

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238946**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428272**

(22) Data zgłoszenia: **19.12.2018**

(51) Int.Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08K 13/08 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

(54)

Kompozyt polimerowy z odpadów linii do recyklingu folii rolniczych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.06.2020 BUP 14/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.10.2021 WUP 30/21

(73) Uprawniony z patentu:

**GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA,
Katowice, PL**

EKOFOL BUGAJ SPÓŁKA JAWNA, Bieruń, PL

ERG BIERUŃ-FOLIE

SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ

ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Bieruń, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JERZY KOROL, Mysłowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Błaszczuk

PL 238946 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt polimerowy, z odpadów linii do recyklingu folii rolniczych, zwłaszcza napełniony mikrocząstkami biomasy i mineralnymi o rozmiarach poniżej 200 μm , przy czym rozmiar mikrocząstek zanieczyszczeń pozostałych w masie tworzywa jest determinowany grubością folii, która nie przekracza 600 μm .

Ze stanu techniki znane są metody recyklingu folii wielowarstwowych. Przykładowo, z opisu patentowego **DE4223864** znany jest sposób recyklingu folii dwuwarstwowych poliamidowo-poliiolefinowych przy użyciu czystego poliamidu, z zastosowaniem kompatybilizatorów wybranych z grupy poliolefin, węglowodorów dienowych, alkilo(metylo)akrylanu, nienasyconych kwasów jedno- lub dwukarboksylowych lub monomerów zawierających grupy epoksydowe.

Z opisu **PL196811** znany jest natomiast sposób wytwarzania elastomerów termoplastycznych z odpadów folii wielowarstwowych, ewentualnie z zastosowaniem substancji pomocniczych, który polega na tym, że stopione odpady folii wielowarstwowych, zawierające poliolefiny i/lub poliamidy i/lub polistyren i/lub kopolimer etylen/octan winylu i/lub poliestry termoplastyczne homogenizuje się z dodatkiem 2,2'-(1,3-fenylene) bis-2-oksazoliny lub 2,2'-tetra(metyleno)bis/4,4'-di(hydroksymetylo)-2-oksazoliny/ lub 2,2'-tetra-(metyleno)bis/4,4'-di(metylo)-2-oksazoliny/, użytych w ilości 0,1–4% wagowych w stosunku do masy mieszanki, lub kopolimeru etylen-kwas akrylowy o zawartości 5–20% wagowych kwasu akrylowego, użytego w ilości 1–20% wagowych w stosunku do masy mieszanki lub ich mieszanin, ewentualnie z dodatkiem polimerów termoplastycznych lub ich odpadów użytych w ilości 0–50% wagowych w stosunku do masy mieszanki. Jako polimery termoplastyczne lub ich odpady korzystnie stosuje się poliamid, polistyren, kopolimery styrenu, poliestry termoplastyczne lub ich mieszaniny. Zastosowanie dodatków kompatybilizujących w postaci pochodnych bis(oksazoliny) i/lub kopolimeru etylen-kwas akrylowy o zawartości 5–20% wagowych kwasu akrylowego, wyraźnie wzmacnia efekt elastyczności i zwiększa udarność produktu uzyskanego ze stopionej mieszaniny odpadów folii wielowarstwowych. Natomiast wprowadzenie do mieszanki dodatku innych polimerów termoplastycznych lub ich odpadów poprawia właściwości użytkowe i zwiększa zakres stosowania produktów otrzymanych sposobem według tego wynalazku.

Z opisu patentowego **CN104725707** znany jest kompozyt polimerowy, zawierający odpady folii rolniczych. Do recyklingowanego tworzywa, dodawane są dodatki w postaci cząstek zmodyfikowanego kamienia sztucznego, proszku brucytu, tlenku glinu, dwutlenku tytanu, poliakrylamidu, włókna szklanego, kwasu stearynowego, polioksypropyleny, trimetakrylanu trimetylopropanu, które zmieniają właściwości fizyko-chemiczne materiału stanowiącego wsad, jak kolor, wytrzymałość.

