

(19)



(10)

AT 515557 B1 2015-10-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 422/2014
(22) Anmeldetag: 28.05.2014
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2015

(51) Int. Cl.: B03B 9/06 (2006.01)
B03B 7/00 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 9749494 A1
WO 0009770 A1
WO 0009771 A1
WO 2010052016 A2

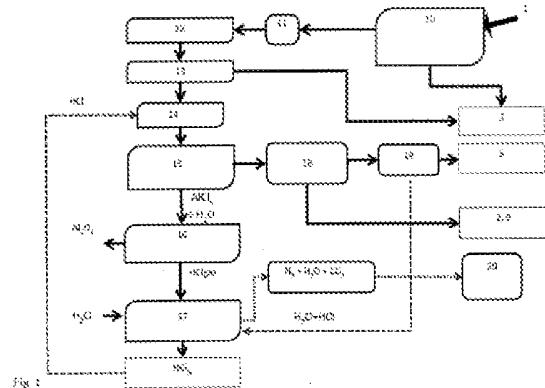
(73) Patentinhaber:
ANDRITZ AG
8045 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:
Gabl Helmuth Dipl.Ing. Dr.
8046 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Tschinder Thomas Dr.
8045 Graz (AT)

(54) Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterial

(57) Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Aufbereitung von metallisierten Verpackungsmaterialien, insbesondere von Getränkekartons. Ernungsgemäß werden dabei zuerst die Faserstoffe von den Kunststoff- und Aluminiumresten entfernt bzw. getrennt. Danach wird in einem weiteren Schritt das Aluminium mit Hilfe von Säure aufgelöst und vom Kunststoff getrennt. Die metallhaltige Lösung der Säure wird dann einer pyrohydrolytischen Behandlung unterzogen und so die Säure rückgewonnen. Das Aluminium kann als wertvolles Aluminiumoxid rückgewonnen werden.



Beschreibung

VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON VERPACKUNGSMATERIAL

[0001] Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Aufbereitung von metallisierten Verpackungsmaterialien, insbesondere von Getränkekartons, wie Tetra Pak oder ELOPAK.

[0002] Getränkekartons bestehen trotz ihres Namens nicht nur aus Karton, sondern aus mehreren, eng miteinander verbundener Schichten aus Karton und Kunststoff und- für länger haltbare Produkte wie Saft und Milch - auch aus Aluminium. Die Aluminiumfolie schützt das Produkt vor Sauerstoff und Licht. Bereits im Jahr 2006 betrug der Zellstoffanteil in Getränkekartons nur 60-76 Prozent, der Kunststoffanteil 13 - 34 Prozent und der Aluminiumanteil 0-6 Prozent. Bei der Kunststoffschicht handelt es sich meist um Polyethylen.

[0003] Tetra Pak ist eine Marke von Getränkekartons, die seit den 1950er Jahren vom gleichnamigen aus Schweden stammenden Unternehmen vertrieben werden und weltweite Verbreitung insbesondere als Verpackung für Milch gefunden haben. Der Markenname fand als Synonym für Getränkekartons im Allgemeinen Eingang in den deutschen Sprachgebrauch.

[0004] Von den zum Recycling gelieferten Getränkekartons wird derzeit hauptsächlich der Zellstoffanteil, also die Fasern, recycelt. Die Fasern werden bei der Papier-, Karton- und Pappenherstellung wiederverwendet. Der mittlerweile erhebliche Kunststoffanteil wird in der Regel energetisch verwertet, also verbrannt, und der Aluminiumanteil als Bauxitersatz in der Zementindustrie mitverbrannt. Oft werden die Kunststoff- und Aluminiumanteile auch nur zu Ballen verpresst und deponiert. Diese Rückstände dienen damit nur als Primärbrennstoffersatz oder landen auf der Deponie.

