

Sposób przetwarzania odpadowych folii laminowanych zawierających polietylen, poliamid lub poli(tereftalan etylenu)

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania odpadowych folii laminowanych zawierających w swoim składzie, jako dominujący składnik polietylen (PE) oraz poliamid (PA) lub PE i poli(tereftalan etylenu) (PET).

Tego typu folie stosowane są głównie do produkcji opakowań w przemyśle spożywczym, zwłaszcza w systemach pakowania próżniowego lub pakowania pod atmosferą ochronną. Przy produkcji tego materiału stosuje się najczęściej poliamid 6 (PA 6) lub PET, które odpowiedzialne są za barierowość opakowania na czynniki takie jak tlen i para wodna oraz polietylen niskiej gęstości (LDPE lub LLDPE), który nadaje takim opakowaniom możliwość zamykania przez zgrzewanie. Szczegółowy skład laminatów jest zmienny, a liczba i rodzaj stosowanych dodatków zależy od konkretnej aplikacji, jednakże przy recyklingu takich materiałów ta kwestia ma drugorzędowe znaczenie.

Istnieją różne sposoby recyklingu i odzysku energetycznego, jakie mogą być zastosowane przy przetwarzaniu laminatów PE-PA i PE-PET. Wśród nich wymienić można: spalanie, zgazowanie, pirolizę, pulweryzację, delaminację oraz metody ekstrakcyjne.

Procesy dedykowane dla odzysku energetycznego takie jak spalanie, zgazowanie i piroliza umożliwiają przetwarzanie silnie zanieczyszczonych materiałów pochodzących ze strumienia odpadów poużytkowych, jednakże w trakcie tych procesów wysoka wartość zawarta w przetwarzanych materiałach jest bezpowrotnie tracona. Stosowanie tych technik przy przetwarzaniu opadów pochodzenia poprodukcyjnego, występującego w wysokiej czystości jest dziś nieefektywne ekonomicznie, a ceny uzyskiwane za tego typu materiały zdecydowanie wyższe niż wartość paliw RDF równorzędnej klasy.

Bardziej zaawansowana technicznie pulweryzacja w stanie stałym (solid state shear pulverization) umożliwia wytworzenie materiałów o wysokiej

jednorodności, które z powodzeniem mogą być wykorzystane do produkcji wyrobów z tworzyw metodą wtrysku o niższych wymaganiach jakościowych jak: palety, skrzynki, meble ogrodowe itp.. Technika ta jednak wymaga dużych nakładów energetycznych, a produkty otrzymane tą drogą wciąż posiadają zastosowania jedynie do niszowych aplikacji.

W przypadku folii PE-PET istnieją rozwiązania bazujące na delaminacji obu warstw materiału pod wpływem czynników takich jak kwasy organiczne lub rozpuszczalniki. Rozwiązania te zostały ujawnione między innymi w patentach WO2017108014 (A1), US2017080603 (A1) oraz EP0538730 (A1). Opisane techniki są nieprzydatne przy przetwarzaniu laminatów PE-PA, gdyż separacja warstw tego materiału nie następuje w sposób satysfakcjonujący. W przypadku separacji laminatów PE-PET obserwowane są również trudności przy rozdziale laminatów w miejscach łączenia opakowań przez zgrzewanie, co znacząco wpływa, na jakość otrzymywanych produktów.

Jednymi z najbardziej zaawansowanych sposobów przetwarzania laminatów PE-PA i PE-PET są technologie ekstrakcyjne bazujące na selektywnym rozpuszczeniu jednego ze składników laminatu oraz separacji składnika nierozpuszczalnego. Rozpuszczeniu można poddawać zarówno PA, najczęściej przy użyciu bezwodnych kwasów organicznych, lub, co częściej praktykowane, PE przy użyciu szeregu niepolarnych rozpuszczalników takich jak ksylen, toluen, cykloheksan i inne rozpuszczalniki aromatyczne/alifatyczne. Rozwiązania bazujące na ekstrakcji składnika PE są częściej spotykane w praktyce przemysłowej. Roztwór PE zawierający nierozpuszczalne fragmenty folii PET lub PA poddawany jest dalej wirowaniu, separacji metoda flotacji lub filtracji. W trakcie tego etapu wydzielana jest frakcja stała, która po osuszeniu może zostać poddana regranulacji do finalnych produktów handlowych. PE, rozpuszczony w roztworze jest następnie separowany z rozpuszczalnika metodą destylacji lub suszenia. Istnieje wiele wynalazków zależących do stanu techniki bazujących na tym rozwiązaniu.

