

**Załącznik nr 4 do Zapytania Ofertowego nr 2/3.2.2/PET/2017-**

**Zgłoszenie patentowe P.414567**

**Sposób mechanicznego oczyszczania recyklatu, zwłaszcza z użytkowych butelek typu PET**

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania recyklatu, zwłaszcza z użytkowych butelek typu PET, w którym po rozdrobieniu oczyszczony wstępnie materiał poddaje się kąpieli wodnej.

Podstawowym problemem otrzymywania z odpadowych opakowań recyklatów poli(tereftalanu etylenu) (PET) w formie płatków, jest uzyskanie końcowego produktu o jak najwyższej czystości, praktycznie takiej samej jak w materiałach pierwotnych. Już niewielkie zanieczyszczenia na przykład zanieczyszczenia mechaniczne takie jak drobny pył (piasek), resztki etykiet oraz kleju do etykiet czy zanieczyszczenia mikrobiologiczne powodują widoczne zmiany w produkcie otrzymanym z recyklatu, co eliminuje możliwość wykorzystania do wyrobów wymagających wysokiej czystości, na przykład do produkcji folii czy też wyrobów mających kontakt z żywnością. Przyjmuje się, że w takich zastosowaniach całkowity poziom zanieczyszczeń musi być znacznie poniżej 100 ppm.

Znane sposoby umożliwiają otrzymanie płatków PET o czystości wystarczającej do wielu zastosowań, na przykład syntezy nienasyconych żywic poliestrowych, syntezy poliestroli – składnika do produkcji poliuretanów czy też do produkcji tereftalanu bis(2-etyloheksylu) – plastyfikatora poli(chlorku winylu), jednakże niewystarczającej do innych aplikacji, gdzie wymagana jest wysoka czystość na przykład produkcja wysokiej

*Antoni Tomaszewski*

*Jenny Lopez*

jakości folii czy wytwarzania produktów do bezpośredniego kontaktu z żywnością, gdzie już niewielkie ilości zanieczyszczeń, na przykład resztki kleju do etykiet, uniemożliwiają wykorzystanie do produkcji tego typu wyrobów.

Dotychczas stosowane metody zasadniczo polegają na rozdzielaniu sprasowanych butelek, odsiewaniu wolnych zanieczyszczeń, kilkakrotnym myciu butelek i oddzielaniu zanieczyszczeń powierzchniowych z butelek, oddzielaniu ręcznym widocznych zanieczyszczeń stałych oraz butelek z innych tworzyw sztucznych, automatycznym oddzielaniu zanieczyszczeń metalowych. Następnie butelki są rozdrabniane na krajankę mającą postać płatków, które kolejno podlegają oczyszczaniu, myciu i suszeniu oraz pakowaniu.

Z opisu patentowego PL197745 znany jest sposób wytwarzania recyklatu, zwłaszcza z poużytkowych butelek typu PET polegający na tym, że nieoczyszczone, kompletne butelki PET rozdrabnia się na sucho, a następnie rozdrobniony, suchy produkt podaje się do kąpieli wodnej, gdzie następuje segregacja tworzyw na poszczególne frakcje, zaś posegregowane frakcje tworzyw poddaje się odwodnieniu i suszeniu. Opisany sposób charakteryzuje się tym, że przed kąpielą wodną, rozdrobniony na sucho produkt płucze się wstępnie i odwadnia w urządzeniu wirowym, a frakcje tworzyw przed końcowym odwodnieniem jeszcze co najmniej raz podaje się do kąpieli wodnej i powtarza proces segregacji tworzyw, a następnie płukania i odwadniania, przy czym korzystnie przed każdą kąpielą myjącą stosuje się proces oczyszczania recyklatu w wirowym urządzeniu płuczaco-odwadniającym. Otrzymane płatki recyklatu są wystarczająco oczyszczone do większości zastosowań, jednakże nie nadają się do wyrobów mających bezpośredni kontakt z żywnością.