[0005] Mit Hilfe von speziellen Formprozessen werden aus zerkleinerten Getränkekartons einfache Gegenstände (Obstkisten, etc.) ohne spezielle Qualitätsanforderungen hergestellt. Dafür werden die enthaltenen Kunststoffe als Verbundmaterial angeschmolzen, die Restfasern, das Aluminium sowie Reststoffe werden mitverarbeitet.

[0006] Es gibt auch Recyclingkonzepte, bei denen der Kunststoffanteil verölt und das Aluminium in Flockenform zurückgewonnen wird.

[0007] Bei einem anderen Verfahren werden die Rejekte, also die Kunststoff- und Aluminiumfolien, in einem Gasreaktor bei Temperaturen oberhalb 400°C einer Pyrolyse unterworfen. Dabei beginnt das Polyethylen ab 400°C zu vergasen (Pyrolysegas), wobei das Aluminium bei dieser Temperatur in fester Form erhalten bleibt. Das Aluminium fällt dabei aber als Agglomerat an, das mit nicht vergasten Störstoffen (meist Kohlenstoffverbindungen aber auch andere Metalle) verunreinigt ist. Das brennbare Pyrolysegas liefert anschließend bei seiner Verbrennung elektrische und Wärmeenergie. Ein Verfahren, bei dem die Kunststofffraktion in einer Wirbelschicht vergast wird, ist beispielsweise in der WO 00/09771 A1 oder in der WO 00/09770 A1 beschrieben.

[0008] Die WO 97/49494 A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem metallisiertes Verpackungsmaterial mit Hilfe eines Refiners zerkleinert wird und die Faserstoffe über eine Auflösetrommel rückgewonnen werden.

[0009] Bei einem weiteren Recyclingverfahren werden die Rejekte mit einem über 1100°C heißen Plasmastrahl behandelt. Das Aluminium der Rejekte verlässt zwar in verwertbarer Barrenform den Prozess, jedoch ist dieses Verfahren sehr energieaufwendig. Eine Rückgewinnung der Einzelkomponenten von Getränkekartons als echte Wertstoffe, also ohne eine Verbrennung des Kunststoffanteils, wurde zwar verschiedentlich angedacht und in Pilotanlagen getestet, jedoch noch nirgendwo industriell angewandt.

[0010] So beschreibt die WO 2010/052016A2 ein Verfahren, bei dem die zerkleinerten Kunststoffabfälle mit Hilfe der Schwimm- Sink-Trenntechnik getrennt werden. Dabei wird auch eine selektive Lösemittelbehandlung angewendet, durch die einzelne Kunststoffkomponenten aufge-

löst werden und somit von der Metall- oder weiteren Kunststoffkomponente abgetrennt werden. Mit diesem Verfahren können unterschiedliche Kunststofflagen singulär zurückgewonnen werden. Der Faserstoff fällt ebenso wie die Aluminiumschicht als eigene Fraktion an.

[0011] Der Erfindung liegt ebenfalls die Aufgabe zugrunde, ein elegantes Verfahren bereitzustellen, durch das alle drei Basisfraktionen (Fasern, Kunststoff und Aluminium) zurückgewonnen werden können.

[0012] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Patentanspruch 1.

[0013] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden zuerst die Faserstoffe abgelöst und die dabei gebildete Faserstoffsuspension von den verbliebenen Kunststoff- und Aluminiumresten entfernt bzw. getrennt.

[0014] Danach wird in einem weiteren Schritt das Aluminium mit Hilfe von Säure aufgelöst, sodass im Wesentlichen nur der Kunststoffanteil als Feststoff übrig bleibt. Die metallhaltige Lösung der Säure wird dann einer pyrohydrolytischen Behandlung, vorzugsweise in einem Sprühröstreaktor, unterzogen. Dabei wird die Säure durch Sprührösten der metallhaltigen Lösung und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase in einer wässrigen Absorptionslösung rückgewonnen. Die während der Pyrohydrolyse entstehenden Metalloxide, also das Aluminiumoxid, werden am Boden des Sprührösters abgezogen.