W patencie US5430068 (A) ujawniono technikę rozpuszczanie PA w kwasie octowym lub glikolu z materiałów takich jak odpady recyklingu branży samochodowej, zużyte dywany i inne. Rozwiązanie to wymaga użycia bezwodnych rozpuszczalników, gdyż obecność wody w środowisku procesu ma potwierdzony wpływ na degradację głównego produktu, jakim jest PA.

Z patentu WO2016059071 (A2) znana jest technologia rozpuszczania w rozpuszczalniku organicznym o podwyższonej temperaturze składnika PE zawartego w laminacie PE-PA. Technika ta umożliwia separację z tak otrzymanego roztworu nierozpuszczalnego PA w postaci płatków. Oczyszczony z ciał stałych roztwór PE jest następnie osuszany przy pomocy strippingu parowego. Technologia ta umożliwia uzyskanie czystych produktów, przy wysokich wskaźnikach odzysku, jednakże rozwiązanie to jest silnie energochłonne. Za główne zużycie energii w procesie odpowiada suszenie oczyszczonego roztworu PE z rozpuszczalnika. Proces ten jest nie tylko silnie energochłonny w przeliczeniu na jednostkę produkcji, ale i trudny technicznie ze względu na konieczność pracy z roztworami polimerów o wysokiej lepkości.

Technologie umożliwiające osiągnięcie postaci proszkowej PE są powszechnie znane, min. z patentów: WO2016059071 (A2), US 4408040 A, US 4668768 A, jednakże sposób ich realizacji uniemożliwia osiągnięcie przewagi, jaką jest niższe zużycie energii. Co więcej, postać proszku, korzystna ze względów aparaturowych osiągnana jest po przez dodatkowe, znaczne nakłady energetyczne. Rozwiązania publikowane w niniejszym zgłoszeniu nie tylko umożliwiają na otrzymanie korzystnej ze względów technologicznych postaci proszku, ale i pozwalają na redukcję nakładów energetycznych samego procesu.

W rozwiązaniu opublikowanego w WO2016059071 (A2) znana jest metoda bazująca na strippingu parowym roztworu PE. Takie rozwiązanie umożliwia w trakcie procesu na uzyskanie produktu PE o postaci zbliżonej do proszku. Proces strippingu parowego jednakże wiąże się z koniecznością zużycia energii na wytworzenie pary oraz odparowanie rozpuszczalnika. Postać

proszkowa w tym rozwiązaniu może zostać osiągnięta, jednakże wiąże się to z koniecznością zwiększonych nakładów energetycznych, zamiast skutkować ich obniżeniem.

Z patentu US 4408040 A znana jest metoda otrzymywania proszków polimerowych z roztworów w rozpuszczalnikach organicznych poprzez rozproszenie przy pomocy dysz w środowisku wody. Technika ta, choć również umożliwia uzyskanie proszkowej formy produktu PE nie wpływa na zmniejszenie ilości rozpuszczalnika koniecznego do odebrania droga suszenia.

Z patentu US 4668768 A znana jest metoda wytrącania proszków polimerowych poprzez zmieszanie roztworu polimeru z anty-rozpuszczalnikiem. Rozwiązanie to również uniemożliwia ograniczenie zużycia energii w procesie. Choć proszek polimerowy może być wstępnie wydzielony z takiej mieszaniny rozpuszczalników, to rozpuszczalniki przed recyklem do procesu muszą zostać rozdzielone poprzez energochłonna destylację lub rektyfikację.

Istotą wynalazku jest sposób przetwarzania odpadowych folii laminowanych zawierających polietylen, poliamid lub poli(tereftalan etylenu), w którym polietylen zawarty w laminacie ogrzewa się i rozpuszcza w rozpuszczalniku a następnie separuje z nierozpuszczalnego składnika laminatu i charakteryzuje się tym, że po ogrzaniu, rozpuszczeniu i separacji nierozpuszczalnego składnika laminatu, roztwór chłodzi się z szybkością od 1 do 15°C/min od 120 do 70°C przy ciągłym mieszaniu całej objętości cieczy.

