	3,55	6,8	5,3	5,2	6,15	5,25	5,3	4,15	3,95	3,9	3,8	3,6
-----------	------	------	-----	------	-----	-----	-----	------	------	-----	------	------	-----	-----	-----

PP átlagos hossz a 6. táblázat adataiból $\approx 4,7167$ mm

PP hossz adatok korrigált empirikus szórása $\approx 0,98$ mm

3.3. Granulátumok sűrűségének meghatározása

A mechanikai eljárástechnikában leggyakrabban a piknométeres sűrűségmérést alkalmazzuk, így ezt a módszert alkalmaztam a különböző műanyag granulátumok sűrűségének meghatározásához is. Ez a legpontosabb sűrűségmérési módszer, mivel tömegméréssel határozzuk meg az anyag térfogatát is. Alapelve az, hogy összességében két anyaggal töltjük meg a piknométer belső kalibrált térfogatát, a mérendő szemcsékkel és a folyadék mérőközeggel. A mérés során a következő négy tömeget kell meghatározni:

- m1: az üres és száraz piknométer tömege
- m2: a száraz piknométer + 1/3 szilárdanyag tömege
- m3: a száraz piknométer + 1/3 szilárdanyag + 2/3 mérőfolyadék tömege
- m4: a mérőfolyadékkal színültig megtöltött piknométer tömege

Ezzel a négy tömeggel meghatározható a szilárd anyag átlagos sűrűsége, vagyis a szemcsesűrűség. Ezt a következő egyenlettel tudjuk megtenni, ahol ρ_k a mérőfolyadék sűrűsége:

$$\rho_s = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} * \rho_k$$

Mind az öt vizsgált granulátum esetében ezt a módszert alkalmaztam a sűrűségük meghatározásához. Az általam használt mérőfolyadék alkohol volt, mivel előreláthatólag a műanyagfélék többsége kisebb sűrűségű a víznél. Az alkalmazott mérőfolyadék sűrűsége $\rho_k = 0,79$ g/cm³. Az eredmények a következőképpen alakultak. [14]

PVC:

$$\rho_{SPVC} = \frac{43,43 - 30,93}{70,99 - 76,26 + 43,43 - 30,93} * 0,79 = 1,3658 \text{ g/cm}^3$$

PE:

$$\rho_{SPE} = \frac{40,66 - 31,37}{71,01 - 72,36 + 40,66 - 31,37} * 0,79 = 0,9243 \text{ g/cm}^3$$

HDPE:

$$\rho_{sHDPE} = \frac{43,70-33,08}{72,45-74,19+43,70-33,08} * 0,79 = 0,9448 \text{ g/cm}^3$$

LDPE:

$$\rho_{sLDPE} = \frac{41,99-31,16}{71,31-72,93+41,99-31,16} * 0,79 = 0,9381 \text{ g/cm}^3$$

PP:

$$\rho_{sPP} = \frac{40,57-29,43}{69,81-71,24+40,57-29,43} * 0,79 = 0,9063 \text{ g/cm}^3$$

A mérések alapján a vizsgált granulátumok sűrűségének növekvő sorrendje a következőképpen alakul:

$$PP < PE < LDPE < HDPE < PVC$$

Az eredmények ellenőrzése érdekében a granulátumokat vízbe merítve, csak a PVC granulátum szemcsék süllyedtek a vízzel teli tál fenekére, tehát megállapítható, hogy a PVC szemcsék ténylegesen nagyobb sűrűségűek, mint a víz.

3.4. Aprítóberendezés bemutatása



8. ábra Az NYKE Intézet RETSCH ZM 200-as nagysebességű őrőmalma

Az anyagok aprítására a 8. ábrán látható RETSCH gyártmányú ZM 200-as jelölésű nagysebességű ütmalmot alkalmaztam. Az ütmalmokban ütközés, ütés igénybevétel hatására aprózódik a feladott anyag, az igénybevételt körbenfutó merev ütőtestek okozzák. Jelen esetben körbenfutó ütőpálcák, fogak helyezkednek el a malomban. Ütmalmokat alkalmaznak általában finomaprításhoz és őrléshez, a középkegy, lágy, valamint nemkoptató anyagok esetében. Az ütmalmokban felaprított termék finomsága az ütőtestek kerületi sebességétől (a tengely fordulatszámától) nagymértékben függ [15].

A ZM 200-as típusú ütmalomban alkalmazhatóak szitabetétek is, azonban kísérletemnél nem volt indokolt ezek használata. Az aprítási kísérletek nagy odafigyelést igényeltek, mivel a malom rendkívül nagy fordulatszámot tud elérni és ilyen nagy fordulatonál (pl.: 16000 rpm) rövid idő alatt túlmelegedhet és tönkre teheti a berendezést, valamint befolyásolhatja a kísérlet eredményét.



9. ábra A RETSCH ZM 200-as aprítóberendezés rotorja

A malom rotorja a 9. ábrán is jól láthatóan 12 db foggal rendelkezik. A maximálisan feladható anyagmennyiség térfogatban kifejezve 900 ml. Alapvetően ennél az aprítómalomnál az ütés igénybevétele a fő igénybevétel, azonban, ha alkalmazunk szitabetétet akkor nyírás is fellép. A feladott szemcsék azonnal a rotorra kerülnek és a

centrifugális erő hatására nagy sebességgel a rotor széle felé dobódnak, ahol összeütköznek a fogakkal és megfelelő beállítások és körülmények mellett törés történik. Ezek után a töret ki tud jutni a fogak közti résen a gyűjtőedénybe.

Maga a berendezés mérete $410 \times 365 \times 515$ mm, teljesítménye 1300 Watt. A rotor fordulatszáma állítható 6000-18000 fordulat/percig.

3.5. A törési kísérletek megtervezése, menete

Az nagysebességű ütőmalomba történő feladás és a töret elemzése előtt meg kellett határozni az összes anyaghalmozatnál, hogy mekkora annak a szitának a lyukbőssége, amelyen a kísérlet során felhasznált műanyag granulátumok egyetlen szemcséje sem esik át. Ez a művelet az összes anyaghalmozat összes szemcséjének vizsgálatával, szitálással, különböző lyukbősségű sziták próbálgatásával történt. Az általam használt sziták mindegyike négyzet alakú szitanyílással rendelkezett. Ez a vizsgálat azért szükséges, hogy megállapítsuk az aprítás után, a terméken használt szitasorozatnak melyik szita legyen a legnagyobb lyukbősséggel rendelkező eleme. Később ez alapján tudjuk megállapítani, hogy történt-e bármiféle deformáció vagy törés az aprítási kísérletek során.

A vizsgált granulátumok esetében a fenti vizsgálat a következőképpen alakult:

- PVC – 2,5 mm
- PE – 2,5 mm
- LDPE – 2,5 mm
- HDPE – 2,5 mm
- PP – 2,5 mm

Ezen eredmények azt mutatják, hogy az összes vizsgált műanyag granulátum esetében 2,5 mm-es szitanyílású szitát kell használni a szitasorozatban. A négyzet alakú szitanyílású sziták esetében a mm-es meghatározás azt jelenti, hogy a négyzet oldala akkora mm-ben kifejezve.

A következő lépés a szitasorozat összeállítása volt. A 10. ábrán látható szitasorozatot állítottam össze a töret szitaelemzéséhez. A szitasorozatban lévő sziták a következők: 2,5 mm-es, 2mm-es, 1mm-es, 500 μ m-es, 250 μ m-es. A szitálás által kapott termékeket laboratóriumi mérlegen mértem, ami századgramm pontossággal rendelkezik.

Az aprítási kísérleteket négy hőmérsékleti tartományban végeztem. Ezek a hőmérsékleti tartományok közé tartozik a szobahőmérséklet, azaz 24 °C, átlagos hűtő hőmérséklet, azaz 2 °C, fagyasztó hőmérséklet, azaz -20 °C és a folyékony nitrogén által elérhető hőmérséklet, azaz -195 °C. Minden hőmérsékleti szinten négy különböző

fordulatszámon adtam fel a granulátumokat, amely fordulatszámok a következők voltak: 7000 fordulat/perc, 10000 fordulat/perc, 13000 fordulat/perc, valamint 16000 fordulat/perc.

Alapvetően így 80 db szitavizsgálatot kellett volna végezni és ugyanennyi szemcseeloszlást tartalmazó táblázat jött volna létre, azonban a felesleges műveletek elkerülése érdekében szobahőmérsékleten a legnagyobb fordulatszámon, azaz 16000 fordulat/percen vizsgáltam először az összes anyagot. Amennyiben szobahőmérsékleten nem történt törés, akkor az adott anyagot nem vizsgáltam alacsonyabb fordulatszámon szobahőmérsékleten. Minden más hőmérsékleten elvégeztem mind a négy fordulatszámon a kísérleteket.



10. ábra Töret szitavizsgálatához használt szitasorozat

A 2 °C-os és a -20 °C-os hőmérsékletet a tanszéki laboratóriumban található hűtőszekrény segítségével értem el, ami a 11. ábrán látható. Minden granulátumot egy napig tároltam a kiválasztott hőmérsékleten a hűtőszekrényben, így biztosítva a kísérleti anyagok számára a megfelelő hőmérséklet elérését. Mivel az aprítóberendezés a törőcsarnokban található, ezért a hűtőszekrény és a berendezés közötti távolság kb. 25 méter. Igyekeztem a hűtőszekrényből kivett feladásra váró kimért anyagalmazokat a lehető leggyorsabb módon az ütőmalomhoz eljuttatni és feladni. Átlagosan ez a folyamat kb. 6 másodpercet vett

igénybe, ez idő alatt a lehűtött szemcsék lezárt műanyag tárolóban voltak, ezzel is csökkentve a külső hőmérséklet hatását.



11. ábra A közzetfizikai laboratórium hűtőszekrénye

A folyékony nitrogén alkalmazásához adagoló állomás lett kialakítva a törőcsarnokban, ami a 12. ábrán látható. A folyékony nitrogént megfelelő védőfelszerelés mellett adagoló csappal tudtam ráengedni az edényben található, kimért mennyiségű szemcsékre. Amint a folyékony nitrogén ellepte az összes szemcsét, megszakítottam annak adagolását, majd biztossá tettem, hogy a szemcsék teljes felülete érintkezzen vele. Ekkor a folyékony nitrogén szobahőmérsékleten párologni kezdett. Amint elpárolgott a nitrogén, a szemcséket azonnal az aprítóberendezésbe juttattam. Maximum egy másodperc telt el a feladásig, mivel a kialakított állomás 1 méteren belül helyezkedett el az ütőmalomhoz képest.

A szemcsék feladása minden esetben egyesével történt, tehát bármennyi szemcséről is volt szó, sosem ömlesztve, egyszerre történt a bejuttatásuk a berendezésbe. Mindegyik mérési fázisnál az azonos anyagú szemcsék vizsgálatakor igyekeztem azonos mennyiségű anyagot kimérni az alaphalmazból. A folyékony nitrogénnel végzett kísérletek során figyeltem arra, hogy minden granulátum típus esetében azonos legyen a feladni kívánt szemcsék térfogataránya az azokra engedett folyékony nitrogén térfogatához képest.