[0015] Der Aufbau einer derartigen Anlage zur Säurerückgewinnung wird beispielsweise in der AT395312B und in der EP0775760A1 beschrieben.

[0016] Durch entsprechende Einstellung der Prozessparameter während der pyrohydrolytischen Behandlung kann auf die Aluminiumoxidqualität Einfluss genommen werden, so kann beispielsweise die Bildung von kubischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder die Bildung von rhomboedrische (trigonale) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ begünstigt werden.

[0017] Die rückgewonnene Säure kann dann wieder für die Auflösung des Aluminiums verwendet werden.

[0018] Vorzugsweise wird als Säure Salzsäure (HCl) verwendet, da sich damit das Aluminium besonders gut auflösen lässt, ohne dass das Polyethylen angegriffen wird.

[0019] Es ist vorteilhaft, wenn vor der Säurezugabe noch an den Kunststoffen bzw. am Aluminium anhaftende Fasern in hochdynamischen Maschinen, wie z.B. in einer Friktionsmaschine oder in einem Friktionstrockner, separiert werden. Dadurch wird gewährleistet, dass der Faseranteil vor dem Zusetzen der Säure sehr gering ist, zum Beispiel weniger als 1%.

[0020] Es ist sinnvoll, dass die Kunststoffe nach Abtrennung der metallhaltigen Lösung einer weiteren Reinigungsstufe zugeführt werden, in der verbleibende Restfasern und Säurereste von den Kunststoffen entfernt werden. Das für die Wäsche verwendete Waschwasser kann der Absorptionskolonne zur Säurerückgewinnung zugeführt werden.

[0021] Vorzugsweise wird das Kunststoff-Aluminiumgemisch vor der Säurebehandlung zerkleinert, damit sich die Angriffsfläche für die Säure vergrößert und das Aluminium dadurch schneller aufgelöst werden kann.

[0022] Damit eine hochwertige aluminiumhaltige Lösung erhalten werden kann, ist es sinnvoll, wenn andere Metalle, wie Eisen oder auch Nichteisenmetalle (Kupfer etc.) zuvor detektiert und aus dem Produktstrom entfernt werden, zum Beispiel mit Magneten, Eddy Current Technologie bzw. mit NIR, XRF, Induktion gekoppelt mit Ausblassystemen etc.

[0023] Im Folgenden wird in Fig. 1 die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels beschrieben.

[0024] Die gegebenenfalls zerkleinerten Getränkekartons 1 werden gemeinsam mit Wasser einer Faserstoffrückgewinnung 10 zugeführt. Die Faserstoffrückgewinnung 10 kann dabei eine Auflösetrommel (FFD), einen Hochkonsistenzpulper (HC) oder um einen Niederkonsistenzpulper (LC) beinhalten. Derartige Anlagen zur Faserstoffrückgewinnung 10 aus Getränkekartons 1

sind bekannt und werden daher hier nicht genauer beschrieben. Die rückgewonnenen Fasern 2 können dann, nach einer fallweise notwendigen Stoffnachreinigung von Alu Flakes, wieder für die Papier- oder Kartonherstellung verwendet werden.

[0025] Die weitgehend von Fasern befreiten Kunststoffe und Aluminiumfolienteile werden in einem Schredder 11 zerkleinert, beispielsweise auf ein Größe von 50 x 50 mm, oder aber auf 15 x 15 mm oder auf 80 x 80 mm.

[0026] Danach werden Eisenteile durch einen Metallabscheider 12, beispielsweise einem Überbandmagnet, aus dem Produktstrom entfernt, bzw. in einem Folgegerät auch die Nichteisenmetalle.

[0027] In einem weiteren Prozessschritt 13 werden die noch am Kunststoff und am Aluminium anhaftenden Fasern 2 mit Hilfe von Friktionsmaschinen bzw. Friktionstrocknern separiert. Dieser Faseranteil kann bis zu 25% bezogen auf den Gesamtrejectanteil betragen. Die rückgewonnenen Fasern 2 können dann mit den aus der Faserstoffrückgewinnung 10 gewonnene Fasern zusammengeführt werden.

