



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00182

(22) Data de depozit: 27.02.2013

(41) Data publicării cererii:  
30.10.2013 BOPI nr. 10/2013

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA,  
STR.UZINEI NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,  
RO

(72) Inventatori:  
• DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,  
BL.A 41/I, SC.B, ET.1, AP.3,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• ȘTEFĂNESCU IOAN,  
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• ARMEANU ION ADRIAN,  
STR. HENRI COANDĂ NR. 27, BL. S4,  
SC. A, AP. 10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) METODĂ DE RECICLARE A DEȘEURILOR DIN STICLĂ  
SECURIZATĂ

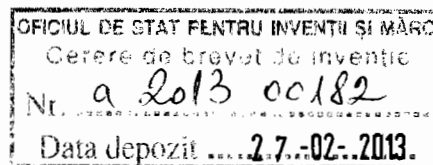
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de reciclare a deșeurilor din sticlă securizată. Metoda conform invenției constă din aceea că deșeurile sunt trecute pe un tambur cu role, rezultând sticlă mărunțită și folie de polivinil butiral, după care materialul mărunțit este separat prin vibrație pe un grătar cu ochiuri având dimensiuni de 5...6 cm, din care se recuperează sticla, iar folia este în continuare fragmentată și supusă separării prin flotație în mediu apos, din care se elimină o fracție conținând impuritățile, și se recuperează o fracție conținând polivinil butiral impurificat, care este supusă separării

prin flotație în mediu de soluție apoasă de sulfat feros sau sulfat de sodiu, din care se recuperează plastic ce este spălat cu apă, după care urmează un tratament chimic de purificare suprafețe la o temperatură de 50...60°C, timp de 6...12 min; în final, rezultă polivinil butiral cu puritate de 99%, care se reutilizează în procesul de laminare a sticlei.

Revendicări: 2  
Figuri: 3



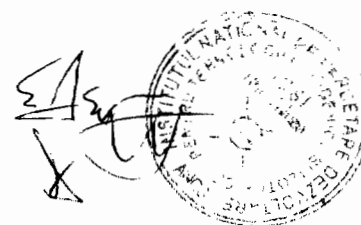


### **Metodă de reciclare a deșeurilor din sticlă securizată**

Acesta invenție descrie metoda de reciclare a deșeurilor din sticla securizata, care este aplicabila in industria sticlei , la fabricarea sticlei laminatę, utilizata in particular in industria automobilelor si in constructii.

Polivinil butiralul (PVB) este un important polimer utilizat pe scară largă în obținerea sticlei securizate (laminatę) deoarece prezintă un nivel foarte ridicat de adeziune la sticla, rezistenta si flexibilitate ridicata, claritate optica excelenta, stabilitate ridicata ( in special impotriva razelor ultraviolete), stabilitate termica ridicata[1-6]. Principala utilizare a PVB este în fabricarea sticlei securizate prin laminare, cu utilizari în special în industria auto , constructii, arhitectură si alte domenii. Din întreaga productie la nivel mondial 65% din cantitate de PVB este utilizata în aplicații auto [1]. Concomitent cu creșterea costurilor materiale și a cerințelor pentru controlul poluării din ce în ce mai accentuate, reciclarea deșeurilor devine o solutie tot mai eficienta si viabila[1,2]. PVB este folosit pe scară largă în procesul de laminare a sticlei pentru securizarea ei, dar dupa ce acesta ajunge deseu , acesta nu este reciclata decat in proportie foarte mica, atat în Europa cat si pe plan mondial. Surse uriase de deseuri din sticla securizata provin in primul rand de la automobile după ce acestea sunt scoase din uz [1,2]