12. ábra Folyékony nitrogén adagoló állomás

Választottam ehhez egy alapot, ami a PP lett és tudtam, hogy ebből a granulátumból 20 grammot fogok használni mérésenként., így kiszámoltam 20 grammnyi PP térfogatát:

$$V_{PP} = \frac{20g}{0,9063g/cm^3} = 22,07 \text{ cm}^3$$

Ezzel az egyenlettel megkaptam, hogy hány köbcenti szükséges minden egyes granulátumból. Így a fentebb meghatározott sűrűségértékekkel együtt meg tudtam határozni a szükséges tömeget a többi granulátum esetében:

PVC:

$$m_{PVC} = V_{PVC} * \rho_{PVC} = 22,07 * 1,3658 = 30,14 \text{ g}$$

PE:

$$m_{PE} = V_{PE} * \rho_{PE} = 22,07 * 0,9243 = 20,40 \text{ g}$$

HDPE:

$$m_{HDPE} = V_{HDPE} * \rho_{HDPE} = 22,07 * 0,9448 = 20,35 \text{ g}$$

LDPE:

$$m_{LDPE} = V_{LDPE} * \rho_{LDPE} = 22,07 * 0,9381 = 20,70 \text{ g}$$

Az anyaghoz adott folyékony nitrogén mennyisége 1,5 dl, ami egyenlő 150 cm³-vel. A mennyiség ellenőrzése érdekében az edényzetek oldalán jelöltem az elérni kívánt folyadékszintet. Így a feladott granulátumok térfogatának és a felhasznált folyékony nitrogén térfogatának aránya kb. 13:87.

Egy teszt keretében, amint a folyékony nitrogén teljes mennyisége elpárolgott, megpróbáltam megmérni a felületi hőmérsékletét a szemcséknek, azonban az általam használt mérőeszköz mérési határa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt és a mérő kiakadt, így a szemcsék hőmérsékletét a folyékony nitrogén $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletével tekintem egyenlőnek.

Utolsó simításként megmértem a rotor átmérőjét, hogy mindegyik általam használt fordulatszámhoz tudjak kerületi sebesség értéket kötni. A rotor átmérője 98,40 mm. A különböző fordulatszámokhoz tartozó kerületi sebességértékek a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat Fordulatszámokhoz tartozó kerületi sebesség értékek

Fordulatszám [rpm]	Kerületi sebesség [m/s]
7.000	36,07
10.000	51,52
13.000	66,98
16.000	82,44

4. Eredmények

A dolgozat ezen részében prezentált eredmények alapját szolgálják a mellékletben található táblázatok a szitaelemzések eredményeivel.

A legfőbb kérdés az volt, hogy az egyes műanyag granulátumok milyen viselkedést mutatnak a különböző hőmérsékleten és fordulatszámon végzett törési kísérletek során. Létrejön-e törés a szemcsékben, ha igen, az milyen mértékben, mekkora fordulatszámon, mekkora hőmérsékleten történik.

Az eredmények bemutatása során használt jelölések jelentése:

- v_k : rotor kerületi sebesség [m/s]
- f : rotor fordulatszám [1/min]
- T : szemcse hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]

4.1. Fordulatszám, kerületi sebesség hatása a töret szemcseméret eloszlására

Az első kísérletsorozat szobahőmérsékleten történt, minden anyagnál 16db különálló szemcsét vizsgáltam 16000 rpm-es malombeállítással. Ha látható törés keletkezett, akkor az adott anyagból nagyobb mennyiséggel is végrehajtottam a kísérletet. Az eredmények azt mutatták, hogy egyedül a PP granulátumok esetében történt törés, ezért csak a polipropilén esetében végeztem el szobahőmérsékleten a teljes vizsgálati ciklust, ami a szemcsék

feladását jelenti azonos hőmérsékleten és négy féle fordulatszám: 7000 rpm-en, 10000 rpm-en, 13000 rpm-en, valamint 16000 rpm-en. Ezek alapján négy szemcseméret eloszlási függvényt kaptam eredményül, a 13. ábrán látható módon. A maximális szemcseméretet ábrázolási célból 5 mm-nek vettem.

Az előrevetített elvárások szerint, ha növeljük a fordulatszámot és ezzel együtt nő a kerületi sebesség, akkor a törés valószínűsége is növekszik, valamint a keletkező töret finomsága nő és a termék szemcsemérete csökken. Arra kerestem a válaszokat, hogy ez valóban így történt-e.

Mindegyik méréshez meghatároztam, hogy egy törési kísérletnél körülbelül mekkora tömegű anyagot adjak fel bizonyos típusú granulátumokból:

- PVC – 30g, folyékony nitrogén használatakor – 30,14g
- PE – 30g, folyékony nitrogén használatakor – 20,40g
- HDPE – 30g, folyékony nitrogén használatakor – 20,35g
- LDPE – 30g, folyékony nitrogén használatakor – 20,70g
- PP – 20g, folyékony nitrogén használatakor – 20,00g

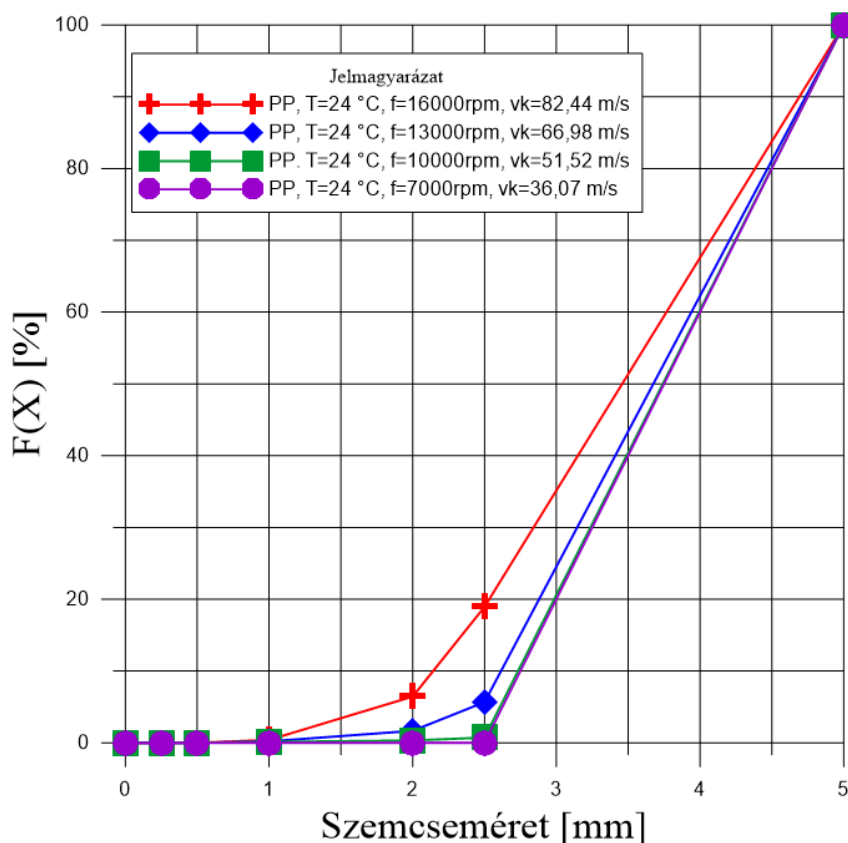
8. táblázat Állandó hőmérséklet, változó fordulatszám és kerületi sebesség

T [°C]	f [rpm]	v_k [m/s]
24	7000	36,07
	10000	51,52
	13000	66,98
	16000	82,44
2	7000	36,07
	10000	51,52
	13000	66,98
	16000	82,44
-20	7000	36,07
	10000	51,52
	13000	66,98
	16000	82,44
-195 (lN ₂)	7000	36,07
	10000	51,52
	13000	66,98
	16000	82,44

A feladott szemcsék az első szemcse feladásától számítva átlagosan 2 perc 30 másodpercet töltöttek a berendezésben.

A következő ábrákon a 8. táblázat alapján a hőmérsékletekhez tartozó 4 fordulatszámmal és kerületi sebességgel létrejött szemcseméret eloszlás függvényeket hőmérsékletekre és anyagokra bontva ábrázoltam.

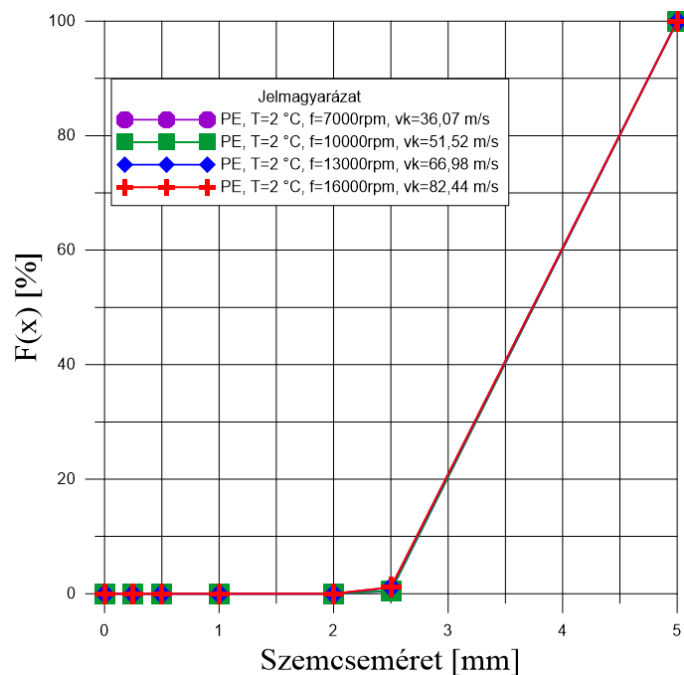
A mintákon végzett szitavizsgálat eredményeit a mellékletben található táblázatok foglalják össze. Az szemcseméret eloszlás függvények változása megfigyelhető a hőmérséklet és a rotor fordulatszámanak változtatásával.



13. ábra PP töret szemcseméret-eloszlása 24 °C-on különböző fordulatszámoknál

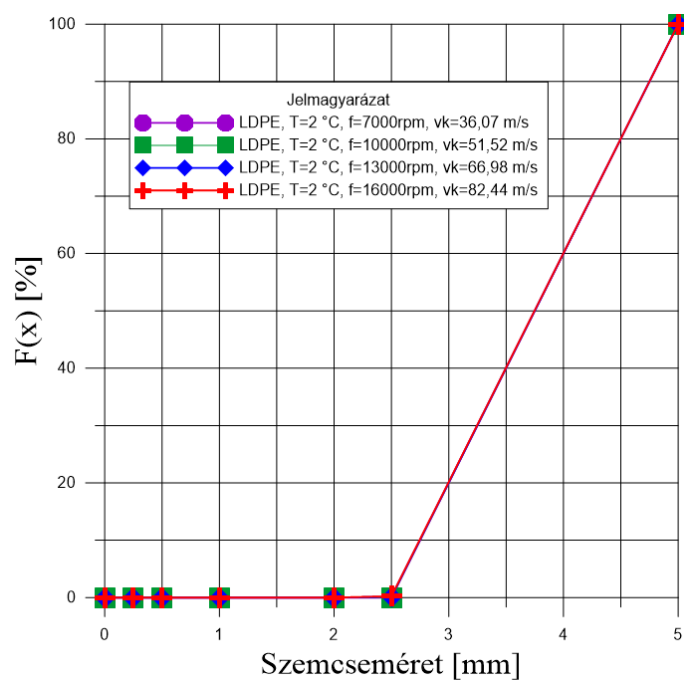
A 13. ábrán megfigyelhető, hogy a PP szemcsékben szobahőmérsékleten törés csak két vizsgált fordulatszámnál és kerületi sebességnél történt, a 13000rpm-es és a 16000rpm-es kísérletnél. A fordulatszám és kerületi sebesség növekedésének hatására nőtt a törési valószínűség és a töret finomsága. Habár az 1 mm alatti rész elenyésző, az 1 mm és 2 mm közötti frakció megjelenése jelzi a szemcsék minimális, de jelenlévő aprózódását.