[0028] In der Auflösestufe 14 geht durch die Zugabe von hochprozentiger (> 18%ig) Salzsäure (HCl), vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und unter kontinuierlichen Rühren die Aluminiumschicht in Lösung. Es entsteht eine AlCl_3 Lösung, die im nachfolgenden Filtrationsschritt 15 vom noch festen Kunststoffanteil, z.B. dem Polyethylen, getrennt wird.

[0029] Die fast feststofffreie Metalllösung wird im Anschluss direkt dem Sprühröstreaktor 16 zugeführt.

[0030] Zur Rückgewinnung der Salzsäure wird dabei die wässrige AlCl_3 -Lösung mit Hilfe von Düsen in feinen Tropfen in den beheizten Sprühröstreaktor 16 gesprührt. Durch die Wärmentwicklung verdampft zuerst die Flüssigkeit (Verdampfungsphase) und anschließend beginnen sich die Metallverbindungen zu zersetzen (Oxidationsphase). Die Tropfen fallen im freien Fall zum Reaktorunterteil und werden innerhalb weniger Sekunden geröstet, d.h. pyrolytisch in ein Metalloxid und einen Säureanteil getrennt. Die Säureanteile werden am Reaktorkopf und das Aluminiumoxid (Al_2O_3) über eine Öffnung im Reaktorboden entfernt. Die gasförmigen Säureanteile (HCl_{gas}) werden anschließend in einer Absorptionskolonne 17 absorbiert bzw. kondensiert.

[0031] Die rückgewonnene Salzsäure (HCl_{lg}) kann dann wieder der Auflösestufe 14 zugeführt werden.

[0032] Die Feststoffanteile werden beim Filtrationsschritt 15 als Gemisch von Restfasern und Kunststoff mit anhaftender Restsäure ausgetragen und einer weiteren Reinigungsstufe 18 (z.B. einer Friktionsstufe mit mechanischen Trockner) zugeführt, dabei werden Fasern 2 und Reststoffe 9 vom Kunststoff 3 abgetrennt.

[0033] Die Kunststoffe 3 fallen nach einer Nachwäsche 19 rein und pH neutral als Verkaufsstoff an. Das säurehaltige Waschwasser kann für die Absorption der gasförmigen Säurebestandteile in 17 verwendet werden.

[0034] Die Abgase aus dem Säurerückgewinnungsprozess 16, 17 werden in einer Gasreinigung 20 gereinigt, z.B. mit Hilfe einer katalytischen Nachreinigung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Verpackungsmaterialien, die Faserstoffe, Kunststoffe und Aluminium enthalten, wie beispielsweise Getränkekartons, wobei die Faserstoffe zur Bildung einer Faserstoffsuspension abgelöst werden und danach die Faserstoffsuspension von den Kunststoffen und vom Aluminium abgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aluminium in einer Säure zur Bildung einer metallhaltigen Lösung der Säure aufgelöst wird, dass die metallhaltige Lösung der Säure von den Kunststoffen abgetrennt wird und dass die metallhaltige Lösung pyrohydrolytisch behandelt wird mit anschließender Absorption bzw. Kondensation der dabei gebildeten gasförmigen Produkte zur Rückgewinnung der Säure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Säure Salzsäure verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die pyrohydrolytische Behandlung in einem Sprühröstreaktor (16) durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die im Schritt der pyrohydrolytischen Behandlung rückgewonnene Säure wieder zur Auflösung des Aluminiums verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Schritt der pyrohydrolytischen Behandlung Aluminiumoxid gebildet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor dem Auflösen des Aluminiums in der Säure noch an den Kunststoffen bzw. am Aluminium anhaftende Fasern in hochdynamischen Maschinen (13), wie Frictionsmaschinen oder Frictionstrocknern, separiert werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kunststoffe nach Abtrennung der metallhaltigen Lösung einer weiteren Reinigungsstufe (18) zugeführt werden, in der verbleibende Restfasern und Säurereste von den Kunststoffen entfernt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kunststoffe gewaschen werden und dass das säurehaltige Waschwasser für die Absorption der gebildeten gasförmigen Produkte verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kunststoffe und das Aluminium vor dem Auflösen des Aluminiums in der Säure zerkleinert werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Eisen oder Kupfer vor dem Auflösen des Aluminiums in der Säure mit Hilfe eines Detektionssystems erfasst und mit einem Abscheidensystem entfernt werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