Używana na rynku folia do zakiszania jest produkowana z polietylenu odpornego na działanie czynników biotycznych i abiotycznych. Po jej wykorzystaniu stanowi odpad, a jej rozkład trwa wiele lat, w miarę rozkładu uwalnia się dużo różnych związków szkodliwych dla środowiska. Folia używana do przykrywania pryzm z kiszonką przed przekazaniem do recyklingu może być używana kilkakrotnie, jednak trudno ją skutecznie ponownie wykorzystać w działalności rolniczej. Natomiast, folia która jest stosowana do owijania balotów z sianokiszonką czy ta z rękawów foliowych, które przy ich opróżnianiu są rozcinane nie nadają się do ponownego wykorzystania. Folie te są bardzo trudne w recyklingu przede wszystkim ze względu na dużą zawartość zanieczyszczeń takich jak ziemia, piasek, zabrudzenia organiczne, biomasa i wilgoć. Ponadto rozwijające się na ich powierzchni mikroorganizmy (bakterie kwasu mlekowego odpowiedzialne za jego wytwarzanie, który jest konieczny do prawidłowego przebiegu kiszenia) powodują silny nieprzyjemny zapach. Folia kiszonkarska po okresie użytkowania, jako odpad często trafia na legalne i nielegalne wysypiska śmieci, bądź też jest spalana na polach lub w przydomowych kotłowniach. Taka utylizacja jest szkodliwa dla środowiska. Reasumując z jednej strony wykorzystana w produkcji kiszonek folia jest cennym produktem – determinantem postępu w dziedzinie konserwacji pasz, ale z drugiej strony stanowi poważny czynnik obciążającym środowisko naturalne. Dlatego coraz częściej firmy produkujące folie dla rolnictwa pozyskują odpadowe folie rolnicze celem ich ponownego wykorzystania i zawrócenia do produkcji tworzywa uzyskanego podczas recyklingu.

W trakcie recyklingu silnie zanieczyszczonych i zawilgoconych folii rolniczych powstają dwa rodzaje odpadów, które stanowią aż 55% masy odpadowych folii trafiających do recyklingu. Na **Rys. 1** (stan techniki) przedstawiono schemat obecnie funkcjonującej technologii recyklingu odpadów foliowych.

Pierwszy z generowanych odpadów, opad A tzw. szlam, który powstaje podczas mycia rozdrobionej uprzednio folii składa się z następujących frakcji:

- polietylen w postaci płatków foliowych – 30% mas.,
- wilgoć – 25% mas.,
- zanieczyszczenia – 45% mas.

Kolejny generowany odpad, B tzw. zlepy w postaci wytlóczyń tworzywa, które powstają podczas filtracji stopionego tworzywa polimerowego celem usunięcia pozostałych zanieczyszczeń.

W procesie wytłaczania płatki foliowe zostają stopione i powstaje jednorodna mieszanina polimerowa, która następnie na głowicy wytłaczarki zostaje schłodzona i przekształcona do postaci granulatu PE. Uzyskany regranulat może być wykorzystany jako dodatek do produkcji folii lub innego asortymentu. Powstający w tym etapie odpad zawiera następujące frakcje:

- polietylen – 90% mas.,
- zanieczyszczenia – 10% mas.

Odpady powstające podczas recyklingu folii rolniczych w niezmienionej postaci nadają się jedynie do składowania na wysypiskach lub do utylizacji w spalarni odpadów. Ten sposób utylizacji omawianych odpadów powstających podczas recyklingu folii rolniczych, wiąże się z negatywnym wpływem na środowisko oraz generuje koszty związane z ich utylizacją.

Celem wynalazku było opracowanie nowego kompozytu z odpadów powstających podczas recyklingu folii rolniczych, pozwalającego uniknąć obciążeń środowiskowych związanych z utylizacją odpadów, oraz zwiększającego wykorzystanie w produkcji grubych folii, surowców z recyklingu.