Ezután következtek a 2 °C-on végrehajtott törési kísérletek. A mellékletekben található táblázatok alapján jól látható, hogy a PVC, PE, LDPE, HDPE anyagok esetében törés nem keletkezett a szemcsékben, maximum minimális deformáció lépett fel. Míg a PP-nél ezen a hőmérsékleten is teljesültek a PP szemcsék töréséhez tartozó feltételek.



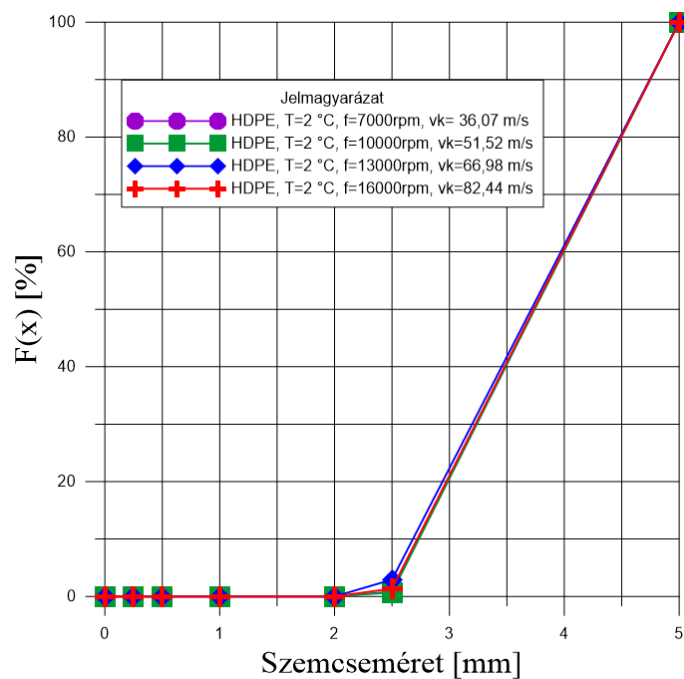
14. ábra PE töret szemcseméret-eloszlása 2 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 14. ábrán kivehető, hogy a PE szemcsék esetében 2 °C-on nem történt törés.



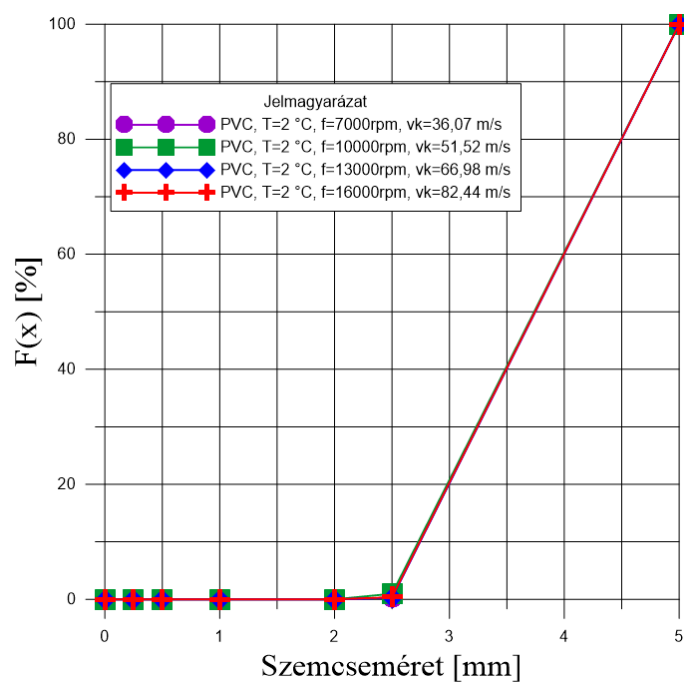
15. ábra LDPE töret szemcseméret-eloszlása 2 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 15. ábrán látható, hogy az LDPE szemcsék esetében 2 °C-on nem történt törés.



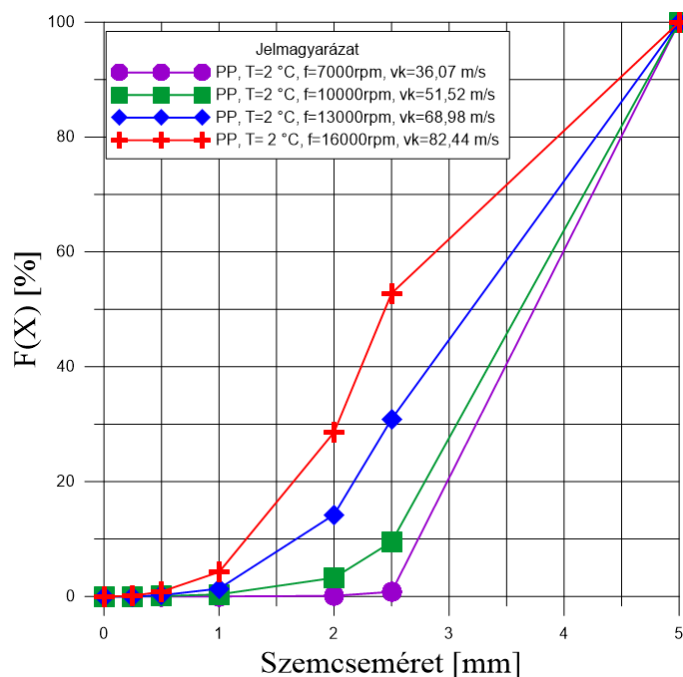
16. ábra HDPE töret szemcseméret-eloszlása 2 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 16. ábrán látható, hogy a HDPE szemcsék esetében 2 °C-on nem történt törés.



17. ábra PVC töret szemcseméret-eloszlása 2 °C-on különböző fordulatszámoknál

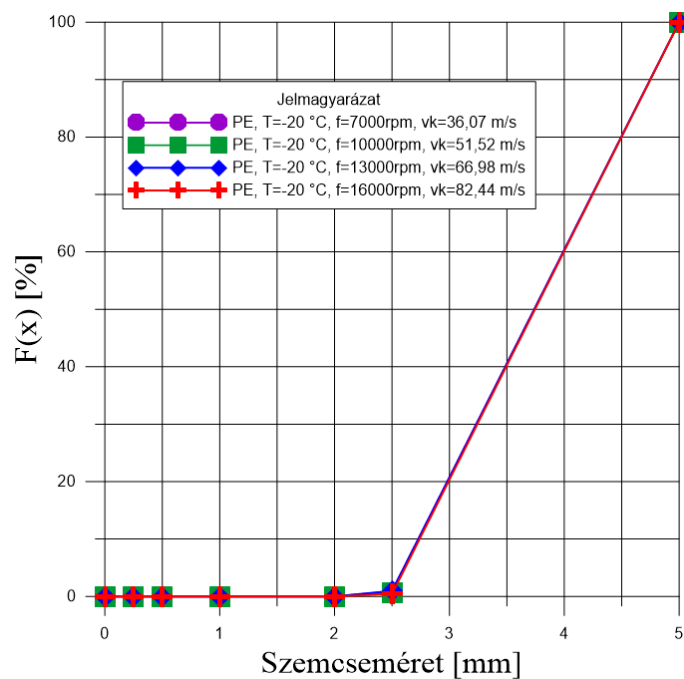
A 17. ábrán megfigyelhető, hogy a PVC szemcsék esetében 2 °C-on nem történt törés.



18. ábra PP töret szemcseméret-eloszlása 2 °C-on különböző fordulatszámoknál

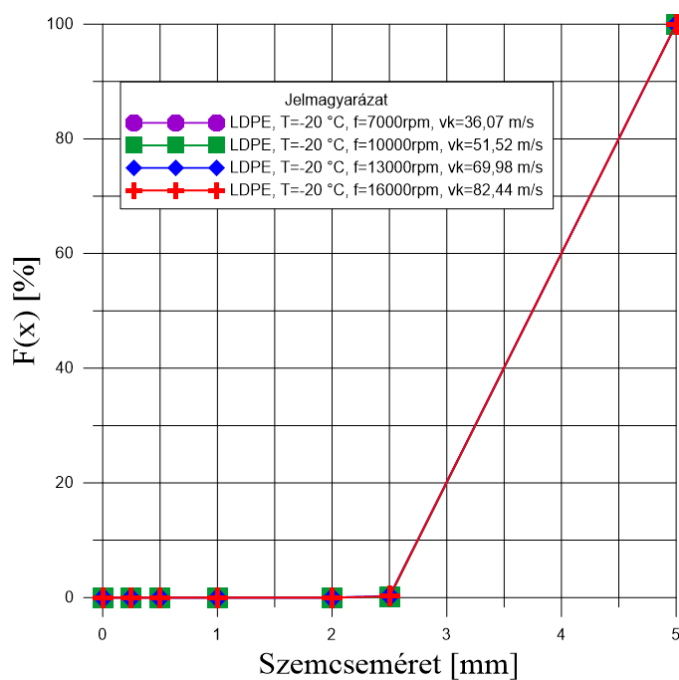
A 18. ábra törési függvényei szintén azt az ismeretet erősíti, hogy a fordulatszám és kerületi sebesség növelésének hatására a PP szemcsék törésének gyakorisága növekedik. Ezen a hőmérsékleten már a 13000 fordulat/perces rotor fordulatszám hatására nagyobb a 2mm alatti frakció, mint a szobahőmérsékleten 16000 fordulat/perces kísérletnél. A 16. ábrán látható, hogy 82,44 m/s kerületi sebesség mellett a PP szemcsék több, mint 50 %-ának szemcsemérete 2,5 mm alá esik. Ez jóval nagyobb az ugyanilyen paraméterek mellett, de 24 °C-on végzett kísérlet eredményénél, ami a 20%-ot sem éri el.

Az ezt követő kísérletsorozat már -20 °C-on került kivitelezésre. Ez a hőfok már a polipropilén üvegesedési hőmérséklete alatt található, ami -10 °C. Ennek hatására a PP szemcsék esetében ezen a hőmérsékleten is törés következett be. Míg a 2 °C-os kísérletek esetében csak a PP esetében sikerült aprózódást elérni, addig ennél a hőmérsékletnél már a PVC szemcséknél is bekövetkezett szemcsetörés. Habár 7000 rpm mellett nem is, 10000 rpm-től felfelé kijelenthető, hogy a PVC szemcsék aprózódtak. A PE, LDPE, HDPE hármasnál ugyanúgy nem történt különösebb elváltozás.