Conform datelor din literatura (OCIA, 2007), producția auto in lume este estimata în jur de 60 milioane de masini pe an, ceea ce presupune ca aproximativ acelasi numar sunt scoase din uz. Presupunând că un parbriz contine aprox. 1 kg de foaie de PVB, suma totală este între 60-70 milioane kg de foi de PVB pe an. În plus, la acesta cantitate se poate adauga aproximativ 5% deseuri rezultate la fabricarea foliilor de PVB si deasemenea <10% deseuri sub forma de resturi de garnituri de la fabricarea parbrizelor auto. Directiva 2000/53/EC (transpusa HG2406/2004) stipuleaza ca din 2015 se preconizeaza reutilizarea si valorificarea a minim 95% din masa medie pe vehicul si an , pentru vehiculele scoase din uz, datele statistice aratand ca anual numai in Europa sunt generate peste 270 mii tone de deseuri din sticla provenite de la autoturisme, in special de la parbrizele acestora. Acesta reprezintă un total de aproximativ 20 de milioane de kg de deșeuri de PVB anual numai din industria de automobile. Cantitatea totala la nivel mondial PVB sub forma de folie pentru



industria auto este estimata în jurul valorii de 120 milioane kg pe an, fara a considera cantitatea utilizata in industria constructiilor sau alte domenii [Tupy, Zvoníček, si al., 2008].

Spre deosebire de reciclarea sticlei in general, reciclarea sticlei securizate( in particular parbrize auto) ridica dificultati din cauza modului lamelar de constructie (Figura 1 a si b) , ca structura sandwich ,formata din doua sau mai multe straturi de sticla , unite la cald sub presiune , dupa ce s-a intercalat intre ele una sau mai multe folii de polivinil butiral. Separarea acestui strat de plastic , cu rol de protectie in cazul unor spargerii accidentale , este complicata si presupune separarea sticlei de folia de polivinil butiral.

In contrast cu caracteristicile tehnice mentionate mai sus , fabricarea polivinil butiralului (PVB) este costisitoare , pretul variind de la 90-240 €/ kg, deoarece procesul de productie a PVB nu este simplu. În primul rând, este necesar să se producă poli (vinil acetat) (PVAc) prin polimerizarea acetatului de vinil,consecutiv cu hidroliza acidă sau bazica a poli (alcoolului vinilic rezultat) (PVAI), care furnizeaza apoi poli (vinil butiral), prin acetalizare cu butiraldehida in mediu acid.

Din aceste motive reciclarea deseurilor din sticla laminata poate constitui o solutie viabila de obtinere a acestui produs la un grad ridicat de puritate care sa poata fi reutilizat in procesul de laminare. Distrugerea lui prin ardere sau incinerare pentru recuperarea numai a sticlei din deseuri nu este economica si cauzeaza un enorm impact asupra mediului , generand poluarea aerului.

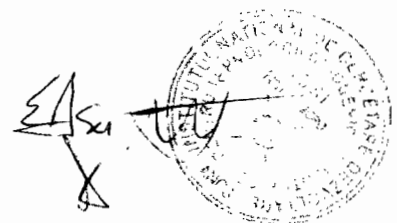
In timp au existat diferite incercari nereusite de a recupera PVB din deseuri de sticla securizate, deoarece s-a obtinut un PVB de calitate inferioara, continand inca fractiuni ridicate de cauciuc si sticla, cu reutilizari posibile in izolare acustica sau obtinerea de diverse amestecuri de asfalt , nu inasa pentru reutilizare in industria sticlei.

In prezent exista cateva brevete care descriu reciclarea polivinil butiralului [DE 19811199, DE 19509244, DE 10301738].

Brevetul DE 19811199 descrie o metoda de recuperare a polivinil butiralului, in care acesta este purificat in autoclava la temperatura ridicata , in mediu inert, PVB este topit si apoi separat de impuritati.

In Brevetul DE 19509244 deținut de Sow Buna Leuna Olefinverb GmbH, este prezentata o metodă pentru recuperarea polivinil butiralului din sticlă laminată prin topire, impuritatile reziduale fiind eliminate prin separare.

Intr-un alt brevet DE 10301738 deținut de Vigor GmbH Video Comp Recyclin se descrie o metodă pentru recuperarea polivinil butiralului, in acest caz se utilizeaza un catalizator pe langa o purificare la temperatura ridicata

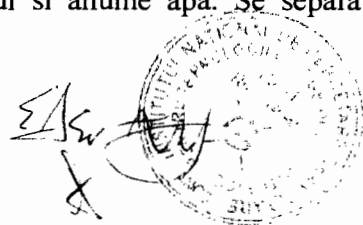


Metodele descrise in brevetele mentionate au dezavantajul principal ca nu conduc la obtinerea unui PVB recuperat de puritate destul de ridicata pentru a putea fi refolosit in industria sticlei sau in constructii si deasemenea separarea si recuperarea se realizeaza cu costuri ridicate rezultate din consum de energie in principal.