Cel wynalazku realizuje kompozyt polimerowy z odpadów linii do recyklingu folii z odpadów komunalnych i rolniczych charakteryzujący się tym, że zawiera od 100% mas. do 95% mas. odpadów foliowych pochodzących z linii do recyklingu folii rolniczych, na które składają się przetworzone w odpowiedni sposób odpady A tak zwany „szlam” w ilości 75% mas., które stanowi polietylen w postaci płatków foliowych w ilości 30% mas., woda w ilości 25% mas. oraz zanieczyszczenia mineralne i organiczne w ilości 45% mas., stanowiące pozostałości biomasy, ziemi, piasku i innych cząstek pochodzenia organicznego i mineralnego, i odpady B tak zwane „zlepy” w ilości 25% mas., które stanowi polietylen w postaci wytlóczyń, rozdrobniony przy użyciu młyna nożowego, i ewentualnie zawiera kopolimer polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA, w ilości do 5% masowych.

Korzystnie, kopolimer polietylenu szczepiony bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA występuje w ilości 2,5% masowego.

Korzystnie, po wytworzeniu ma postać nitki, wstęgi lub granulatu.

Kompozyt według wynalazku, przyczynia się do zwiększenia skuteczności recyklingu folii rolniczych. Kompozyt to nowy, użyteczny materiał polimerowy w postaci regranulatu. Ten nowy materiał kompozytowy, charakteryzuje się znacznie lepszymi parametrami wytrzymałościowymi niż materiał osnowy. Zanieczyszczenia zawarte w przetwarzanych odpadach korzystnie wpływają na wzmocnienie kompozytu polimerowego.

Kompozyt w postaci regranulatu, może zostać ponownie wykorzystany do produkcji szerokiego asortymentu folii dla rolnictwa, spełniając w ten sposób założenia gospodarki o obiegu zamkniętym – circular economy.

Przedmiot wynalazku ukazano w przykładach realizacji oraz na rysunku, na którym: **Fig. 1** przedstawia schemat sposobu przetwarzania odpadów powstałych w procesie recyklingu folii rolniczych, **Fig. 2 a)** odpad A tzw. szlam przed aglomeracją w procesie granulacji niskociśnieniowej, **b)** aglomerat z odpadu A po procesie granulacji niskociśnieniowej.

Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego z odpadów linii do recyklingu folii rolniczych przebiega w kilku etapach.

Odpady folii pozyskuje się z odpadów komunalnych oraz silnie zanieczyszczonych cząstkami biomasy i frakcją mineralną folii, wykorzystywanych w rolnictwie np. do zakiszania pasz w balotach czy rękawach foliowych lub w przyrmach.

Odpady te dzieli się na odpady A tzw. szlam oraz odpady B tzw. zlepy.

Trafiający na składowisko odpad A tzw. szlam, składa się z następujących frakcji:

- polietylen w postaci płatków foliowych – 30% mas.
- wilgoć – 25% mas.
- zanieczyszczenia organiczne i mineralne – 45%.

Trafiający na składowisko odpad B tzw. zlepy, stanowi polietylen w postaci wytlóczyń.

Polietylen w postaci płatków foliowych jest wytwarzany podczas pierwszego etapu recyklingu, poprzez rozdrobnienie odpadowej folii z rolnictwa. W trakcie mycia i suszenia na linii recyklingu część płatków foliowych zostaje wyrzucona razem z wilgocią i zanieczyszczeniami, stając się odpadem.

Wilgoć to woda, pozostała po procesie mycia rozdrobionej folii na linii do recyklingu w myjkach flotacyjnych.

Zanieczyszczenia to wszelkie pozostałości organiczne i mineralne, oddzielone z zanieczyszczonej odpadowej folii rolniczej w trakcie mycia.

