

RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ A PRYŽÍ

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospasil@polymer.cz

Časový plán

1	20.9.	<i>Dovolená – bude nahrazeno EXKURZÍ I</i>
2	27.9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura
3	4.10.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
4	11.10.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
5	18.10.	Recyklace termosetů – vložím jen přednášku, budu v Číně
6	25.10.	Recyklace termoplastů. Recyklace PET.
7	1.11.	Recyklace vulkanizátů.
8	8.11.	Chemická recyklace.
9	15.11.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
10	22.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
11	29.11.	Recyklace versus biodegradace
12	6.12.	Praktické příklady z literatury a praxe
13	13.12.	REZERVA
14	Leden	<i>EXKURZE I (náhrada za 20. 9. 2010) – termín po vzájemné dohodě</i>

Slovníček na úvod

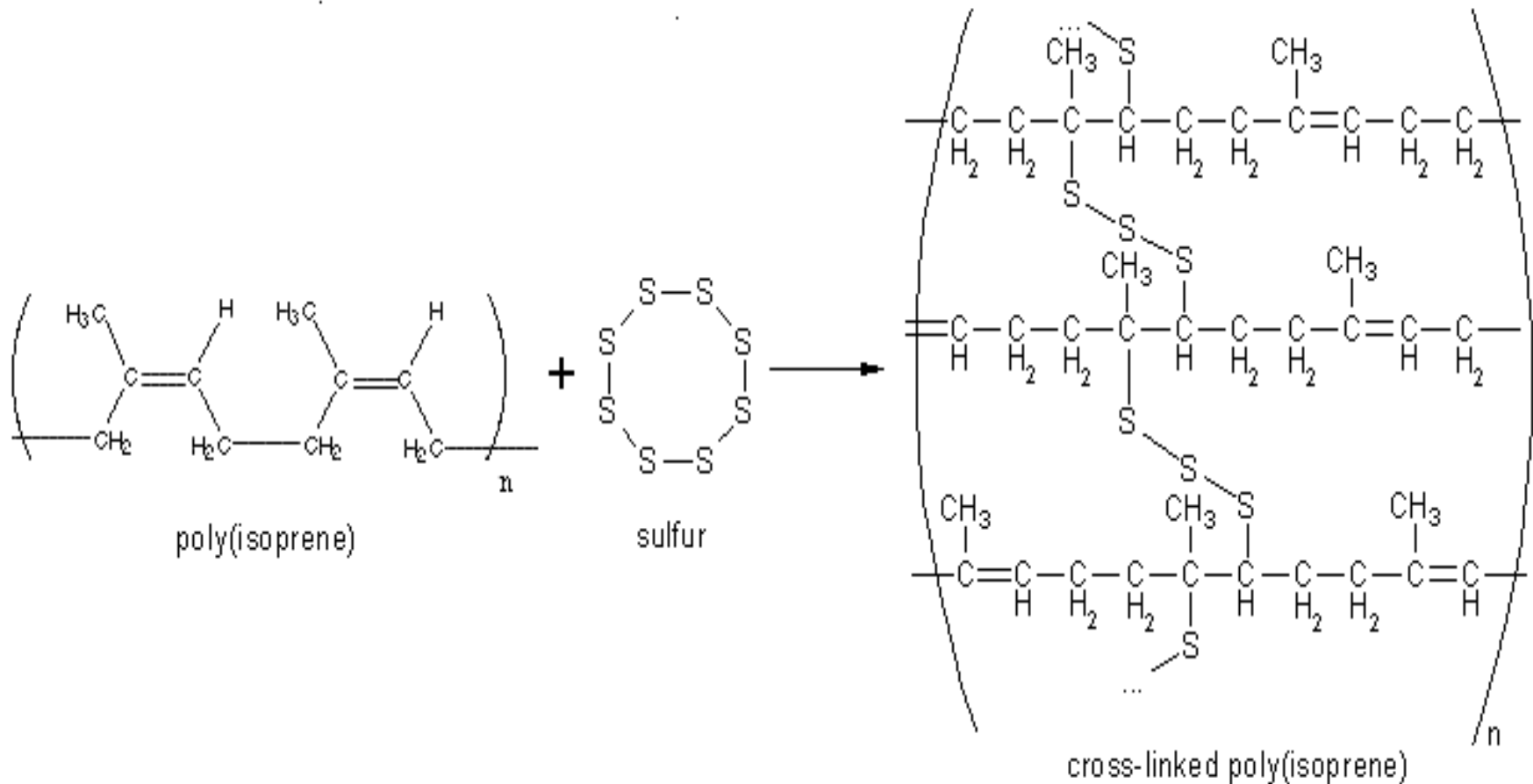
Jazyk	Výraz pro VSTUPNÍ HMOTU <u>před</u> <u>sesít'ováním</u>	Výraz pro HMOTU <u>PO</u> <u>SESÍŤOVÁNÍ</u>
Čeština	Kaučuk	Pryž, vulkanizát
Němčina	Kautschuk	Gummi
Angličtina	Rubber	Vulcanized rubber