Jako rozpuszczalnik stosuje się octan i-amylu, octan n-amylu, i-butynian i-butylu, propanian n-propylu, propanian n-butylu lub heptan-2-onie. W sposobie proszek polietylenowy wydziela się z rozpuszczalnika poprzez sączenie, filtracje lub wirowanie. Proszek polietylenowy po wydzieleniu z rozpuszczalnika suszy się próżniowo w temperaturze do 90°C. Laminat PE-PET wstępnie ogrzewa się do temperatury 100-200°C w strumieniu gorącego powietrza.

Niniejszy wynalazek wprowadza nowe rozwiązania do znanych technologii ekstrakcyjnego recyklingu laminatów PE-PA i PE-PET, umożliwiające znaczne

uproszczenie technologii oraz obniżenie zużycia energii poprzez wprowadzenie funkcjonalności, jaką jest wytrącenie PE z roztworu w rozpuszczalniku w postaci proszku. Umożliwia to wstępną separację proszku PE z nadmiaru rozpuszczalnika metodą filtracji lub wirowania. Proszek polimerowy zawierający resztkowy rozpuszczalnik może być dalej suszony w fazie stałej, co znacznie upraszcza niezbędne rozwiązania aparaturowe. Jednocześnie ilość rozpuszczalnika odbierana z tak otrzymanego proszku drogą suszenia stanowi jedynie niewielki ułamek ilości rozpuszczalnika w początkowym roztworze, który w konkurencyjnych rozwiązaniach musiałby zostać odebrany w całości.

Niniejszy wynalazek bazuje na zastosowaniu nieoczywistych mieszanin rozpuszczalników umożliwiających wytrącenie PE poprzez obniżenie temperatury roztworu polimeru w trakcie umiarkowanego mieszania bez konieczności stosowania tarcz dyspergujących. Rozpuszczalniki do procesów recyklingu bazującego na technikach ekstrakcyjnych dobierane były do tej pory pod kątem optymalizacji procesu rozpuszczania polimeru w rozpuszczalniku. Tą drogą osiągnęte są wysokie stężenia polimeru w roztworze w krótkim czasie, we względnie niskich temperaturach. Ta funkcjonalność ma umiarkowane znaczenie dla powodzenia całego procesu, ze względu na fakt, że roztwory o wysokim stężeniu polimeru, w niższych temperaturach osiągają bardzo wysokie, a zatem niepraktyczne lepkości, co znacznie utrudnia operacje technologiczne. Próby strącenia PE z tak otrzymanych roztworów poprzez obniżenie temperatury skutkują otrzymaniem bezpostaciowej masy, o właściwościach zbliżonych do żelu. Tak otrzymane żele, posiadają bardzo wysokie lepkości, co czyni z nich medium trudne w dalszym przetwarzaniu.

Zastosowanie rozpuszczalnika z grupy substancji o mniejszym powinowactwie chemicznym do polietylenu (rozpuszczalniki cechujące się ograniczoną rozpuszczalnością PE) umożliwia w pewnych warunkach osiągnięcie również zadowalającej rozpuszczalności, w czasie nieznacznie dłuższym, jednakże po obniżeniu temperatury, polimer wytrąca się z roztworu w temperaturach

zbliżonych do temperatury topnienia tego materiału. Zastosowanie umiarkowanego mieszania w trakcie dalszego chłodzenia takiej mieszaniny dwóch faz ciekłych skutkuje rozproszeniem PE w matrycy, jaką stanowi rozpuszczalnik. Mieszanina ta po głębszym schłodzeniu przyjmuje formę zawiesiny: proszek PE – rozpuszczalnik. Tak otrzymany proszek poddaje się dalej łatwej separacji z nadmiaru rozpuszczalnika klasycznymi metodami takimi jak filtracja, wirowanie, sedymentacja.

W wyniku wynalazku mieszanina jest separowana na dwa strumienie: nierozpuszczone folie PET lub PA oraz oczyszczony z cząstek stałych roztwór PE. Folie PET i PA mogą zostać poddane następczej operacji płukania w celu minimalizacji ilości zanieczyszczeń, pozostałych po etapie rozpuszczania PE lub, w wypadku pracy z niższymi stężeniami, poddane od razu suszeniu z resztek rozpuszczalnika i zregranulowane do finalnych produktów.