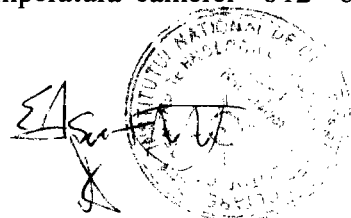
Metoda prezentata in aceasta descriere inlatura in totalitate aceste dezavantaje si are avantajul obtinerii unui produs de puritate ridicata, cu eficienta mare si se bazeaza in principal pe diferenta care exista intre proprietatile fizice si chimice ale celor doua materiale (sticla si polivinil butiralul) care fac posibil aplicarea procesului de flotatie concomitent cu curatarea chimica a suprafetei PVB-lui.

Metoda care face obiectul prezentei inventii este descrisa in corelatie cu figurile 1,2 si 3. Figura 1(a) prezinta o imagine a unui deseu din sticla securizata, iar in Figura 1(b) se prezinta schematic asezarea stratului de polivinil butiral intre doua straturi de sticla, aceste straturi putand fi multiplicata in functie de domeniul de utilizare al sticlei securizate prin laminare. Metoda de reciclare a deseurilor din sticla securizata, cu recuperarea ambelor componente (sticla si polivinil butiral) este reprezentata schematic in Figura 2. Metoda se bazeaza pe utilizarea procesului de flotatie combinat cu unul de tratare chimica a suprafetei PVB-lui. Metoda prevede utilizarea ca materie prima a deseurilor din sticla securizata provenind in principal din parbrize de la autovehicule scoase din uz, din domeniul constructiilor, sau alte surse.

Cele doua materialele (sticla si PVB) sunt separate prin tehnici care se bazeaza in primul rand pe diferenta dintre proprietatile fizice ale acestora, in special fragilitatea si densitatea lor. Deseul din sticla securizata este procesat in ansamblul (2) format dintr-un tambur cu role care la trecerea deseului printre role sfarama (zdrobeste) sticla iar materialul plastic flexibil ramane sub forma de folie. In continuare materialul zdrobit este colectat pe o banda transportoare care il trece intr-un sistem de separare format dintr-un gratar cu ochiuri de dimensiuni de pana la 5-6 centimetri care separa prin vibratie bucatile de sticla de folia de plastic. Sticla recuperata este colectata in unitatea (4) si apoi trimisa spre reutilizare (5). Materialul plastic flexibil (PVB impurificat) este introdus pe linia de separare prin flotatie, care consta din urmatoarele etape: Fragmentarea la dimensiuni mai mici a foliei de PVB impurificata (3) printr-o operatie de taiere si separarea acestui material de resturile de sticla ce rezulta din aceasta operatie prin sitare pe gratar cu ochiuri la dimensiuni mai mici decat dimensiunea PVB-ului rezultat prin taiere si suflarea lui de pe gratar cu un curent de aer sub presiune in unitatea (6) pentru separarea prin flotatie de restul impuritatilor continute. In acest sens materialul este trecut in baia de flotatie (7) care contine un lichid cu densitatea mai mica decat a PVB-lui si anume apa. Se separa si