Większość sposobów koncentruje się na usuwaniu zanieczyszczeń innymi tworzywami, metalami czy piaskiem.

Boisac Remerle

Jerry Lopez

Z opisu patentowego PL206893 znany jest sposób i urządzenie do przetwarzania użytkowych butelek z tworzyw sztucznych dla otrzymania krajanki PET, polegający na rozdzielaniu, kilkakrotnym myciu, usuwaniu powierzchniowych zanieczyszczeń butelek, ręcznym selekcyjonowaniu butelek i oddzieleniu ręcznym widocznych zanieczyszczeń stałych, automatycznym oddzieleniu zanieczyszczeń metalowych, rozdrabnianiu butelek na krajankę w postaci płatków oraz oczyszczaniu, myciu i suszeniu płatków, według wynalazku charakteryzuje się tym, że po ręcznej selekcji butelek i ręcznym usunięciu zanieczyszczeń stałych, następnie automatycznie oddziela się butelki z polichlorku winylu (PVC) od butelek z politereftalanu etylenu (PET).

Z opisu patentowego PL210776 znany jest sposób i urządzenie do oddzielania wstępnie rozdrobnionego materiału w procesie wytwarzania recyklatu, zwłaszcza z rozdrobnionych butelek typu PET polegający na tym, że wstępnie rozdrobniony materiał wprowadza się, do wnętrza umieszczonego w napełnionej wodą wannie flotacyjnej, perforowanego bębna, wewnątrz którego rozdrobniony materiał, poprzez wytworzony przez śmigło wir wodny, poddaje się wstępnemu oddzieleniu poprzez zderzenia z ekranami wstępnego rozdrabniania. Następnie materiał przesuwany do komory rozdrabniającej, po czym następuje, znanymi sposobami, segregacja czystego recyklatu od zanieczyszczeń na zasadzie różnicy ciężarów właściwych oddzielonych frakcji. Dzięki zastosowaniu oddzielania za pomocą wiru wodnego stosowanego w urządzeniu, cząstki papierowe oddzielone od kawałków tworzywa są miksowane i rozwłókniane umożliwiając tym samym łatwe ich oddzielenie w dalszym procesie oczyszczania. Otrzymuje się w ten sposób bardzo dobrze oczyszczony recyklat.

Z opisu patentowego WO 01/21373 A1 znany jest sposób wytwarzania recyklatu, zwłaszcza z użytkowych butelek typu PET polegający na tym, że nieoczyszczone, kompletne butelki PET rozdrabnia się, a następnie rozdrobniony

Bolesław Perkowski

Jenny Lopez

produkt podaje się do kąpieli wodnej w temperaturze 95 do 100°C w czasie od 3 do 15 minut, korzystnie 5 minut. Do wody wprowadza się w sposób ciągły sodę kalcynowaną ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) w ilości pozwalającej na utrzymanie stężenia od 0,1 do 3% oraz niepieniące detergenty utrzymując ich stężenie w przedziale od 0,1 do 0,5%. Preferowane jest stosowanie detergentów niejonowych. Otrzymany w ten sposób materiał jest bardzo dobrze oczyszczony z klejów i innych zanieczyszczeń. Wadą jest możliwość występowania degradacji polimeru w wyniku zasadowej hydrolizy poli(tereftalanu etylenu) w wysokiej temperaturze.

Istota wynalazku, polega na tym, że recyklat po wstępnym oczyszczeniu poddaje się jednocześnie intensywnemu mieszaniu, korzystnie 150 do 250/min obrotów mieszadła, w wodzie demineralizowanej o temperaturze 70 do 90°C, ewentualnie z dodatkiem środka alkalicznego 0,1 do 1,0 %, korzystnie sody kalcynowanej lub kaustycznej, oraz działaniu ultradźwięków o natężeniu 30 do 50 kHz.