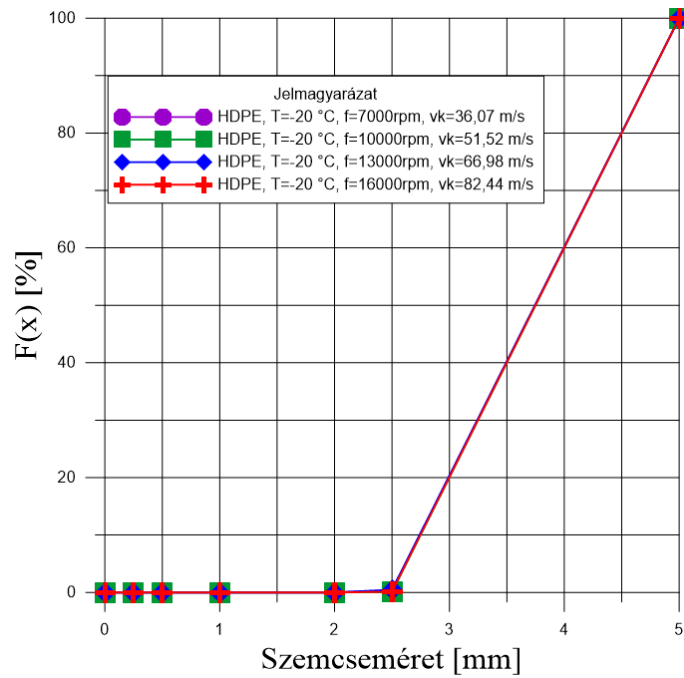
19. ábra PE töret szemcseméret-eloszlása -20 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 19. ábrán kivehető, hogy a PE szemcsék esetében -20 °C-on nem történt törés.



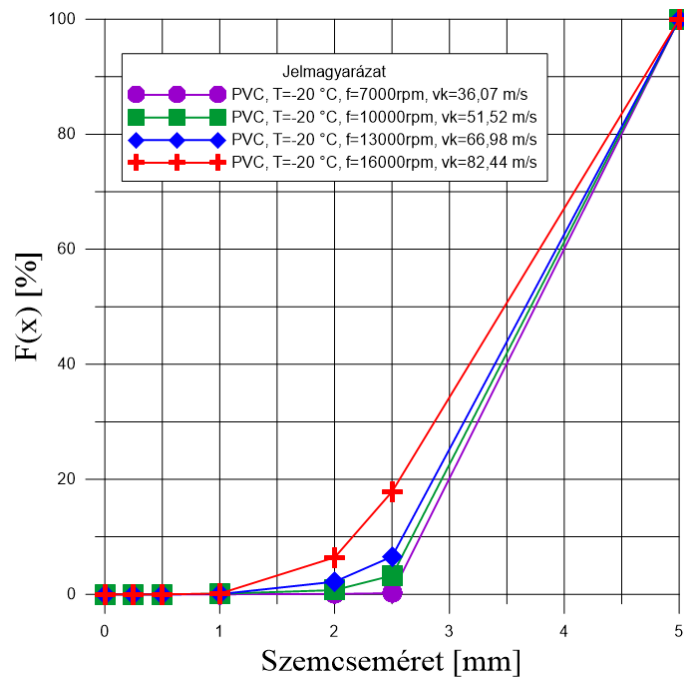
20. ábra LDPE töret szemcseméret-eloszlása -20 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 20. ábrán látható, hogy az LDPE szemcsék esetében -20 °C-on nem történt törés.



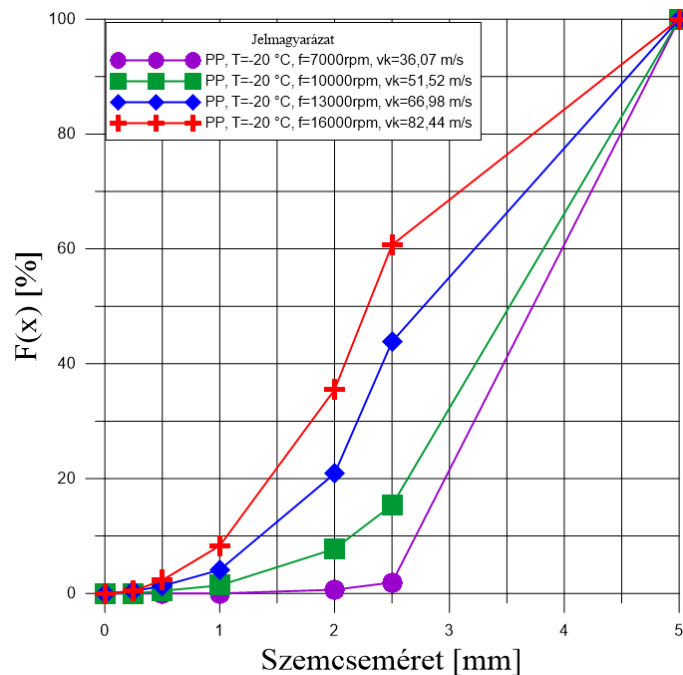
21. ábra HDPE töret szemcseméret-eloszlása -20 °C -on különböző fordulatszámoknál

A 21. ábrán látható, hogy a HDPE szemcsék esetében -20 °C -on nem történt törés.



22. ábra PVC töret szemcseméret-eloszlása -20 °C -on különböző fordulatszámoknál

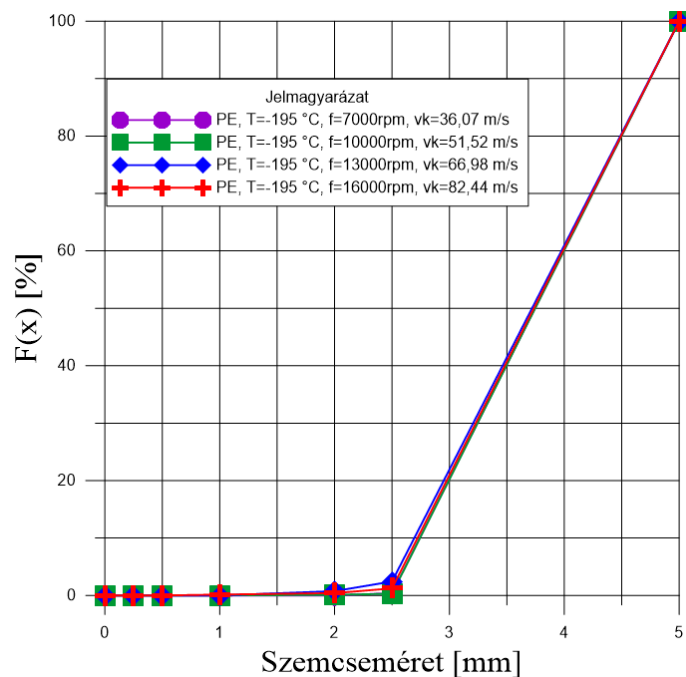
A 22. ábráról az olvasható le, hogy a PVC granulátum szemcsék esetében nagyon minimális, de jelenlévő törésről beszélhetünk 10000 rpm-től. 16000 fordulat/perc fordulatszám és 82,44 m/s kerületi sebesség mellett nagyobb arányban megjelenik a 2 mm alatti frakció, azonban 1mm alatt szinte alig található szemcse.



23. ábra PP töret szemcseméret-eloszlása -20 °C-on különböző fordulatszámoknál

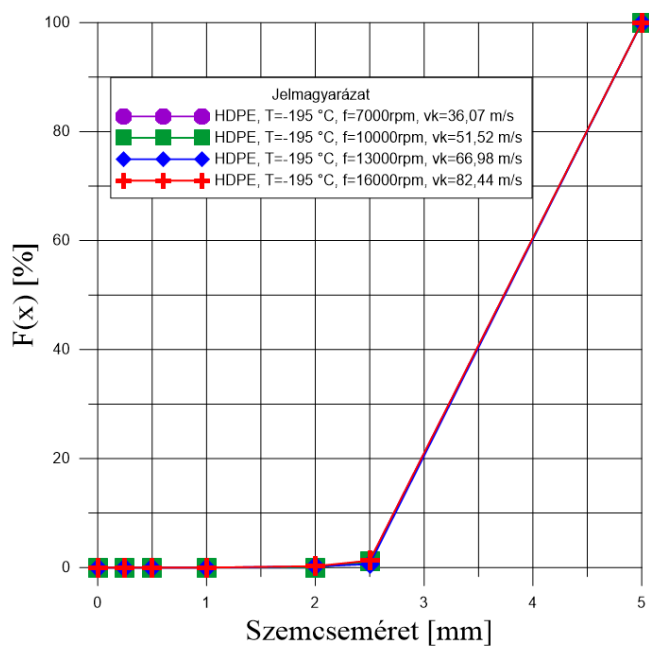
A 23. ábrán látható, hogy a 16000 fordulat/percen és 82,44 kerületi sebességen végzett kísérlet eredményeként a termékben az 1 mm alatti frakció majdnem eléri a 10%-ot. Ez közel a duplája a 2 °C-on ugyanezen a fordulatszámon végzett kísérletnek. Ezeknél a törési függvényeknél egyértelműen látszanak a fordulatszám okozta különbségek az eredményekben.

A végső kísérlet a folyékony nitrogén által felületileg hűtött szemcsék törését vizsgálta. Ennél a kísérletsorozathoz a felületi hőmérsékletet -195 °C-nak vettem és az eredmények alapján három műanyag granulátum fajtánál jött létre törés a szemcsékben. Ez a három anyag a PVC, LDPE és a PP. Érdekes módon a PE és a HDPE esetében még ez a hőmérséklet se eredményezett semmilyen aprózódást, bármely fordulatszámnál és kerületi sebességnél próbáltam aprítani azokat.



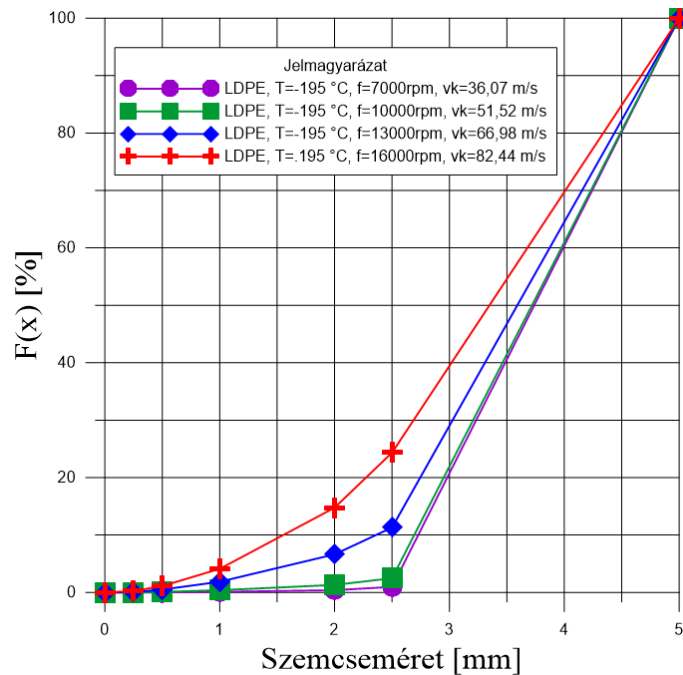
24. ábra PE töret szemcseméret-eloszlása -195 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 24. ábrán kivehető, hogy a PE szemcsék esetében -195 °C-on nem történt törés.