**VĚTŠINOU SE STEJNĚ POUŽÍVÁ JEN VÝRAZ
KAUČUK (KAUTSCHUK, RUBBER)**

Od kaučuku k pryži

- **Kaučuk (surový kaučuk)**
 - **Vulkanizace (sít'ování)**
 - **Pryž (vulkanizát)**

VULKANIZACE přírodního kaučuku (*cis*-1,4-polyisopren)



Kaučuk obecně

Kaučuk je polymerní materiál přírodního nebo syntetického původu, vyznačující se velkou pružností, tedy schopností se účinkem vnější síly výrazně deformovat a poté opět zaujmout původní tvar. Je to tedy tzv. elastomer. Kaučuky jsou základní surovinou pro výrobu pryží, nesprávně označovaných i jako guma. Pryž vzniká z kaučuku vulkanizací, což je teplem a/nebo katalyzátory (urychlovači) podporovaná reakce vulkanizačního činidla (např. síry nebo sirných sloučenin). Ta vede ke vzniku disulfidických můstků mezi makromolekulami kaučuku a k tvorbě řídké trojrozměrné polymerní sítě. Čím déle vulkanizace probíhá, tím více můstků vzniká a tím je výsledná pryž tvrdší. Vulkanizací se obvykle zásadně zlepší vlastnosti kaučuků, např. pevnost v tahu, vratnost deformace, strukturální pevnost, odolnost k oděru, rozpustnost apod.

Přírodní kaučuk

Z chemického hlediska jde o *cis*-1,4-polyisopren. Z tropického stromu kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*) se nařezáváním jeho kůry získává surový kaučuk (latex). Ten se upravuje srážením např. kyselinou mravenčí, pere vodou a suší na materiál zvaný krepa. Jeho dalšími úpravami (přídavkem plniv, dalších aditiv a vulkanizací) se vyrábí "přírodní kaučuk" čili přírodní pryž. Z kaučuků na bázi uhlovodíků se pryž vyrábí přídavkem plniv, antioxidantů, vulkanizačních činidel a následnou vulkanizací.

Syntetický kaučuk

Vyrábí se polymerací nebo kopolymerací některých nenasycených uhlovodíků, může mít různé složení. Mezi nejběžnější typy patří polybutadienové kaučuky, kopolymerní butadien-styrenové kaučuky, ethylen-propylenové kaučuky a isoprenové kaučuky (jejich monomerem je isopren, tedy jsou chemickou obdobou přírodního kaučuku). Mezi syntetické kaučuky patří i silikonové kaučuky, což jsou zesíťované polysiloxany, ale také polychloropren a další halogenované kaučuky. Rozhodující pro širší využití přírodního (a posléze i syntetického kaučuku) byl vynález vulkanizace, který se obvykle připisuje Američanu Charlesi Goodyearovi a datuje se do roku 1844. Prvními synteticky připravenými kaučuky byl polyisopren (1909 v Německu) a polybutadien (1910 v Rusku).

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Primární recyklace plastů, primární recyklování plastů Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek z tohoto materiálu, který má stejné nebo podobné vlastnosti jako materiál či výrobek původní	Primary recycling
Sekundární recyklace plastů, sekundární recyklování plastů Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek, jehož vlastnosti jsou značně odlišné od materiálu původního	Secondary recycling

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Fyzikální recyklace plastů, fyzikální recyklování plastů	Physical recycling
Chemická recyklace plastů, chemické recyklování plastů, rekonstituce plastového odpadu	Reconstitution of plastic waste, <u>Chemical recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u>
Surovinové zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na suroviny, surovinové využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into raw materials
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into energy

Regenerát versus recyklát

Česky	anglicky
Regenerát z vlastních zdrojů Materiál získaný z vlastního technologického odpadu, určený pro použití uvnitř podniku	Reworked plastic
Regenerát z vnějších zdrojů Materiál z technologického odpadu, zpracováváný nebo přepracováváný mimo podnik, v němž vznikl	Reprocessed plastic
Recyklovaný plast Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem dalších zpracovatelských operací vedoucích k výrobku	Recycled plastic

Regenerát a recyklát u pryží

RECYKLACE	ZDROJ
<p>Regenerát z vlastních zdrojů Materiál získaný z vlastního technologického odpadu, určený pro použití uvnitř podniku</p>	<p>ZMETKY, VÝROBKY PO ZKOUŠKÁCH, NÁJEZDY, ČISTÍCÍ MATERIÁL</p>
<p>Recyklovaný plast Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem dalších zpracovatelských operací vedoucích k výrobku</p>	<p>SBĚR PNEUMATIK BĚHOUN OBROUŠENÝ PŘED PROTEKTOROVÁNÍM DOPRAVNÍKOVÉ PÁSY</p>