Dzięki zastosowaniu, zgodnie z wynalazkiem, ultradźwięków następuje szybsze oddzielenie etykiet oraz resztek kleju od wstępnie rozdrobnionych i oczyszczonych płatków PET.

Najwygodniej do wytwarzania ultradźwięków jest zastosować płuczkę (myjkę) ultradźwiękową. Jej zasada działania jest znana i polega na wytworzenie wysokiej częstotliwości fal ciśnieniowych, które powodują powstanie zjawiska kawitacji. Dzięki niej woda przechodzi ze stanu ciekłego w stan gazowy, a w konsekwencji pojawiają się miliony małych pęcherzyków implodujących na powierzchni oczyszczanego przedmiotu. Za pomocą myjek ultradźwiękowych można usuwać zanieczyszczenia, które nie poddają się zwyczajnemu myciu czy szorowaniu, a których rozmiary są często mikroskopowe.

Bożena Remonik

Jenny Lopez

Skuteczność mycia ultradźwiękowego zależy od natężenia oraz częstotliwości fal. Do usuwania mikroskopowych zanieczyszczeń zwykle stosuje się częstotliwości w zakresie 20-50 kHz. Istotną sprawą dla uzyskania dobrych warunków mycia ultradźwiękami jest równomierny rozkład pola ultradźwiękowego (gęstości energii) w całej objętości myjki. W wielu przypadkach wytwarzają się wewnątrz cieczy fale stojące i wtedy obserwuje się wyraźne obszary o większej energii w strzałkach i mniejszej energii w węzłach ciśnienia akustycznego. W takich przypadkach skuteczność mycia jest też zależna od miejsca, w którym znajduje się obiekt czyszczony. Z tego powodu myjek ultradźwiękowych zasadniczo nie używa się do oczyszczania materiałów „sypkich”, takich jak na przykład rozdrobnione płatki PET.

Okazało się, że połączenie działania ultradźwięków z intensywnym mieszaniem umożliwia znaczne poprawienie efektywności oczyszczania płatków PET. Szczególnie istotną korzyścią okazało się prowadzenie mycia płatków PET w temperaturach niższych niż powszechnie stosowane w myciu na gorąco (o 5-30 °C) oraz możliwość rezygnacji ze stosowania sody lub stosowania jej w znacznie mniejszych ilościach (od 10 -50 %). Uzyskuje się w ten sposób płatki PET o wyższej czystości oraz jakości powierzchni płatka. Lepsza, gładka powierzchnia płatka PET bez zmatowień świadczy o mniejszej degradacji tworzywa. Degradacja taka zachodzi w wyniku zasadowej hydrolizy poli(tereftalanu etylenu) (reakcja saponifikacji) zachodzącej podczas mycia płatka na gorąco z węglanem sodu czy też innymi substancjami zawierającymi alkalia jak wodorotlenek sodu lub wodorotlenek potasu. Degradacja wpływa na zmniejszenie masy cząsteczkowej tworzywa co wpływa na pogorszenie jego właściwości fizykochemicznych uniemożliwiających jego przetwórstwo w niektórych aplikacjach na przykład w produkcji folii.

Bożena Remuska

Janusz Doye

Wynalazek pozwala na zastosowanie oczyszczonego recyklatu do wyrobu produktów wymagających wysokiej czystości substratu, poniżej 30 ppm oraz jak najmniejszego stopnia zmatowienia świadczącego o degradacji chemicznej polimeru.

Do wykonania przykładów ilustrujących sposób według wynalazku użyto recyklatu PET otrzymanego sposobem znanym z opisu patentowego PL197745 bez dodatku środków wspomagających mycie, takich jak soda czy środki powierzchniowo czynne. Płatki PET otrzymane metodą opisaną w przykładzie I dodatkowo oczyszczano w łaźni mikrofalowej w kąpielach o różnej temperaturze z użyciem sody oraz bez. Zadawalający efekt uzyskuje się nawet bez dodatku środków wspomagających mycie, takich jak soda czy środki powierzchniowo czynne.