recupereaza doua fractii care consta din impuritati cu densitate mai mica decat apa formate din resturi de polipropilena, polietilena, cauciuc praf ( 8) si fractia cu densitate mai mare care este formata in principal din PVB impurificat inca cu mici cantitati de cauciuc , sticla, metal(9)Din unitatea de colectare (9) aceasta fractie este trecuta intr-o alta unitate de flotatie (10) care contine o solutie apoasa a unei sari la o concentratie care sa asigure solutiei o densitate mai mare decat a PVB-lui, astfel incat in procesul de flotatie aceasta fractie sa se colecteze din partea superioara a bii de flotatie, in timp ce restul impuritatilor sa se colecteze pe fundul bii. Asa cum rezulta din figura (2) din baia de flotatie (10) se separa si recupereaza din nou doua fractii. Din partea superioara se recupereaza in proportie de peste 99% PVB-ul umed , continand o anume cantitate din solutia apoasa in care s-a realizat flotatie (12) , iar de la baza bii de flotatie se recupereaza si colecteaza in (rezervorul (11) restul impuritatilor formate in principal din resturi de cauciuc, metal, sticla si alte impuritati solide cu densitate mai mare decat a PVB-lui, in care se mai gaseste si o mica cantitate de PVB (sub 0.1%). Din unitatea (12) PVB-ul recuperat trece in baia de spalare cu apa (13) de unde PVB-ul liber de solutia sarii utilizata in unitatea (10) de flotatie se trece in unitatea (15) de curatare a suprafetei deoarece acestamai contine inca particule mici de sticla si adeziv, solutia reziduala apoasa rezultata de la operatia de spalare este colectata in rezervorul (14) si se poate reutiliza pentru etapele de flotatie dupa corectarea densitatii acesteia prin adaugare a unei cantitati suplimentare de sare. PVB-ul recuperat din unitatea de spalare (13) este la puritate care nu este suficienta pentru reutilizarea lui la obtinerea de folii care sa fie reintroduse in procesul de fabricare a sticlei laminata. Pentru obtinerea unui PVB cu o astfel de puritate acesta este in continuare supus unei operatii de curatare care se realizeaza prin intermediul unui tratament chimic cu un acid (acid acetic, acid oxalic, acid citric) sau cu un compus corespunzator, urmat de un tratament cu o baza (hidroxid de sodiu , hidroxid de potasiu) sau un compus corespunzator, in unitatea (15) care face ca legaturile existente intre polivinil butiral (PVB) si particulele de dimensiuni mici din sticla si adeziv sa fie slabite si sa asigure indepartarea acestora de pe suprafata polivinil butiralului. Aceste tratamente curata suprafata PVB-ului si determina obtinerea unui polivinil butiral purificat care are aceiasi structura si caracteristici ca cel obtinut initial prin sinteza directa. Dupa fiecare tratament chimic in mediu acid sau bazic , suprafata PVB este curatata prin spalare cu apa distilata pentru a elimina urmele de acid sau baza ramase pe suprafata PVB rezultat de la fiecare tratament. Tratamentul chimic se realizeaza sub agitare, la o temperatura cuprinsa in intervalul 50-60°C si un timp de actionare a agentului chimic cuprins intre 6-12 minute, asa cum se precizeaza in exemple prezentate. PVB rezultat dupa curatarea chimica a suprafetei este uscat la temperatura camerei 8-12 ore , in



spatiul (16) dupa care se trimite la o unitate de obtinere a foliilor de PVB si in final la reutilizare in procesul de laminare a sticlei. Figura 3 prezinta imagini cu sticla recuperata(a) , polivinil butiral purificat(b) si folie de PVB obtinuta prin foliere din PVB purificat si recuperat din reciclarea deseurilor din sticla securizata.

Se prezinta in continuare exemple de solutii de realizare a metodei descrisa in acest brevet.

### **EXEMPLUL 1.**

*Separare prin flotatie*

Raport solid /lichid = 1/4

Apa  $\eta=1\text{g/cm}^3$

Solutie apoasa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  cu  $\eta=1.114\text{g/cm}^3$

*Tratament chimic*

#### **Etapa I**

***Tratament chimic in mediu acid***

- Temperatura de reacție: 60 ° C
- Reactiv: Solutie acid acetic 50% în apă

Raport: PVB/solutie acid 1/24

Timp de reactie: 10 min

Viteza de rotatie a agitatorului: 300r.p.m.

Spalare cu apa

#### **Etapa II**

***Tratament chimic in mediu alcalin***

- Temperatura de reacție: 50 ° C
- Reactiv: Solutie alcalina de NaOH (18%) în apă

Raport: PVB/solutie acid 1/24

Timp de reactie: 8 minute

Viteza de rotatie a agitatorului: 300r.p.m.