Etap pierwszy obejmuje proces granulacji niskociśnieniowej w granulatorze. Proces prowadzi się w granulatorze walcowym, najlepiej przeciwbieżnym.

Podczas procesu granulacji niskociśnieniowej przetwarzany materiał – odpad A tzw. szlam, ukazany na **Fig. 2 a**), zostaje zaglomerowany. Wraz z zagęszczeniem przetwarzanego odpadu i przekształceniem go do postaci granul, następuje zagęszczenie i zmniejszenie jego objętości o około 25%. W wyniku działania siły wywieranej na przeciskany materiał przez otwory w dnie walca granulatora bębnowego, następuje także zmniejszenie wilgoci do poziomu od 15% do 25%. Wilgoć zostaje wyciśnięta z materiału i oddzielnie uzyskujemy strumień tworzywa oddzielnie strumień odciekającej wilgoci. W wyniku granulacji niskociśnieniowej otrzymujemy aglomerat o takich samych lub podobnych kształtach i wymiarach.

Uzyskany w procesie granulacji niskociśnieniowej aglomerat, ukazano na **Fig. 2 b**).

Kolejny etap wytwarzania kompozytu polimerowego polega na suszeniu aglomeratu na powietrzu z ograniczeniem niekorzystnych warunków atmosferycznych lub z zastosowaniem suszarki komorowej, korzystnie z obiegiem zamkniętym, korzystnie z udziałem sit molekularnych, wyposażonej w miernik wilgotności obiegającego aglomerat powietrza. Suszenie prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 105°C, do osiągnięcia temperatury punktu rosy Td powietrza wypływającego spod aglomeratu około -40°C. Po wysuszeniu takim sposobem, zawartość wilgoci w aglomeracie nie przekracza 1%.

W kolejnym etapie zaglomerowany i wysuszony odpad A w postaci aglomeratu, polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PE-g-MA) w ilości od 0% mas. do 5% mas., korzystnie 2,5% mas. oraz odpad B tzw. zlepy w ilości 25% mas., rozdrobiony uprzednio z zastosowaniem młyna nożowego, wprowadza się (korzystnie z zastosowaniem dozowników grawimetrycznych) do głównego leja dwuślimakowej wylączarki ze współbieżnymi ślimakami, których stosunek długości do średnicy L/D wynosi nie mniej niż 44, i prowadzi się proces wylączania reaktywnego.

Proces wylączania reaktywnego tworzywa z biomasą i innymi zanieczyszczeniami zawartymi w odpadach prowadzi się w temperaturze od 155°C do 180°C.

Pozostałe parametry procesu wylączania są następujące: strefa zasilania: 110°C, strefa uplastyczniania: 180°C, strefa dozowania: 170°C, obroty ślimaków wylączarki od 350 obr/min do 499 obr/min, ciśnienie przed głowicą od 50 bar do 100 bar, wydajność procesu: od 10 kg/h do 50 kg/h.

Na końcu układu plastyfikującego stosuje się głowicę wstęgową z trzema otworami, korzystnie o przekroju kołowym o średnicy 3 mm każdy.

Wylęczone tworzywo w postaci nitki lub wstęgi chłodzi się w kąpeli wodnej o temp. od 10°C do 25°C, na odcinku 2 m. Schłodzoną do temp. od 40°C do 50°C nitkę lub wstęgę wylęczonej kompozycji polimerowej, granuluje się następnie za pomocą granulatora mechanicznego jednonożowego.

Uzyskany w procesie wylączania granulaty kompozytu polimerowego formuje się do postaci znormalizowanych próbek badawczych w postaci wiosełek z zastosowaniem wtryskarki ślimakowej, korzystnie wyposażonej w formę kieszeniową i w cyfrowy system kontroli parametrów procesu wtrysku.

Parametry procesu wtryskiwania: temperatura stopu tworzywa 180°C ± 2°C, temperatura formy 30°C ± 1°C, prędkość wtryskiwania: 190 mm/s, czas cyklu: 60 s, ciśnienie wtryskiwania 500 bar, ciśnienie docisku 350 bar.