#### Przykład I (porównawczy według PL 197745)

Bezbarwne butelki PET przemielone na sucho w młynie na płatki o wielkości od 6 do 20 mm kieruje się na wirowe urządzenie płuczaco-odwadniające, gdzie następuje płukanie płatków silnym strumieniem wody i zgrubne oddzielenie ich od zanieczyszczeń, poprzez odwirowanie.

Oczyszczone wstępnie płatki kierowane są do kąpieli wodnej w wannie płuczającej, gdzie następuje dalsze ich oczyszczanie, głównie z nalepek i kleju. W wannie płuczającej następuje również segregacja płatków (usunięcie poliolefin) na zasadzie grawitacji. Następnie wydzielone płatki PET są kierowane na drugie wirowe urządzenie płuczaco-odwadniające, a następnie do suszarki, skąd jako oczyszczony recyklat z tworzywa typu PET kierowane są do pojemników. Otrzymano lekko szare płatki z widocznym pod mikroskopem nalotem drobnych cząstek nieorganicznych oraz wyraźnymi śladami kleju. Płatki poddano testowi wygrzewania w suszarce w temperaturze 220°C w ciągu

Bożena Remenska

Jenny Lopez

2 godzin. Po wygrzaniu oceniano ilość zażółceń na płatkach pochodzącą głównie z rozkładu termicznego klejów do etykiet. Nie zaobserwowano zmatowienia płatka.

Na podstawie porównawczej analizy mikroskopowej oceniono zawartość zanieczyszczeń pozostałych na płatkach PET na poziomie 300 ppm.

#### Przykład II

Do płuczki ultradźwiękowej typ IS – 5,5 produkcji firmy Intersonic, wyposażonej w termostat, wannę wykonaną z blachy kwasoodpornej z przytwierdzonymi przetwornikami ultradźwięków i mieszadło wprowadzono 2 dm<sup>3</sup> wody destylowanej o temperaturze 85°C i 300 g płatków bezbarwnego PET z przykładu I. Włączono ultradźwięki o częstotliwości 50 kHz i włączono mieszadło ustawiając obroty 150/min. Temperaturę utrzymywano na poziomie 78 - 80°C. Proces kontynuowano przez 15 minut. Po myciu płatek PET oddzielono od wody za pomocą sita, wypłukano kilkakrotnie wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 40°C.

Otrzymano praktycznie bezbarwny płatek, bez widocznych gołym okiem zanieczyszczeń. Na obrazie mikroskopowym obserwowano nieznaczne ilości drobnych zanieczyszczeń. Na podstawie porównawczej analizy mikroskopowej oceniono zawartość zanieczyszczeń na 30 ppm. Płatki poddano testowi wygrzewania w suszarce w temperaturze 220°C w ciągu 2 godzin. Po wygrzaniu oceniano ilość zażółcenia na płatkach pochodzącą głównie od klejów do etykiet. Ilość kleju oceniono na poziomie 15 ppm. Nie stwierdzono śladów degradacji chemicznej powierzchni płatka PET.

Przykład III *(przykład ma charakter porównawczy, żeby pokazać że wysoka temp i alkalia powodują degradację)*

Do płuczki ultradźwiękowej z przykładu II, wprowadzono 2 dm<sup>3</sup> wody destylowanej o temperaturze 98°C. Następnie wprowadzono do wody 100g 20%