Spalare cu apa

Uscare la temperatura camerei 12 ore

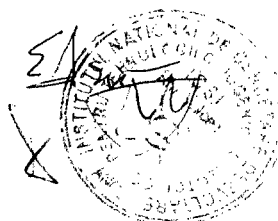
### **EXEMPLUL 2.**

*Separarea prin flotatie*

Raport solid /lichid = 1/4

Apa  $\eta=1\text{g/cm}^3$

Solutie apoasa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  cu  $\eta=1.1279\text{g/cm}^3$



*Tratament chimic*

**Etapa I**

*Tratament chimic in mediu acid*

- Temperatura de reacție: 55 ° C
- Reactiv: Solutie acid acetic 45% în apă

Raport: PVB/solutie acid 1/24

Timp de reactie: 12 min

Viteza de rotatie a agitatorului: 400r.p.m.

Spalare cu apa

**Etapa II**

*Tratament chimic in mediu alcalin*

- Temperatura de reacție: 45 ° C
- Reactiv: Solutie alcalina de NaOH (18%) în apă

Raport: PVB/solutie acid 1/24

Timp de reactie: 10 minute

Viteza de rotatie a agitatorului: 400r.p.m.

Spalare cu apa

Uscare la temperatura camerei 12 ore

**EXEMPLUL 3.**

*Separarea prin flotatie*

Raport solid /lichid = 1/4

Apa  $\eta=1\text{g/cm}^3$

Solutie apoasa de sulfat feros ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) cu  $\eta=1.115\text{g/cm}^3$

*Tratament chimic*

**Etapa I**

*Tratament chimic in mediu acid*

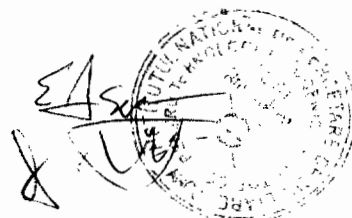
- Temperatura de reacție: 60 ° C
- Reactiv: Solutie acid acetic 50% în apă

Raport: PVB/solutie acid 1/24

Timp de reactie: 10 min

Viteza de rotatie a agitatorului: 400r.p.m.

Spalare cu apa



36

## **Etapa II**

*Tratament chimic in mediu alcalin*

- Temperatura de reacție: 50 ° C
- Reactiv: Solutie alcalina de NaOH (18%) în apă

Raport: PVB/solutie acid 1/24

Timp de reactie: 8 minute

Viteza de rotatie a agitatorului: 400r.p.m.