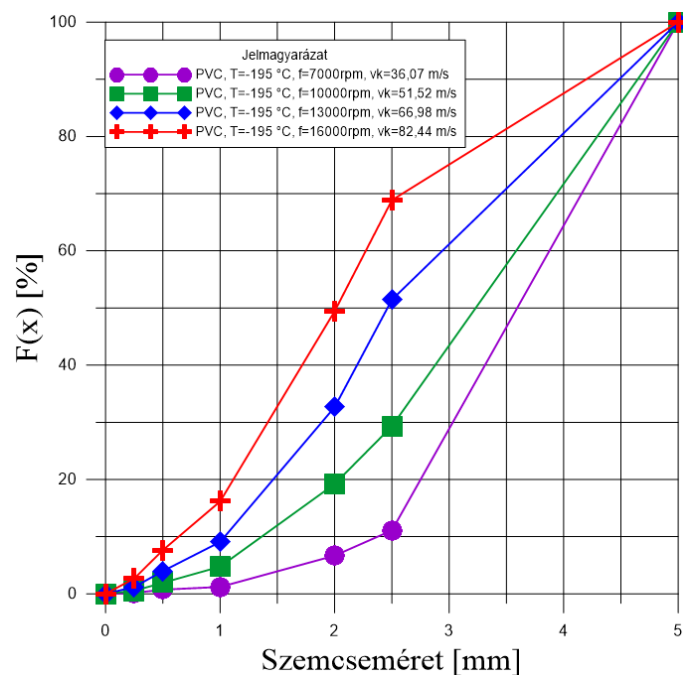
25. ábra HDPE töret szemcseméret-eloszlása -195 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 25. ábrán látható, hogy a HDPE szemcsék esetében -195 °C-on nem történt törés.



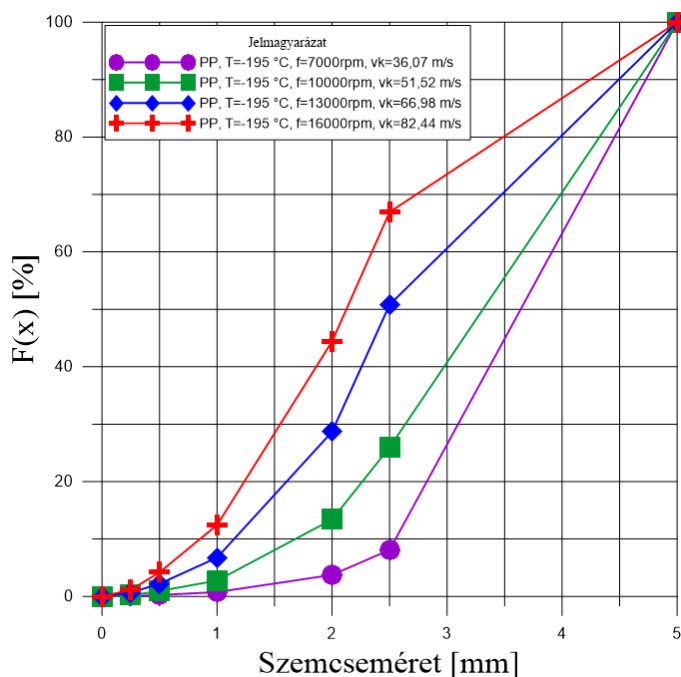
26. ábra LDPE töret szemcseméret-eloszlása -195 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 26. ábrán észrevehető, hogy 13000 rpm fordulatszám és 66,98 m/s kerületi sebesség felett az 1 mm alatti frakció nő. Minél jobban növeljük a fordulatszámot, annál finomabb a termék. Az LDPE szemcsék esetében folyékony nitrogénes kezelés hatására következett be törés először, de így is a maximálisan vizsgált fordulatszám és kerületi sebesség hatására sem nőtt jelentősen a 2 mm és 1 mm alatti szemcsék tömeghányada. Tehát az ábráról leolvasva a szemcsék 75 %-a még 16000 rpm-es igénybevétel hatására sem aprózódott.



27. ábra PVC töret szemcseméret-eloszlása -195 °C-on különböző fordulatszámoknál

Jól észrevehető a 20. ábrán, hogy a folyékony nitrogénes kezelés a PVC szemcsék esetében nagy változást idézett elő az ugyanezen szemcsék -20 °C-os kísérletéhez képest. A legnagyobb vizsgált fordulatszám és kerületi sebesség mellett a szemcsék közel 70%-a átesett a 2,5 mm-es szitán. A 16000 rpm és 82,44 m/s mellett történő aprítási kísérlet eredményeként látható az ábrán, hogy a legnagyobb frakció az 1-2 mm közé esik. Több, mint 15 %-a a végterméknek az 1 mm alatti frakcióban található. A fordulatszám növekedése ebben az esetben is a végső szemcseméret finomodását idézte elő. Az eredmények alapján jól kivehető a különbség a -20 °C-os és a folyékony nitrogénnel elért -195 °C-os kísérletek szemcseméret eloszlásai között.

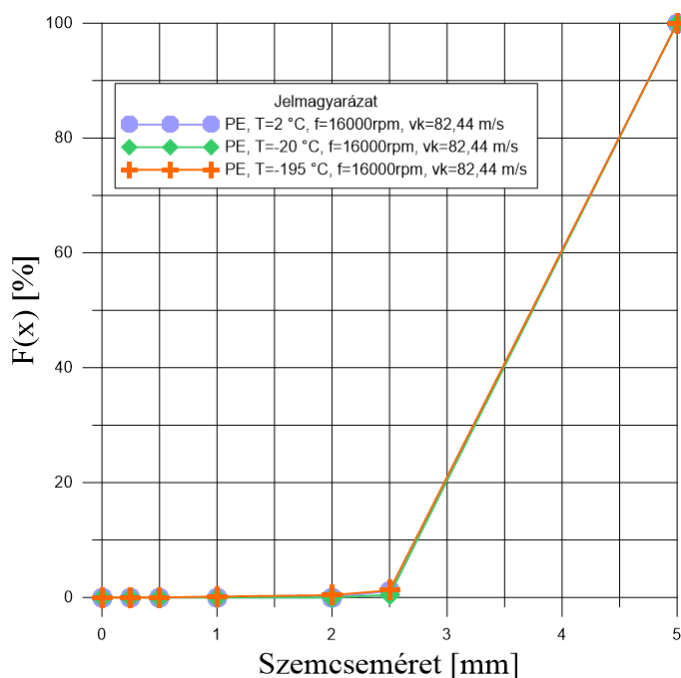


28. ábra PP töret szemcseméret-eloszlása -195 °C-on különböző fordulatszámoknál

A 28. ábrán látható PP szemcseméret eloszlásai rendkívüli módon hasonlítanak a 20. ábrán látható PVC-vel végzett kísérletek eloszlásaihoz. A legfinomabb termék itt is a 16000 fordulat/perc és 82,44 m/s fémjelezte kísérletnél keletkezett. Ebben az esetben a szemcsék közel 35 %-ánál nem jött létre törés, az 1 mm alatti szemcsefrakció nagysága majdnem eléri 13 %-ot. Végso soron kijelenthetjük, hogy a fordulatszám növelésével, ezzel együtt a kerületi sebesség növekedésével csökken a kapott termék szemcsemérete.

4.2. Hőmérsékelt hatása a töretek szemcseméret eloszlására

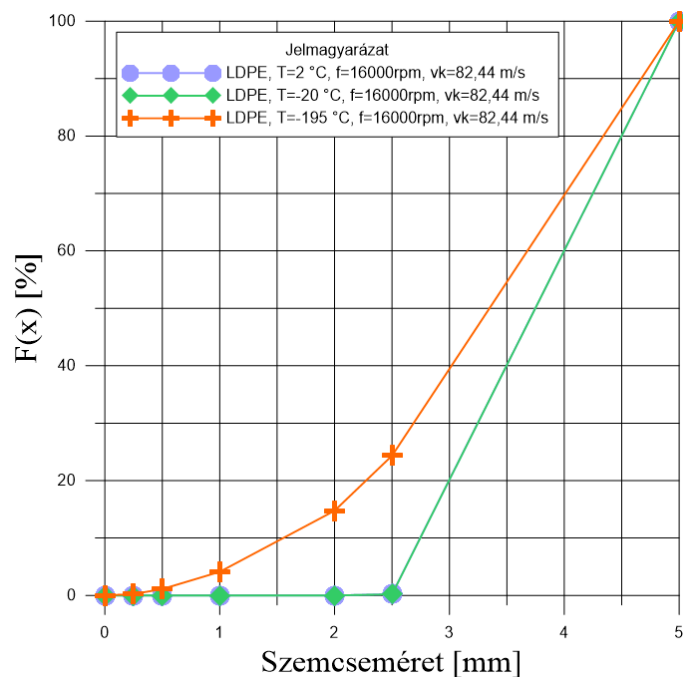
Ez a fejezet arra válaszol, hogy a hőmérséklet módszeres csökkentése milyen mértékben és hogyan befolyásolja a töretek szemcseméret eloszlását. Ehhez a műanyag granulátumok által mutatott szemcseméret eloszlás függvényeket használtam fel. Mindegyik eloszlás függvény azonos fordulatszám: 16000 fordulat/perc, és azonos kerületi sebességen: 82,44 m/s, lett ábrázolva. Az egyetlen különbség közöttük, hogy a kísérletek különböző hőmérsékleteken történtek. Az alábbi ábrákon ezt minden anyagnál vizsgáltam.



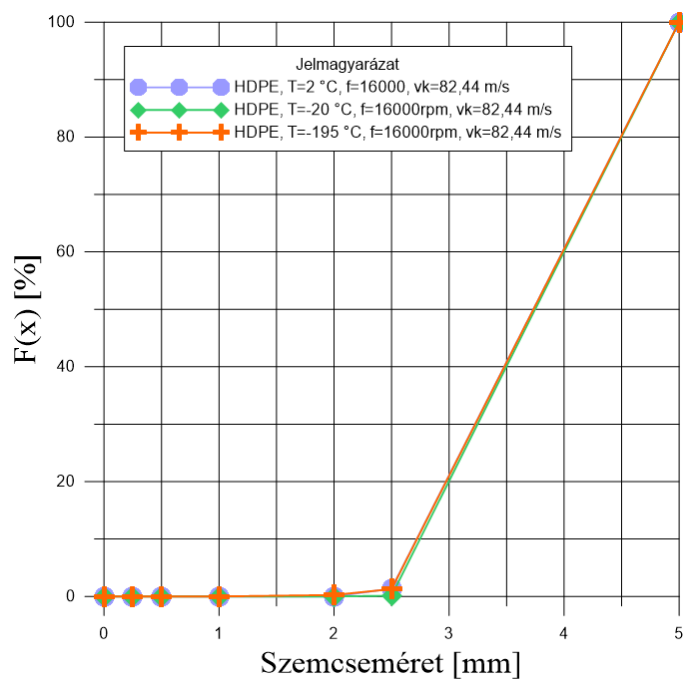
29. ábra PE szemcseméret eloszlása 16000 rpm fordulatszám, különböző hőmérsékleteken

A 29. ábrán az látszik, hogy a PE szemcsék egyik hőmérsékleti tartomány esetében sem mutattak szemcsetörést. Még a folyékony nitrogén hatására elért -195 °C fokos hőmérséklet sem befolyásolta jelentős mértékben a töret jellemzőit.