Suszenie próżniowe umożliwia prowadzenie procesu bez bezpośredniego kontaktu z innym medium, co znacząco obniża zużycie energii w procesie. Jednocześnie proces może być realizowany w niższych temperaturach. Praca w temperaturach na poziomie 70-80°C jakie umożliwia wykorzystanie próżni zapobiega przywieraniu suszonego proszku PE do ścianek aparatu, co znacząco wpływa na bezawaryjność pracy jak i jednorodność osuszonego produktu. W wyższych temperaturach, LDPE ulega częściowemu nadtopieniu, przez co opory pracy mieszadła suszarki mogą spowodować jej uszkodzenie, a finalny produkt przyjmie postać aglomeratów dużych rozmiarów o znacznej zawartości rozpuszczalnika.

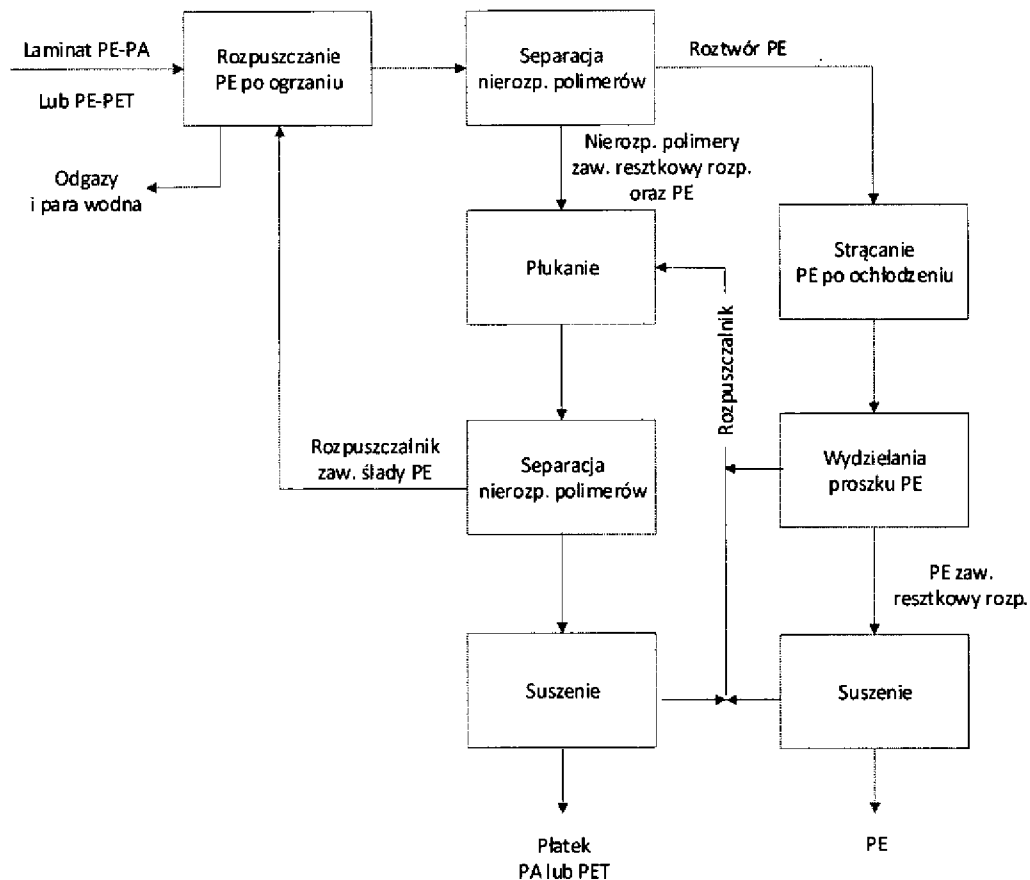


Fig. 1 Schemat blokowy procesu ekstrakcji PE z laminatów PE-PA lub PE-PET wykorzystujący dwa cykle wmywania PE (rozpuszczanie i płukanie).