Spalare cu apa

Uscare la temperatura camerei 12 ore

Puritatea PVB obtinut este  $\geq 99.9\%$



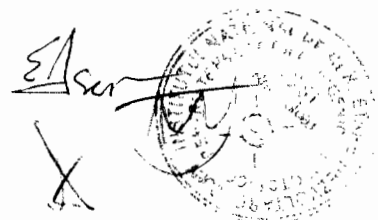


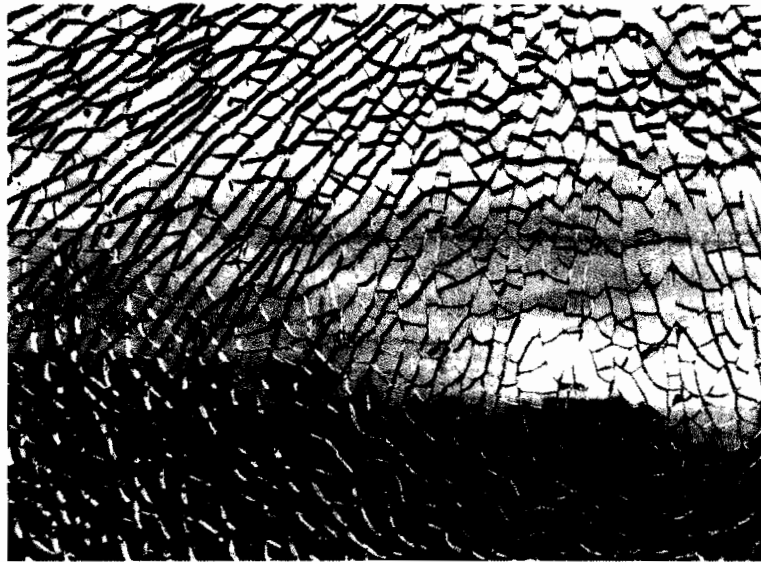
## Revendicări

**1. Metodă de reciclare a deșeurilor din sticlă securizată**, caracterizată prin aceea ca se bazează pe diferența care există între proprietățile fizice și chimice ale celor două materiale, sticla și polivinil butiratul și pe aplicarea proceselor de flotatie și curățarea chimică a suprafeței PVB-ului și prevede utilizarea ca materie primă a deșeurilor din sticla securizată precum parbrize de la autovehicule scoase din uz, din domeniul construcțiilor, sau alte surse care sunt trecute printr-un tambur cu role care zdrobeste sticla iar materialul plastic flexibil rămâne sub formă de folie, și în continuare materialul zdrobit este colectat pe o bandă transportoare care îl trece într-un sistem de separare format dintr-un gratar cu ochiuri de dimensiuni de până la 5-6 centimetri care separă prin vibrație bucatile de sticlă de folia de plastic, sticla recuperată este colectată și trimisă spre reutilizare iar materialul plastic flexibil (PVB impurificat) este introdus pe linia de separare prin flotație, care constă din fragmentarea la dimensiuni mai mici a foliei de PVB impurificată printr-o operație de tăiere și apoi separarea acestui material de resturile de sticlă ce rezultă din operația de tăiere prin sitare pe un gratar cu ochiuri la dimensiuni mai mici decât dimensiunea PVB-ului rezultat prin tăiere și suflarea lui de pe gratar cu un curent de aer sub presiune și trecerea în prima unitate pentru separare prin flotatie de restul impurităților continute, unitate ce conține un lichid cu densitatea mai mică decât a PVB-ului și anume apă, unde se separă și recuperează două fracții care constă din impurități cu densitate mai mică decât apa formate din resturi de polipropilena, polietilena, cauciuc praf și fracția cu densitate mai mare care este formată în principal din PVB impurificat încă cu mici cantități de cauciuc, sticlă, metal și care este trecut într-o altă unitate de flotatie care conține o soluție apoasă a unei sări cu o densitate mai mare decât a PVB-ului, unde se separă o nouă fracție de impurități formate în principal din resturi de cauciuc, metal, sticlă și alte impurități solide și PVB-ul care conține o cantitate din soluția apoasă în care s-a realizat separarea și care apoi este spălat cu apă unde PVB-ul liber de soluția sării utilizată în unitatea de flotație se trece în unitatea de curățare a suprafeței.

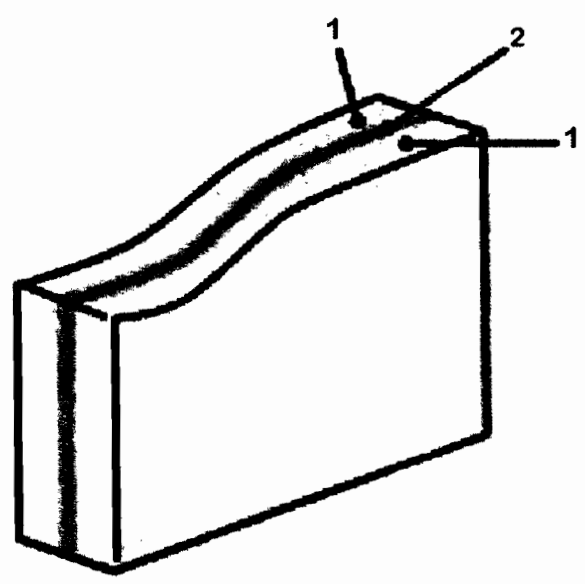
**2. Metodă de reciclare a deșeurilor din sticlă securizată**, caracterizată prin aceea ca se bazează pe PVB obținut conform revendicării 1 și care este supus procesului de purificare pentru îndepărtarea particulele de dimensiuni mici de sticlă și adeziv rămase pe suprafața prin tratarea chimică a suprafeței PVB cu un acid din seria acid acetic, acid oxalic, acid citric, sau cu un compus corespunzător, la temperatura de 50-60°C, la un timp de acțiune a agentului chimic de 8-12 minute și o viteză de agitare de 300-400 r.p.m. urmat de un tratament chimic cu o bază din seria hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu sau un compus corespunzător, la temperatura de 45-