Ezzel szemben a 30. ábrán látható LDPE eloszlásfüggvényeinél látható, hogy a folyékony nitrogénnel elért alacsony hőmérséklet hatására az LDPE szemcsék törést mutattak. A töretben a szemcsék közel 25 %-a 2,5 mm alatti mérettel bír. Az 1 mm-nél kisebb szemcsék a töret kb. 5 %-át teszik ki.

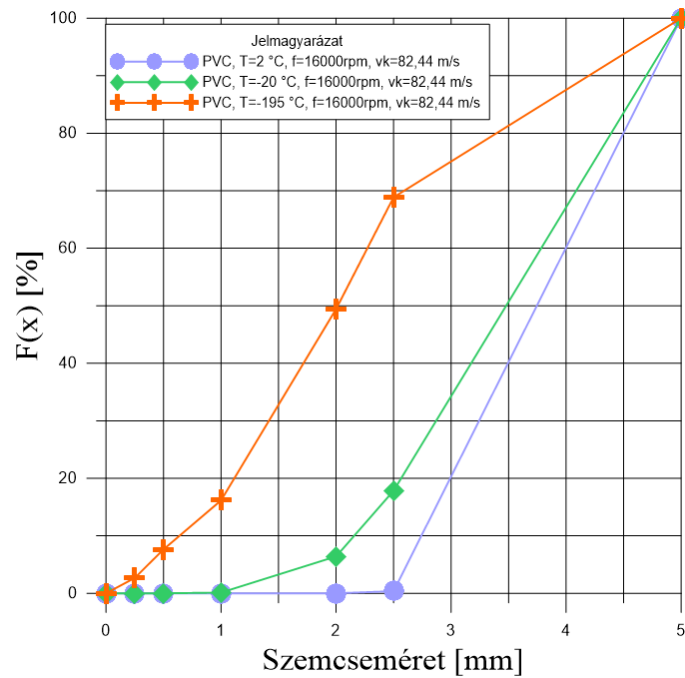


30. ábra LDPE szemcseméret eloszlása 16000 rpm fordulatszámon, különböző hőmérsékleteken



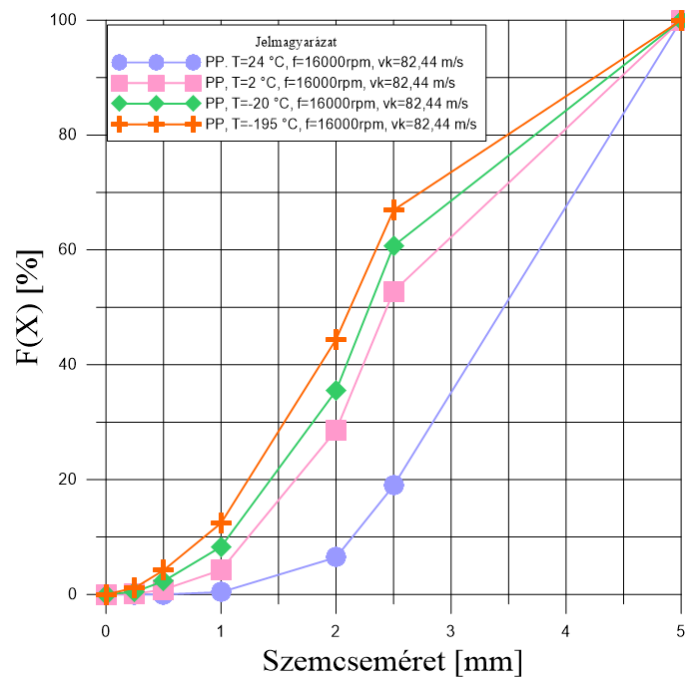
31. ábra HDPE szemcseméret eloszlása 16000 rpm fordulatszámon, különböző hőmérsékleteken

A 31. ábrán megmutatkozik, hogy a HDPE a PE-hez hasonló függvényeket produkál minden hőmérsékleten. Tehát a HDPE szemcsék sem törtek egyik hőmérsékleti szinten sem.



32. ábra PVC szemcseméret eloszlása 16000 rpm fordulatszámon, különböző hőmérsékleteken

A PVC szemcseméret eloszlásai különböző hőmérsékleteken változóak, ezt mutatja a 32. ábra. A PVC szemcsék törtek -20 °C-on és -195 °C-on. Az látszik az ábráról, hogy a folyékony nitrogén segítségével a szemcsék közel 70 %-a törik, tehát kisebb a méretük, mint 2,5 mm. A legnagyobb frakció ennél a töretnél az 1-2 mm közötti. Az 1 mm-nél kisebb szemcsék a töret több, mint 15%-át alkotják.



33. ábra PP szemcseméret eloszlása 16000 rpm fordulatszámon, különböző hőmérsékleteken

A 33. ábra alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet csökkentésével nő a szemcsék törési valószínűsége, valamint nő a finomfrakciók nagysága. A folyékony nitrogénnel kezelt szemcsék vizsgálati eredményeinél a 2 mm alatti frakció 45% körüli, míg a töret kb. 12 %-a az 1 mm alatti frakciót erősíti. Megfigyelhető az is, hogy a függvények meredeksége között nagy ugrás inkább a szobahőmérsékleti és a 2 °C-os kísérlet között van.

4.3. Törési valószínűség kiszámítása

Törési valószínűséget tudtam számolni azoknál a kísérleteknél, ahol a szemcsékben törés keletkezett. A következő eredmények ezeknél a sikeres kísérleteknél mutatják be a törési valószínűség nagyságát. Ezt az értéket úgy kapjuk meg, hogy a tört szemcsék tömegét elosztjuk a feladási tömeggel.

LDPE:

9. táblázat LDPE szemcsék törési valószínűségei -195 °C-on, különböző fordulatszámok mellett

Hőmérséklet	Fordulatszám	Törési valószínűség
-195 °C	7000 rpm	0,96 %
	10000 rpm	2,47 %
	13000 rpm	11,30 %
	16000 rpm	24,35 %

A 9. táblázatban az LDPE szemcsék törési valószínűségét láthatjuk a folyékony nitrogén által elért hőmérsékleten és különböző fordulatszámok mellett.

PVC

10. táblázat PVC szemcsék törési valószínűségei -20 °C-on és -195 °C-on, különböző fordulatszámok mellett

Hőmérséklet	Fordulatszám	Törési valószínűség
-20 °C	7000 rpm	0 %
	10000 rpm	3,26 %
	13000 rpm	6,56 %
	16000 rpm	17,84 %
-195 °C	7000 rpm	11,09 %
	10000 rpm	29,31 %
	13000 rpm	51,45 %
	16000 rpm	68,86 %

A 10. táblázat megmutatja, hogy a PVC szemcsék milyen törési valószínűséget mutatnak különböző hőmérsékletek és fordulatszámok mellett.

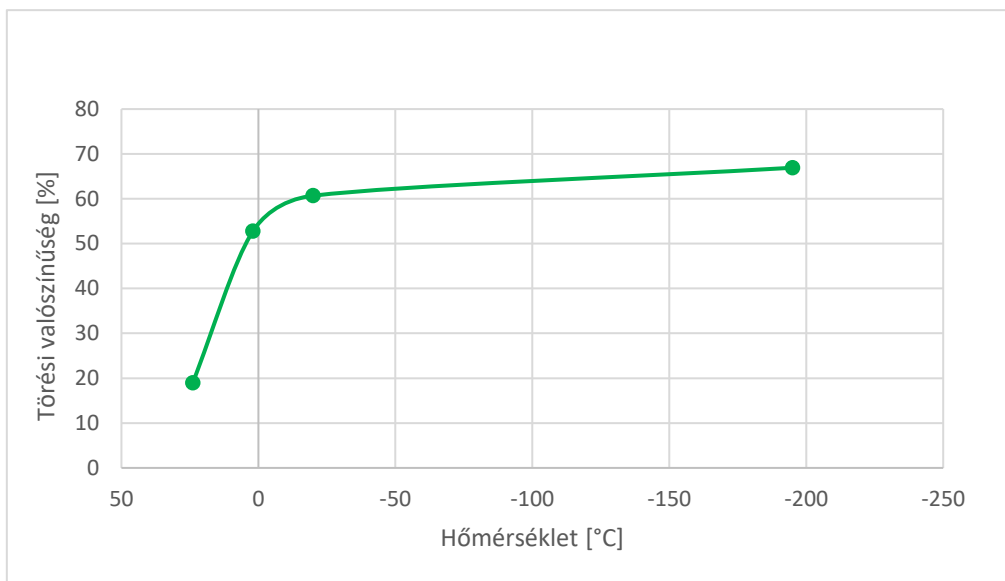
11. táblázat PP szemcsék törési valószínűségei különböző hőmérsékleteken, különböző fordulatszámok mellett

Hőmérséklet	Fordulatszám	Törési valószínűség
24 °C	7000 rpm	0 %
	10000 rpm	0 %
	13000 rpm	5,66 %
	16000 rpm	18,95 %
2 °C	7000 rpm	0,80 %
	10000 rpm	9,50 %
	13000 rpm	30,88 %
	16000 rpm	52,78 %
-20 °C	7000 rpm	1,90 %
	10000 rpm	15,37 %
	13000 rpm	43,89 %
	16000 rpm	60,69 %
-195 °C	7000 rpm	8,10 %
	10000 rpm	25,95 %
	13000 rpm	50,80 %
	16000 rpm	66,92 %

A 11. táblázat összefoglalja a PP szemcsék törési valószínűségeit egy listába, különböző hőmérsékletekhez és fordulatszámokhoz kapcsolva azokat.

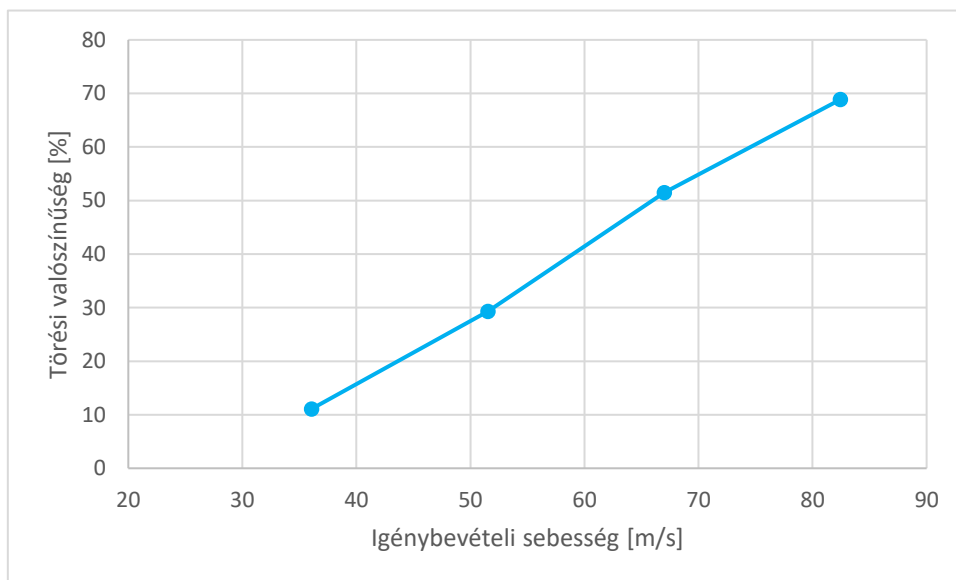
4.4. Hőmérséklet és igénybevételi sebesség változásának hatása a törési valószínűségre

A következő ábrák a hőmérséklet függvényében fogják ábrázolni a PP és az igénybevételi sebesség függvényében a PVC törési valószínűségeit. Mivel a PP szemcsék esetében minden hőmérsékleten történt törés, ezért ezen adatokkal könnyebb bemutatni, hogy milyen hatással van a hőmérséklet változtatása a törési valószínűségre.