PRZYKŁAD 1

W I etapie laminat PE-PA w ilości 3 kg rozdrobniony wstępnie na młynie tnącym do frakcji poniżej 8 mm dozowany jest do mieszalnika horyzontalnego z płaszczem grzewczym. W kolejnym kroku do mieszalnika dodawany jest rozpuszczalnik w ilości 20 kg, po czym uruchamiane jest mieszadło typu łoputowego. Stosowany rozpuszczalnik to octan i-amyłu. Zawartość mieszalnika jest następnie ogrzewana do temperatury 120°C i utrzymywana z ciągłym

mieszaniem przez 30 minut, na skutek czego PE ulega rozpuszczeniu. Po tym czasie, zawartość mieszalnika jest opróżniana poprzez filtr mający za zadanie separację nierozpuszczonych fragmentów PA. Czysty roztwór PE przenoszony jest do analogicznego mieszalnika zaopatrzonego w płaszcz chłodzący.

Po separacji roztworu otrzymana frakcja płatków PA zawiera 5% (względem suchej masy, oznaczone metodą ekstrakcji) pozostałego po rozpuszczaniu PE w postaci białego nalotu. Zawartość rozpuszczalnika w tej frakcji po zakończonej filtracji wynosi 43%. W II etapie materiał w postaci płatków płucze się rozpuszczalnikiem w celu wymycia resztek PE. Rozpuszczalnik jest dozowany w ilości 20 kg do mieszalnika z frakcją płatków PA. Proces płukania prowadzony jest ponownie w temperaturze 120°C w czasie 30 min w tym samym mieszalniku, po czym płatki PA są separowane z roztworu przy użyciu filtrów. Frakcja PA po płukaniu zawiera 0,5% PE względem suchej masy. Zawartość rozpuszczalnika wynosi 43%. Po osuszeniu z rozpuszczalnika frakcja ta stanowi 1,55 kg.

Oczyszczony roztwór PE z pierwszego etapu rozpuszczania w ilości 20,3 kg strąca się (krystalizuje) w mieszalniku horyzontalnym w trakcie obniżania temperatury jest z szybkością 1,4°C/min z temperatury 120°C do 70°C przy ciągłym mieszaniu w całej objętości zbiornika. W temperaturze 105°C roztwór przyjmuje postać jasnej, mętnej, opalizującej mieszaniny. W temperaturze 95°C obserwowane są wyraźne niejednorodności w postaci smug/pasm półpłynnego PE w rozpuszczalniku. W temperaturze 85°C pasma PE przyjmują wyraźną postać drobin, które przy kontynuowaniu chłodzenia przyjmują charakter proszku, niepodlegającemu aglomeracji/zbrylaniu. Po osiągnięciu przez mieszaninę temperatury 70°C wydziela się proszek polimerowy z rozpuszczalnika metodą filtracji.

Wydzielony proszek PE odebrany w ilości 4,5 kg zawiera 68% masowych rozpuszczalnika. Proszek ten przed osuszeniem posiada uziarnienia jak przedstawiono na poniższej tabeli. Taki rozkład uziarnienia umożliwia skuteczny

przebieg następczych procesów suszenia oraz uzyskanie produktu o niskiej retencji rozpuszczalnika.

Frakcja [mm]	> 5	5 – 3	3 - 2	2 - 1	1 – 0,5	0,5 <
Udział procentowy	1,85%	3,01%	16,81%	45,64%	25,63%	5,13%

Następnie proszek PE przesiewany jest przy użyciu sortownika wibracyjnego z oczkiem 3 mm. Frakcja nadsitowa, zawracana jest do kolejnych szarzy rozpuszczania wraz z surowym laminatem PE-PA, a frakcja podsitowa kierowana jest do suszarki próżniowej.

Technika odwirowania umożliwia otrzymanie proszku PE o najniższej zawartości rozpuszczalnika, a zatem skraca czas i nakłady energetyczne następczej operacji suszenia.

Suszenie proszku odbywa się w suszarce próżniowej typu horyzontalnego o pojemności 10 dm³. Suszarka pracuje w próżni 10 mbar(a) oraz temperaturze płaszczą 75°C. W czasie 30 min z proszku PE odbierany jest rozpuszczalnik. Po zakończeniu suszenia otrzymywany jest proszek PE o zawartości rozpuszczalnika 1%.

Proszek PE jest następnie regranulowany z wykorzystaniem ekstrudera laboratoryjnego wyposażonego w strefę do odgazowania próżniowego, pracującego w temperaturze 210°C. Finalny produkt, w postaci 1,37 kg regranulatu zawiera poniżej 0,1% rozpuszczalnika. Próby głębszego osuszenia produktu tą metodą są niecelowe, ze względu na niską szybkość tego procesu.