50°C , la un timp de actionare a agentului chimic de 6-10 minute, si o viteza de agitare de 300-400r.p.m. si care fac ca legaturile existente intre polivinil butiral (PVB) si particulele de dimensiuni mici din sticla si adeziv sa fie slabite si indepartate de pe suprafata si determina obtinerea unui polivinil butiral purificat la 99,9% si care are aceiasi structura si caracteristici ca cel obtinut prin sinteza directa si corespunde din punct de vedere al caracteristicilor pentru reutilizare in procesul de laminare a sticlei.





(a) Deseu din sticla securizata



(b) Reprezentarea schematica a dispunerii straturilor din sticla si PVB in sticla laminata. (1)-Straturi din sticla; (2)-Strat din polivinil butiral(PVB)

Figura 1 (a si b)



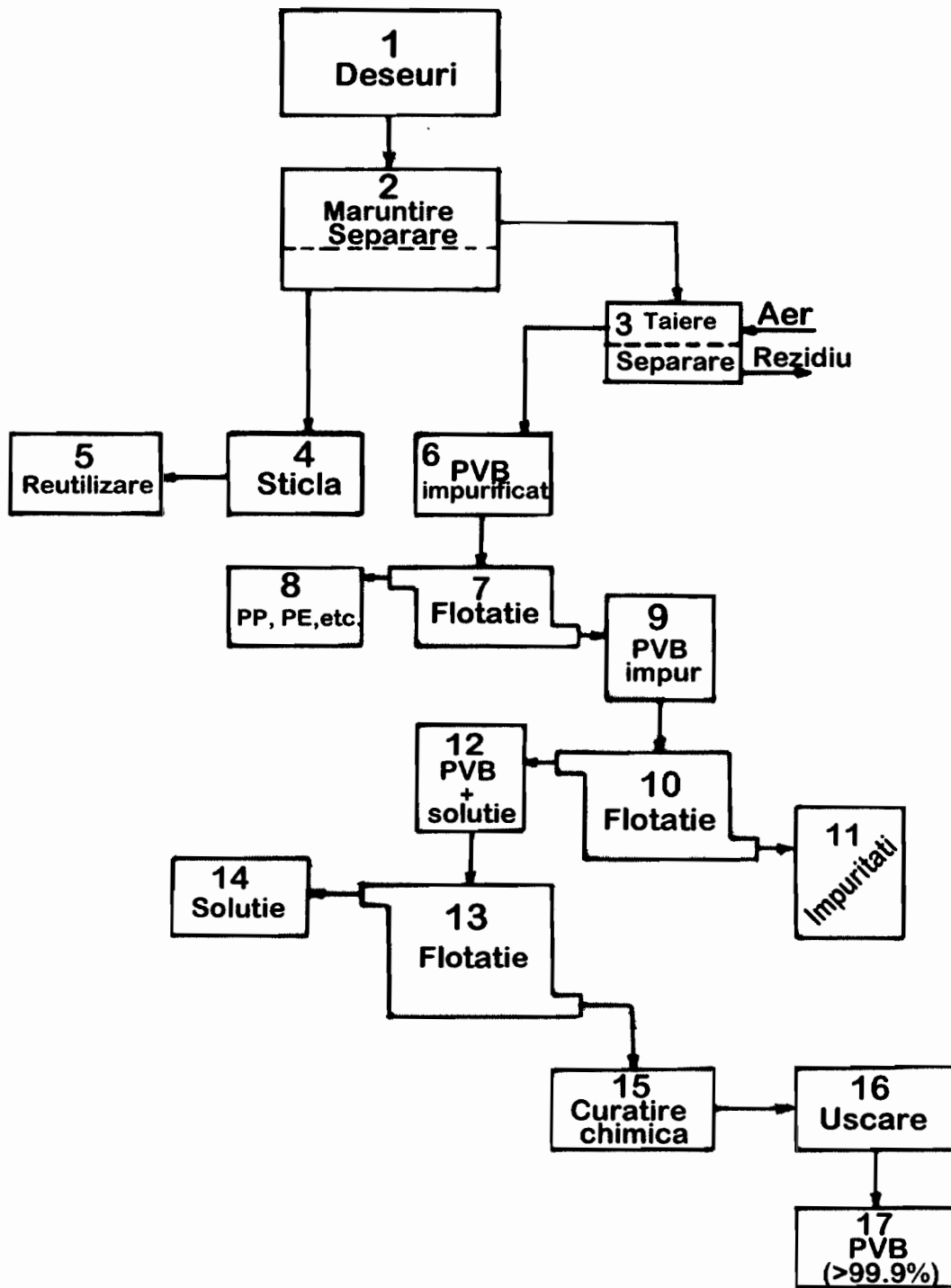
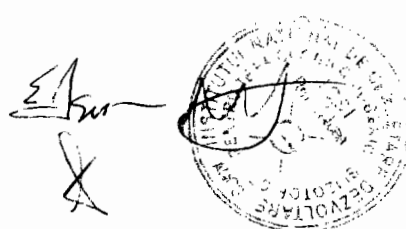
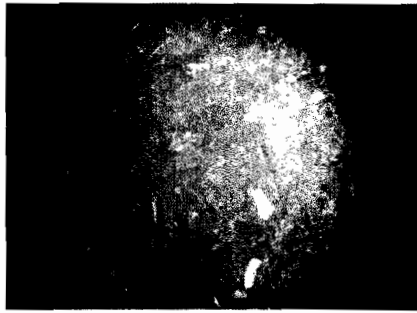
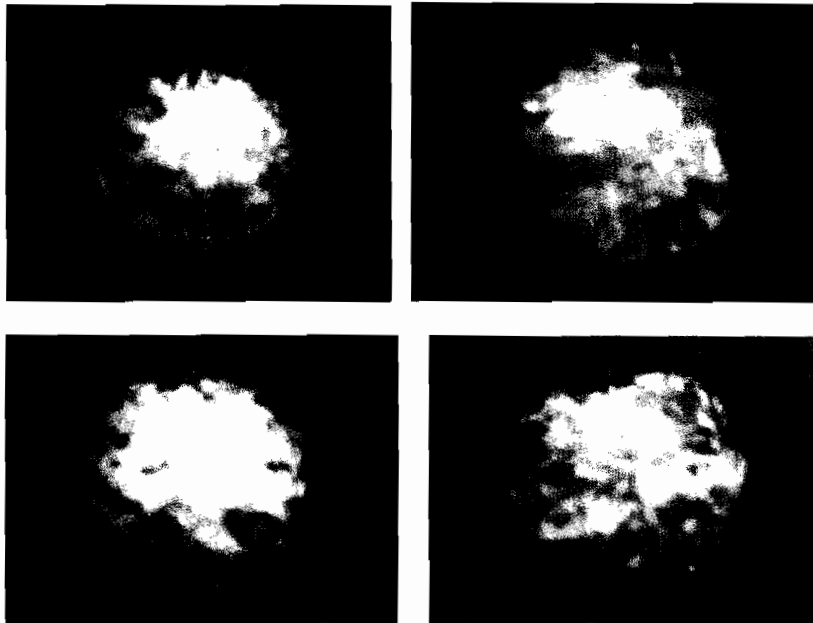


Figura 2. Etapele metodei de reciclare a deeurilor din sticla securizata

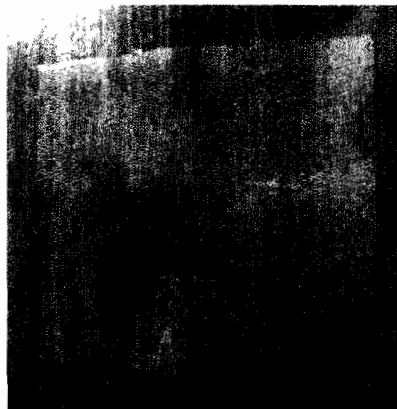




(a) Sticla recuperata din deseuri de sticla securizata



(b) PVB recuperate din deseuri de sticla securizata



(c) Folie din PVB obtinuta din PVB recuperat din deseuri de sticla securizata

Figura 3 (a,b,c)