34. ábra PP szemcsék törési valószínűségének változása a hőmérséklet hatására 82,44 m/s igénybevételi sebesség mellett.

A 34. ábrán látható a PP szemcsék törési valószínűségének növekedése a hőmérséklet csökkentésének hatására. Mindegyik adat 82,44 m/s-os rotor kerületi sebesség mellett üzemelt aprítóberendezésben történt kísérlet eredménye. A diagramon az látszik, hogy a folyékony nitrogénnel kezelt szemcsék törési valószínűsége eléri a 65 %-ot. A legnagyobb ugrás a változásban a szobahőmérsékleten történt kísérlet és a 2 °C-on elvégzett kísérlet törési valószínűsége között látható, ez közel 35 %-os növekedés.



35. ábra PVC szemcsék törési valószínűségének változása az igénybevételi sebesség hatására -195 °C mellett.

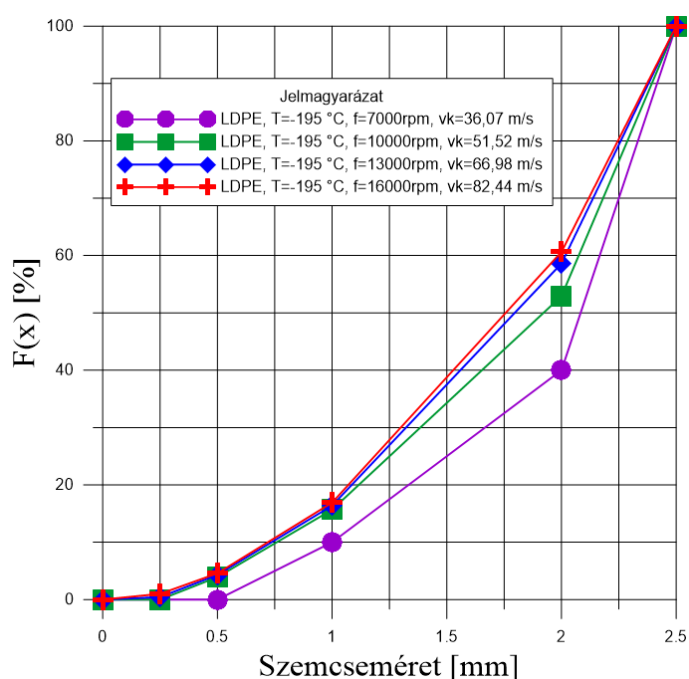
A 35. ábrán láthatjuk azt, hogy milyen módon változik a PVC szemcsék törési valószínűsége, azonos hőmérsékleten, azaz -195 °C-on, de különböző igénybevételi

sebesség mellett kezelt szemcsék esetében. Ezek alapján megállapítható, hogy a törési valószínűség viszonylag egyenletesen növekszik, ahogy növeljük az igénybevételi sebességet. A legnagyobb 82,44 m/s-os igénybevételi sebesség mellett a PVC szemcséknél elérhető volt a közel 70%-os törési valószínűség.

A fentebb bemutatott ábrák alapján belátható, hogy mind a hőmérsékelt csökkenése és az igénybevételi sebesség is pozitívan hat a törési valószínűség növekedésére.

4.5. Törési függvények felvétele

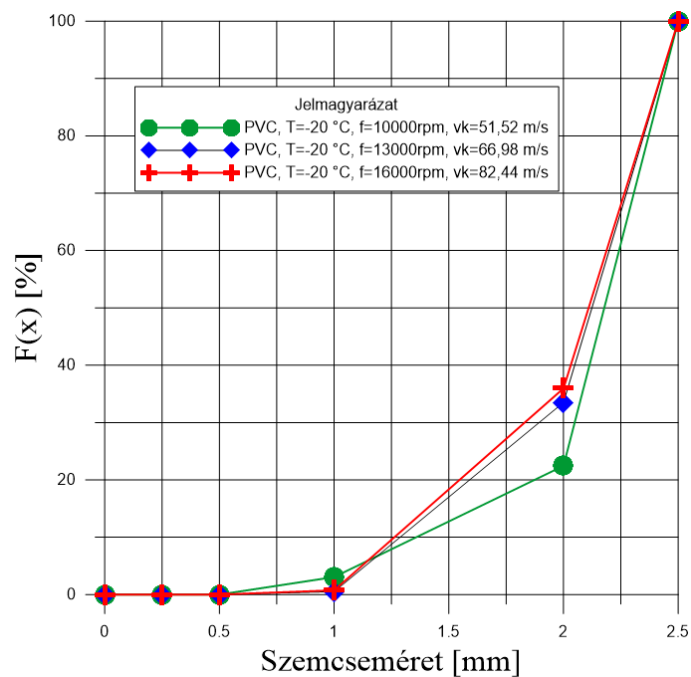
A törési függvények megmutatják a tört szemcsék szemcseméret-eloszlásfüggvényét.



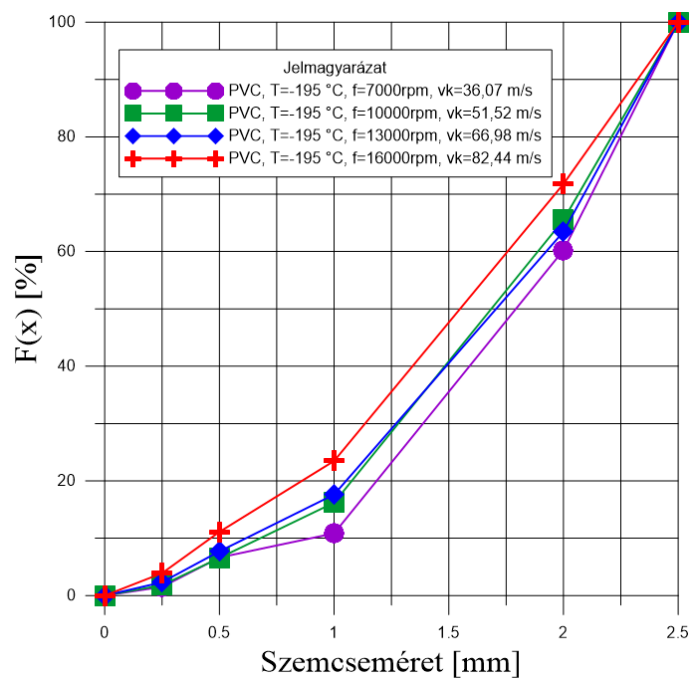
36. ábra LDPE szemcsék törési függvényei -195 °C-on, különböző fordulatszámok mellett

A 36. ábrán látható, hogy a tört LDPE szemcsék 60 %-a 16000 rpm fordulatszám mellett 2mm-nél kisebb. A 13000 fordulat/perces és 16000 fordulat/perces kísérletek törési függvényei nagyon hasonlóak, közöttük minimális eltérés tapasztalható. Egyértelműen a 7000 rpm-es beállítás eredményezte a legkisebb frakciót 2 mm alatt.

A 37. ábra a PVC szemcsék törési függvényeit tartalmazza -20 °C-os beállítás mellett. Ezeknél a függvényeknél is kivehető, hogy a két legnagyobb fordulatszám esetében a függvények alig különböznek. Valamint észrevehető, hogy törés nem történt 7000 rpm-es fordulatszám esetén.

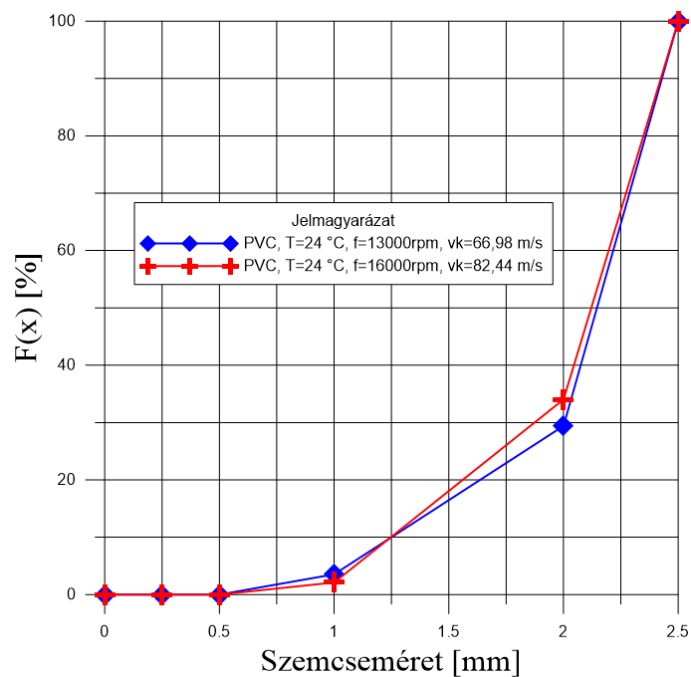


37. ábra PVC szemcsék törési függvényei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, különböző fordulatszámok mellett



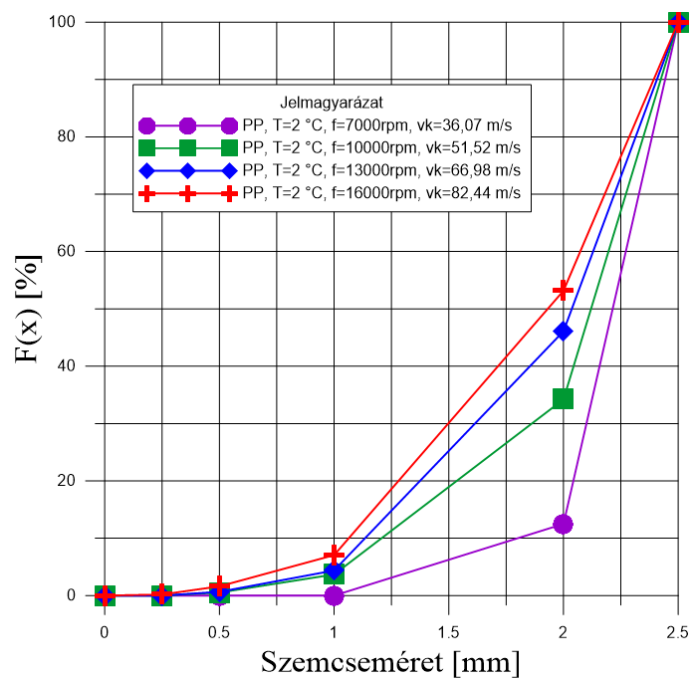
38. ábra PVC szemcsék törési függvényei $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, különböző fordulatszámok mellett

A 38. ábrán a függvények nagyon hasonló meredekséggel rendelkeznek. Azonban így is megfigyelhető, hogy a 16000 fordulat/perc fordulatszám a legfinomabb a szemcsék mérete. Ennél a függvénynél látszik, hogy a tört szemcsék több, mint 20 %-a az 1 mm alatti frakcióba tartozik.