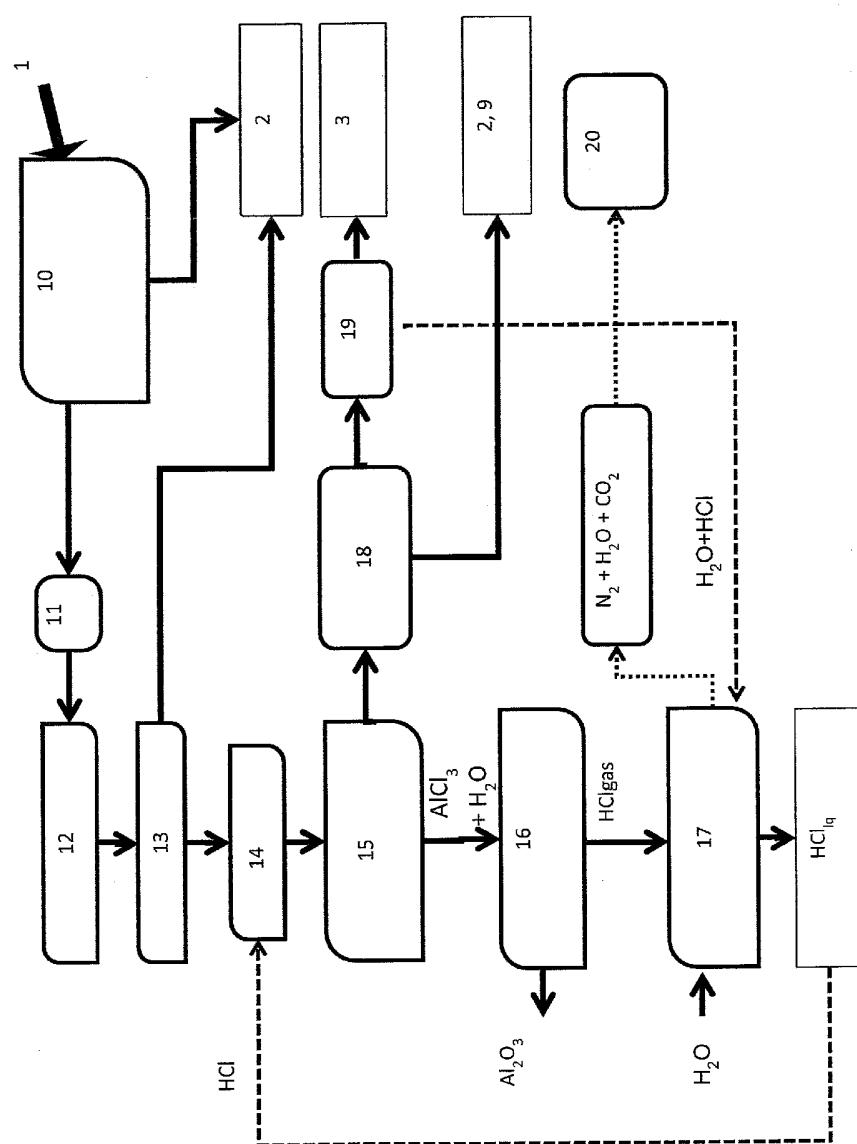


Fig. 1