Przykład 1

Według opisanego powyżej sposobu wytwarzania kompozytu polimerowego z odpadów linii do recyklingu folii rolniczych uzyskano kompozyt, do wytworzenia którego zastosowano 100% mas. odpadów foliowych, w tym 75% mas. odpadu A i 25% mas. odpadu B. Kompozycję wykonano bez dodatku kopolimeru polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA. Uzyskany kompozyt charakteryzował się następującymi parametrami mechanicznymi:

- wytrzymałość na rozciąganie: 6,79 MPa
- moduł sprężystości : 493,33 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 124,66%

Przykład 2

Według opisanego powyżej sposobu wytwarzania kompozytu polimerowego z odpadów linii do recyklingu folii rolniczych uzyskano kompozyt, do wytworzenia którego zastosowano 99% mas. odpadów foliowych, w tym 75% mas. odpadu A i 25% mas. odpadu B oraz 1% mas. kopolimeru polietylenu

szczepionego bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA. Uzyskany kompozyt charakteryzował się następującymi parametrami mechanicznymi:

- wytrzymałość na rozciąganie: 16,67 MPa
- moduł sprężystości: 760,30 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 55,08%

Przykład 3

Według opisanego powyżej sposobu wytwarzania kompozytu polimerowego z odpadów linii do recyklingu folii rolniczych uzyskano kompozyt, do wytworzenia którego zastosowano 97,5% mas. odpadów foliowych, w tym 75% mas. odpadu A i 25% mas. odpadu B oraz 2,5% mas. kopolimeru polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA. Uzyskany kompozyt charakteryzował się następującymi parametrami mechanicznymi:

- wytrzymałość na rozciąganie: 18,09 MPa
- moduł sprężystości: 814,51 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 52,89%

Przykład 4

Według opisanego powyżej sposobu wytwarzania kompozytu polimerowego z odpadów linii do recyklingu folii rolniczych uzyskano kompozyt, do wytworzenia którego zastosowano 95% mas. odpadów foliowych, w tym 75% mas. odpadu A i 25% mas. odpadu B oraz 5% mas. kopolimeru polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA. Uzyskany kompozyt charakteryzował się następującymi parametrami mechanicznymi:

- wytrzymałość na rozciąganie: 18,17 MPa
- moduł sprężystości: 841,70 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu: 42,11%

W wyniku opisanych powyżej odmian sposobu według wynalazku, otrzymuje się kompozyt polimerowy składający się z odpadów foliowych pochodzących z linii do recyklingu folii rolniczych w ilości od 100% mas. do 95% mas., na które składają się przetworzone w odpowiedni sposób odpady A tzw. szlam w ilości 75% mas. i odpady B tzw. zlepy w ilości 25% mas. mogący zawierać kopolimer polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA w ilości od 0% mas. do 5% mas. Kompozyt ten, charakteryzuje się następującymi parametrami mechanicznymi:

- wytrzymałość na rozciąganie – od 13,43 MPa do 18,17 MPa
- moduł sprężystości – od 697,10 MPa do 841,70 MPa
- odkształcenie przy rozciąganiu – od 42,11% do 55,08%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt polimerowy z odpadów linii do recyklingu folii z odpadów komunalnych i rolniczych, **znamienny tym**, że zawiera od 100% mas. do 95% mas. odpadów foliowych pochodzących z linii do recyklingu folii rolniczych, na które składają się przetworzone w odpowiedni sposób odpady A tak zwany „szlam” w ilości 75% mas., które stanowi polietylen w postaci płatków foliowych w ilości 30% mas., woda w ilości 25% mas. oraz zanieczyszczenia mineralne i organiczne w ilości 45% mas., stanowiące pozostałości biomasy, ziemi, piasku i innych cząstek pochodzenia organicznego i mineralnego, i odpady B tak zwane „zlepy” w ilości 25% mas., które stanowi polietylen w postaci wytłoczyn, rozdrobniony przy użyciu młyna nożowego, i ewentualnie zawiera kopolimer polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA, w ilości do 5% masowych.
2. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimer polietylenu szczepiony bezwodnikiem maleinowym PE-g-MA występuje w ilości 2,5% masowego.
3. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wytworzeniu ma postać nitki, wstęgi lub granulatu.