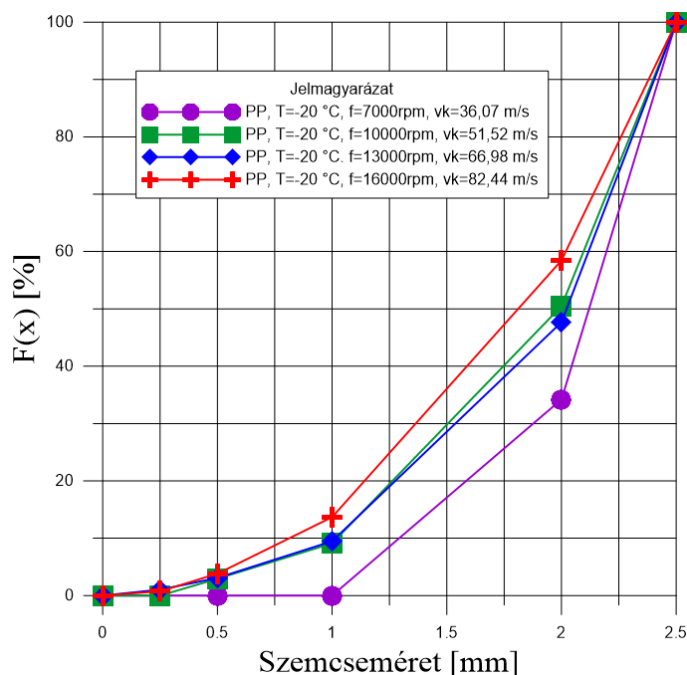
39. ábra PP szemcsék törési függvényei 24 °C-on, különböző fordulatszámok mellett

A 39. ábra a PP szobahőmérsékleten végzett kísérleteinek törési függvényeit tartalmazza. Ez alapján látható, hogy a szemcsék ezen a hőmérsékleten csak a két legmagasabb fordulatszám és kerületi sebesség mellett törtek. Érdekes, hogy a kisebb fordulatszám esetében a függvények azt mutatják, hogy az 1 mm-nél kisebb frakció nagyobb részét képezi a függvénynek.



40. ábra PP szemcsék törési függvényei 2 °C-on, különböző fordulatszámok mellett

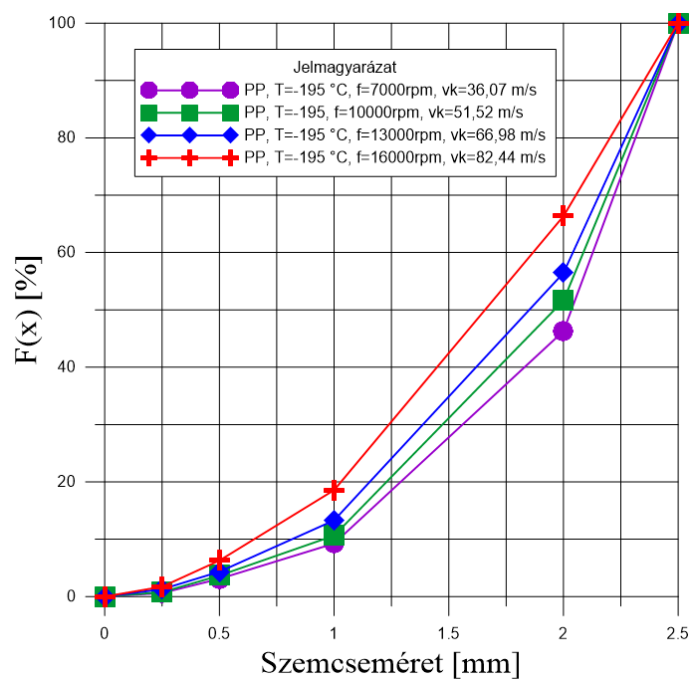
A 40. ábra jó példa arra, hogy átlássuk milyen hatással van a tört szemcsék finomságára a fordulatszám növekedésének. Minél nagyobb fordulatszámon végeztem a kísérletet, annál finomabb lett a tört szemcsék mérete. Míg 7000 rpm mellett a 2 mm alatti frakció nagysága éppen csak meghaladta a 10%-ot, addig 16000 rpm mellett ez az érték már 50%-nál is nagyobb.



41. ábra PP szemcsék törési függvényei -20 °C-on, különböző fordulatszámok mellett

A 41. ábrán tapasztaltak hasonlóak az előző ábrához, azonban az ezen a hőmérsékleten végzett kísérleteknél nincsen akkor különbség a mutatott törési függvények között. A 10000 rpm-es és 13000 rpm-es kísérletek közötti eredményeknél nagyon minimális az eltérés.

A tört PP szemcsék majd 20%-a alkotja az 1 mm-nél kisebb frakciót. -195 °C-on 16000 fordulat/perc mellett, ezt mutatja meg a 42. ábra. A másik három függvény esetében ugyanez az érték nagyon közeli. Tisztán kivehető az is, ami eddig a többi ábrázolt függvény esetében is megállapítható, hogy ha az aprítás célja a finomfrakció nagyságának növelése, akkor a legnagyobb vizsgált fordulatszámon szükséges üzemeltetni a malmot.



42. ábra PP szemcsék törésí függvényei -195 °C-on, különböző fordulatszámok mellett

5. Összefoglalás

A különféle nyersanyagok aprításához általánosságban más-más módon működő aprítóberendezéseket használunk. Ezek között találjuk a pofás törőket, röpítő törőket golyósmalmokat stb.. Ezen berendezések a gyakorlatban szobahőmérsékleten végzik el a szemcsék kisebbítését, mechanikai igénybevételek hatásával. Azonban egyes anyagok olyan fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, hogy a finomaprításukhoz más technológia alkalmazása és az aprítási hőmérséklet csökkentése szükséges. Ilyen technológia például a kriogén aprítás is.

A kriogén aprítás alacsony hőmérsékleten történő aprítást takar, ami kifejezetten előnyös lehet műanyagok finom szemcsékké aprításának érdekében. Jelen dolgozatban folyékony nitrogén alkalmazása történt, általános hűtött kísérletek mellett.

A kísérletekhez öt féle műanyag granulátumot használtam fel és négy féle hőmérsékleten végeztem törési kísérleteket: 24 °C-on, 2 °C-on, -20 °C-on és a folyékony nitrogén által eredményezett -195 °C hőmérsékleten. A törési kísérleteket egy RETSCH gyártmányú ZM 200-as jelzésű nagysebességű ütőmalom segítségével kiviteleztem. Minden hőmérsékleti szinten négy különböző fordulatszámon adtam fel a granulátumokat, amely fordulatszámok a következők voltak: 7000 rpm, 10000 rpm, 13000 rpm, valamint 16000 rpm. Az így kapott termékeket szitavizsgálatnak vettem alá. A szitavizsgálat eredményeinek értékelése a mellékletek részben található.

A vizsgálati eredményekből meghatároztam az egyes műanyag típusok törési függvényét és törési valószínűségét a hőmérséklet és az igénybevételi sebesség függvényében. Ezek alapján az a következtetés vonható le, hogy az egyes műanyag típusok másként reagáltak a változókra. A PP szemcsék esetében megfigyelhető, hogy a hőmérséklet csökkentésének hatására és az igénybevételi sebesség növekedésére a szemcsék törési valószínűsége nőtt. A polipropilén tehát egyre ridegebbé vált a hőmérséklet csökkentése miatt. A legnagyobb törési valószínűség -196 °C-on és 82,44 m/s-os igénybevételi sebességen történt kísérletnél volt tapasztalható. A PVC és LDPE szemcsék esetében ugyanez a tapasztalat, azzal a kivétellel, hogy a PVC szemcsék először a -20 °C-os kísérleteknél, míg az LDPE szemcsék csak a folyékony nitrogén által eredményezett hőmérséklet hatására mutattak törést. A PVC szemcsék törési valószínűsége megnőtt a folyékony nitrogén használata mellett. Az LDPE granulátumnál a törés -196 °C-on bekövetkezett, de az látszik, hogy ezeknél a szemcséknél ez a módszer közel sem olyan

hatékony, mint a PP és PVC szemcséknél. Ezt mutatja az elért 24,35 %-os törési valószínűség.

A PE és HDPE szemcsékben nem keletkezett törés, egyik hőmérsékletnél és igénybevételi sebességnél sem. Ezen vizsgált anyagok esetében az effajta aprítás nem javasolt, vagy más változókat is be kell vezetni, pl.: egyszerre többféle igénybevétel.

A végeredmény azt mutatja, hogy a hőmérséklet csökkentése a legtöbb vizsgált anyag esetében növeli a törés valószínűségét, tehát érdemes lehet további hangsúlyt fektetni a kriogén aprítás jövőbeni tökéletesítésére és a nem rideg anyagok ilyen módon történő aprításának részletesebb elemzésére.

6. Irodalomjegyzék

- [1] G. Schubert és S. Bernotat (2004.): Comminution of non-brittle materials
- [2] Á. Rácz és B. Csőke (2021.): Comminution of single real waste particles in a swing-hammer shredder and axial gap rotary shear
- [3] V. Gente, F. La Marca, F. Lucci, P. Massacci és E. Pani (2004.): Cryo-comminution of plastic waste
- [4] T. Hanke: White paper, www.retsch.com, letöltés dátuma: 2022.06.21.
- [5] <https://www.messer.hu>
- [6] T.K. Goswami (2017): Recent Trends of Application of Cryogenics in Food Processing and Preservation, Journal of Food, Nutrition and Population Health Vol.1 No.3:27 <https://www.imedpub.com>, letöltés dátuma: 2022.08.31.
- [7] <https://applications.messergroup.com>
- [8] S. Aditya, N. Tapas K., P. Samir K., M. Arun K. (2017.): Pre-treatment of rocks prior to comminution – A critical review of present practices
- [9] M. Wilczek, J. Bertling, D. Hintemann (2004): Optimised technologies for cryogenic grinding
- [10] M.W. Biddulph (1977): Cryogenic embrittlement of some polymers
- [11] Dr. Pukánszky B. és Dr. Móczó J. (2011-2016): Műanyagok egyetemi tananyag, BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék (2016)
- [12] Nagy P. M. (2007): Viszkoelasztikus szerkezeti polimerek tömbi és felületi mechanikai tulajdonságainak vizsgálata benyomódási mérés technikával, doktori értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar Anyagfizikai Tanszék, Fizikai Intézet Budapest, 2007
- [13] Prof. Dr. Csőke Barnabás: Előkészítéstechnika – Aprítás és osztályozás. (Miskolci Egyetem Eljárástechnikai Tanszék) 24.
- [14] Faitli J., Gombkötő I., Mucsi G., Nagy S. és Antal G. (2017): Mechanikai Eljárástechnikai Praktikum (Miskolci Egyetem Kiadó, Miskolc, 2017) 52-53.
- [15] Fejes G. és Tarján G. (1973): Vegyipari gépek és műveletek. (Tankönyvkiadó, Budapest, 1973) 107.