PRZYKŁAD 2

Laminat PE-PET w ilości 3 kg rozdrobniony na młynie tnącym do frakcji poniżej 8 mm wstępnie ogrzewa się strumieniem gorącego powietrza o temperaturze 100-200°C. W trakcie tego przedmuchu płatki laminatu ulegają zwinięciu do postaci drobnych ruloników lub półotwartych łusek. Tak przygotowany materiał dozowany jest do mieszalnika horyzontalnego z

płaszczem grzewczym. W kolejnym kroku do mieszalnika dodawany jest rozpuszczalnik w ilości 20 kg, po czym uruchamiane jest mieszadło typu łopatowego. Stosowany rozpuszczalnik to octan n-amylu z 10% dodatkiem mieszaniny ksylenów. Zawartość mieszalnika jest następnie ogrzewana do temperatury 120°C i utrzymywana z ciągłym mieszaniem przez 30 minut, na skutek czego PE ulega rozpuszczeniu. Po tym czasie, zawartość mieszalnika jest opróżniana poprzez filtr mający za zadanie separację nierozpuszczonych fragmentów PET. Czysty roztwór PE przenoszony jest do analogicznego mieszalnika zaopatrzonego w płaszcz chłodzący.

Po separacji roztworu PE, otrzymana frakcja płatków PET zawiera 14% (względem suchej masy, oznaczone metodą ekstrakcji) pozostałego po rozpuszczaniu PE w postaci białego, serowatego nalotu. Zawartość rozpuszczalnika w tej frakcji po zakończonej filtracji wynosi 65%. Materiał ten poddawany jest płukaniu czystym rozpuszczalnikiem. Rozpuszczalnik ten jest dozowany w ilości 20 kg. Proces płukania prowadzony jest ponownie w temperaturze 120°C w czasie 30 min w tym samym mieszalniku, po czym płatki PET separuje się ją metodą filtracji. Frakcja PET po płukaniu zawiera około 5% PE względem suchej masy. Zawartość rozpuszczalnika wynosi 61%. Po osuszeniu z rozpuszczalnika frakcja ta stanowi 0,65 kg.

Wprowadzenie płatków PET w postaci zrolowanej jest kluczowe dla szybkiej i skutecznej ich separacji od roztworu LDPE. W przeciwieństwie do PA, folia PET obecna w laminacie jest bardzo cienka i pozbawiona sztywności. Zjawisko to bardzo niekorzystnie wpływa na formowanie złoża filtracyjnego zdolnego przepuszczać lepki roztwór polimeru. Wprowadzenie do procesu płatków PET w postaci zrolowanej skutecznie temu zjawisku przeciwdziała umożliwiając skuteczny transfer roztworu przez złożo.

Proces strącania proszku PE przebiega analogicznie jak w PRZYKŁADZIE 1. Wydzielony proszek PE odebrany w ilości 2,35 kg (suchej masy) zawiera 70% masowych rozpuszczalnika. Proszek ten przed osuszeniem posiada uziarnienie

umożliwiający skuteczny przebieg następczych procesów suszenia oraz uzyskanie produktu o niskiej retencji rozpuszczalnika.

Frakcja [mm]	> 5	5 – 3	3 - 2	2 - 1	1 – 0,5	0,5 <
Udział procentowy	5,90%	2,11%	6,76%	24,12%	50,98%	10,13%

Następnie proszek PE przesiewany jest przy użyciu sortownika wibracyjnego z oczkiem 3 mm. Frakcja nadsitowa, zawracana jest do kolejnych szarzy rozpuszczania wraz z surowym laminatem PE-PET, a frakcja podsitowa kierowana jest do suszarki próżniowej.

Suszenie proszku odbywa się w suszarce próżniowej typu horyzontalnego o pojemności 10 dm³. Suszarka pracuje w próżni 10 mbar(a) oraz temperaturze płaszcza 75°C. W czasie 30 min z proszku PE odbierany jest rozpuszczalnik. Po zakończeniu suszenia otrzymywany jest proszek PE o zawartości rozpuszczalnika 1%.

Proszek PE jest następnie regranulowany z wykorzystaniem ekstrudera laboratoryjnego wyposażonego w strefę do odgazowania próżniowego, pracującego w temperaturze 210°C. Finalny produkt, w postaci regranulatu zawiera poniżej 0,1% rozpuszczalnika.