Rysunki

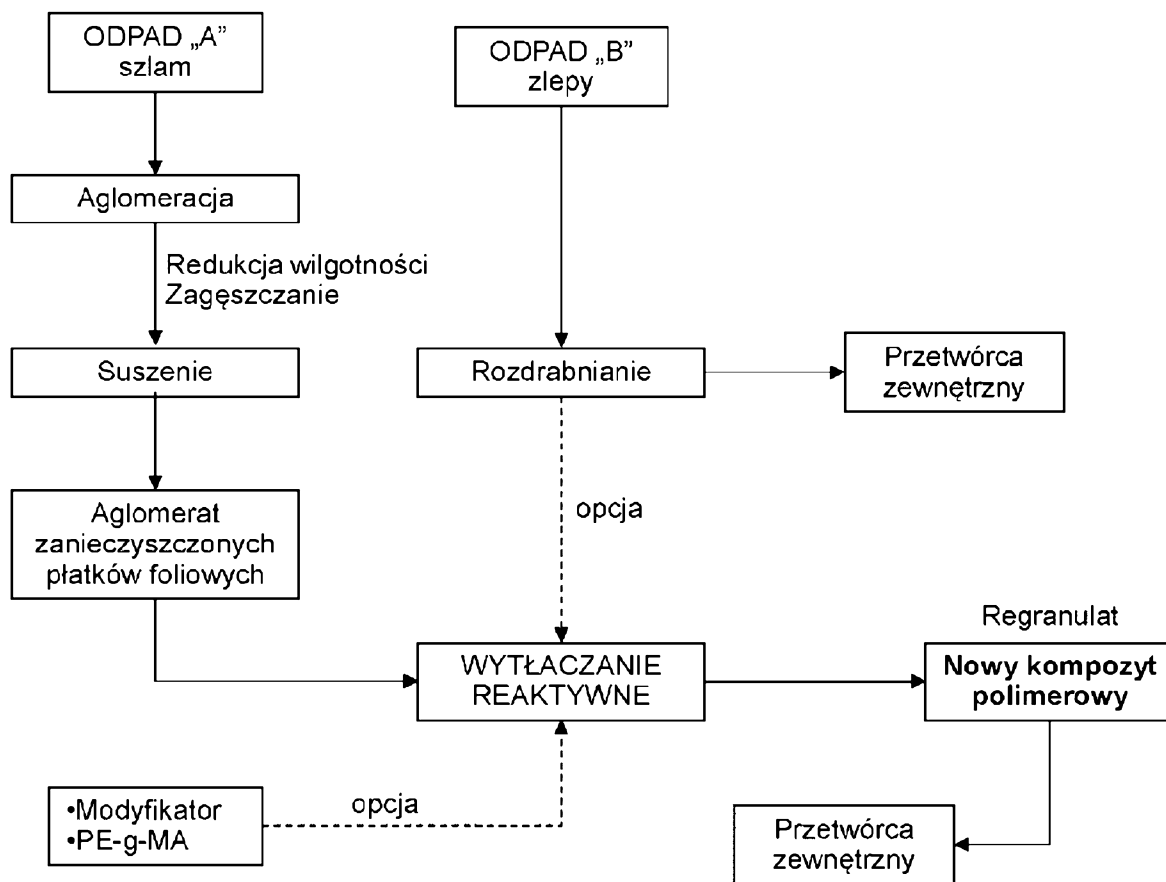
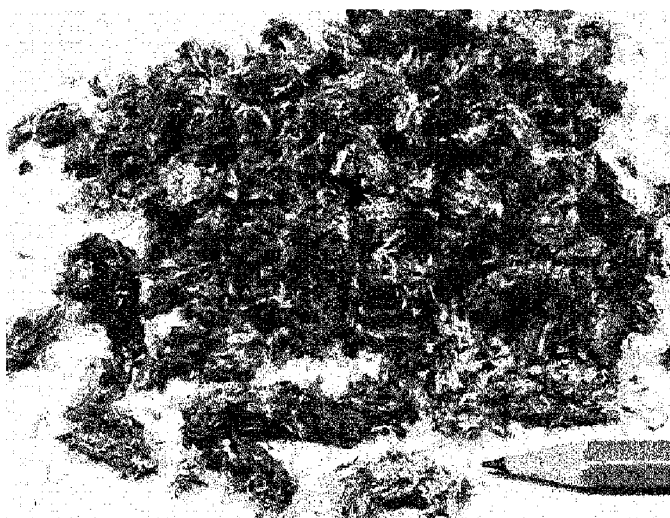