Barbara Kowalska

Jana Lopez

wodnego roztworu sody kalcynowanej ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) uzyskując stężenie sody w roztworze około 1 % . Następnie dodano 250 g płatków PET otrzymanych według przykładu I. Włączono ultradźwięki o częstotliwości 35 kHz i włączono mieszadło ustawiając obroty 250/min. Temperaturę utrzymywano na poziomie 97 - 98°C. Proces kontynuowano przez 8 minut. Następnie plutek PET oddzielono od wody za pomocą sita, wypłukano kilkakrotnie wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 40°C. Otrzymano praktycznie bezbarwne płatki, bez widocznych gołym okiem zanieczyszczeń. Płatki poddano testowi wygrzewania w suszarce w temperaturze 220°C w ciągu 2 godzin. Po wygrzaniu oceniano ilość zafioletnienia na płatkach pochodzącą głównie od klejów do etykiet. Ilość kleju oceniono na poziomie 8 ppm. Na podstawie analizy mikroskopowej oceniono zawartość wszystkich zanieczyszczeń (razem z klejem) oraz oceniano jakość powierzchni. Zanieczyszczenie oceniono na poziomie 10 ppm. Powierzchnia płatka posiadała charakterystyczne ślady zmatowienia, powstałe w wyniku degradacji powierzchni płatka w związku z reakcją zasadowej hydrolizy poli(tereftalanu etylenu) (reakcja saponifikacji). Powierzchnia zmatowienia stanowiła około 90%.

#### Przykład IV

Oczyszczanie wykonano jak w przykładzie III, z tym że użyto sody kaustycznej ( $\text{NaOH}$ ) oraz utrzymywano temperaturę 90°C. Otrzymano bezbarwne płatki, bez widocznych gołym okiem zanieczyszczeń. Płatki poddano testowi wygrzewania. Ilość kleju oceniono na poziomie 7 ppm. Według analizy mikroskopowej całkowitą ilość zanieczyszczeń oceniono na poziomie 12 ppm. Powierzchnia zmatowienia stanowiła około 60%.

#### Przykład V

*Bożena Krawczyk*

*Jenny Lopez*



Oczyszczanie wykonano jak w przykładzie IV, z tym, że użyto zmniejszoną o połowę ilość 20 % roztworu sody ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) uzyskując stężenie sody w roztworze około 0,5 %. Otrzymano bezbarwne płatki, bez widocznych gołym okiem zanieczyszczeń. Ilość kleju wg metody wygrzewania oceniono na poziomie 7 ppm. Według analizy mikroskopowej całkowitą ilość zanieczyszczeń oceniono na poziomie 14 ppm. Powierzchnia zmatowienia stanowiła około 5%.

#### Przykład VI

Oczyszczanie wykonano jak w przykładzie V, z tym, że utrzymywano temperaturę  $80^\circ\text{C}$ . Otrzymano bezbarwne płatki, bez widocznych gołym okiem zanieczyszczeń. Ilość kleju według metody wygrzewania oceniono na poziomie 10 ppm. Wg analizy mikroskopowej całkowitą ilość zanieczyszczeń oceniono na poziomie 15 ppm. Nie stwierdzono zmatowienia powierzchni.

#### Przykład VII

Oczyszczanie wykonano jak w przykładzie IV, z tym że użyto sody kaustycznej ( $\text{NaOH}$ ) oraz utrzymywano temperaturę  $70^\circ\text{C}$ . Otrzymano bezbarwne płatki, bez widocznych gołym okiem zanieczyszczeń. Ilość kleju według metody wygrzewania oceniono na poziomie 14 ppm. Według analizy mikroskopowej całkowitą ilość zanieczyszczeń oceniono na poziomie 17 ppm. Nie stwierdzono zmatowienia powierzchni.

Bożena Kowalska

Jenny Lopez

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania recyklatu, zwłaszcza z poużytkowych butelek typu PET, w którym po rozdrobnieniu wstępnym oczyszczony materiał poddaje się mieszaniu w kąpeli wodnej, znamienny tym, że recyklat poddaje się jednocześnie intensywnemu mieszaniu, korzystnie 150 do 250/min obrotów mieszadła, w wodzie demineralizowanej o temperaturze 70 do 90°C, ewentualnie z dodatkiem środka alkalicznego 0,1 do 1,0, korzystnie sody kalcynowanej lub kaustycznej, oraz działaniu ultradźwięków o natężeniu 30 do 50 kHz.

Bożena Kucenoble

Jenny Lopez