Fig. 1

a)



b)

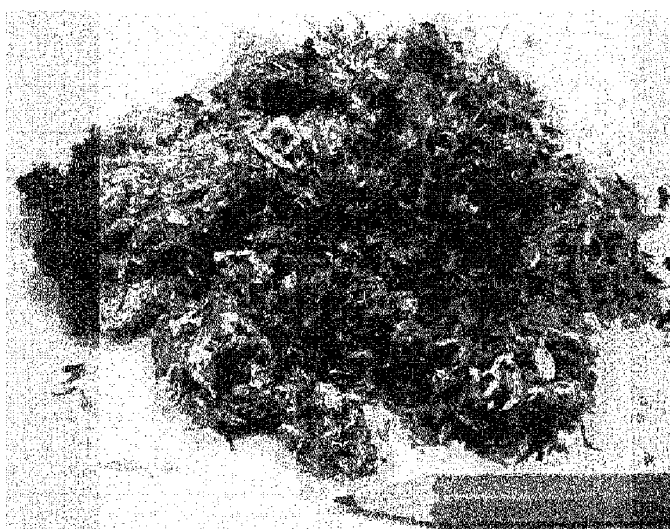
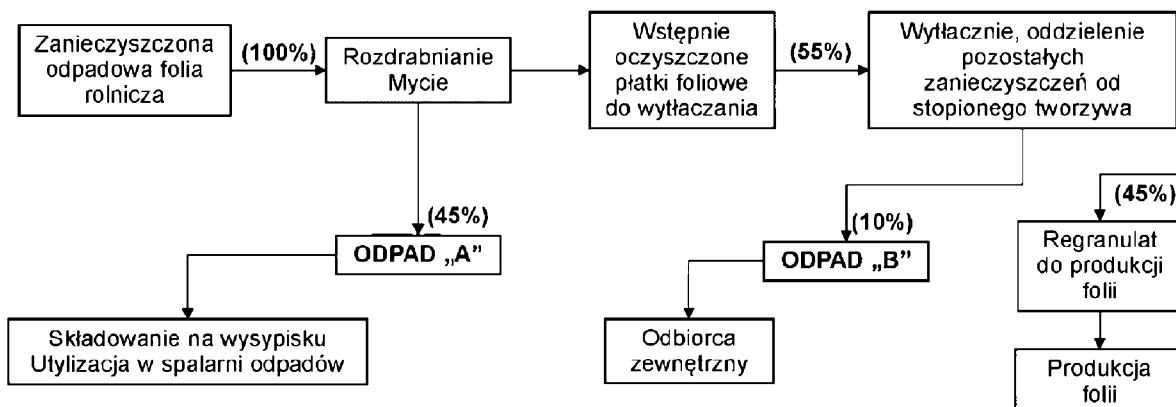


Fig. 2



Rys. 1 stan techniki