Hlavní zdroje pryže pro recyklaci



Anorganika X organika v pneumatice

Skladba průměrné radiální pneumatiky pro osobní vozy

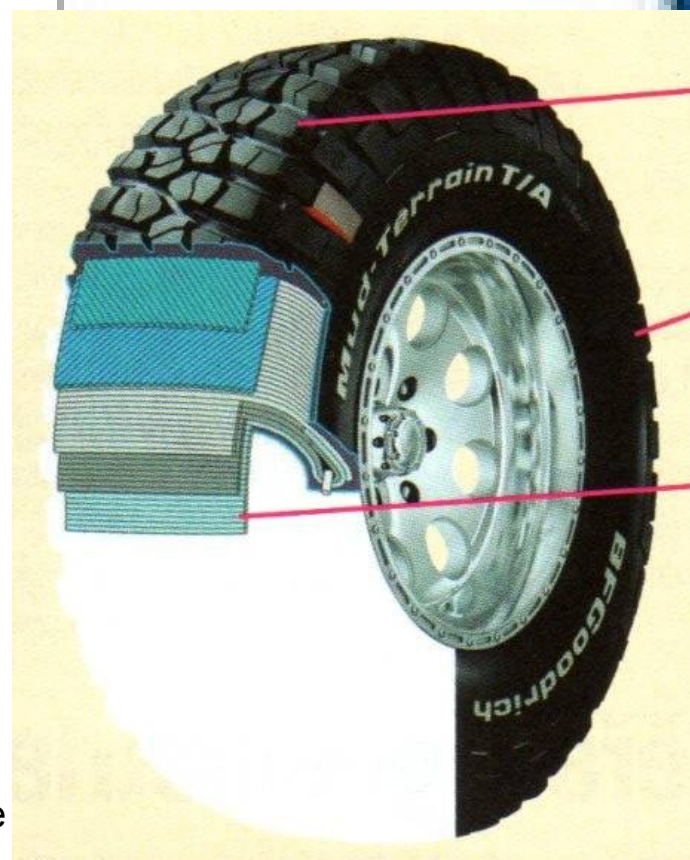
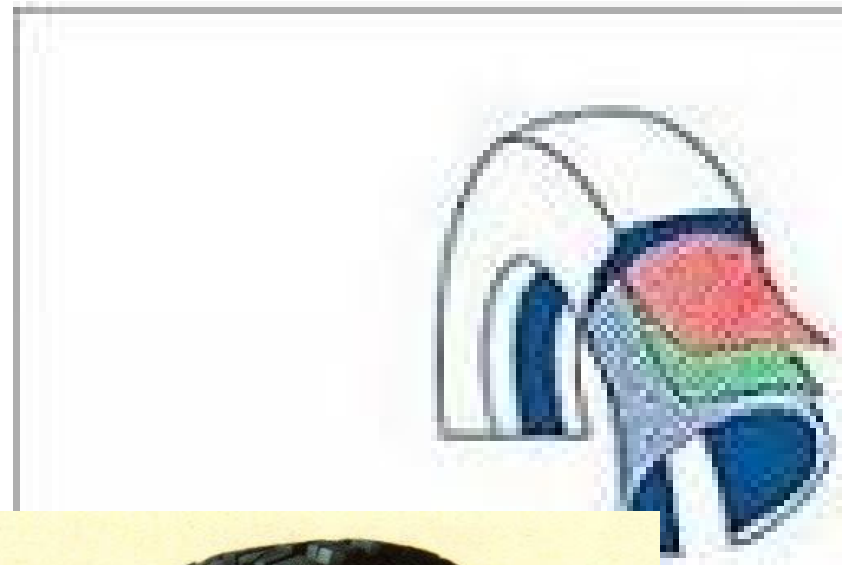
materiál	% (hmot.)
ocelový drát Dnes už hlavně PA nebo PETP	10%
saze	28%
přírodní kaučuk	14%
syntetický kaučuk	27%
olej (změkčovadla)	10%
ostatní petrochemické produkty	4%
organická vlákna	4%
ostatní - oxid zinečnatý a titaničitý SÍRA	3%

- 1843 – [Charles Goodyear](#) announces [vulcanization](#)**
- 1846 – [Robert William Thomson](#) invented and patented the pneumatic tire**
- 1888 – First commercial pneumatic bicycle tire produced by Dunlop**
- 1889 – [John Boyd Dunlop](#) patented the pneumatic tire in the UK**
- 1890 – Dunlop, and William Harvey Du Cros began production of pneumatic tires in [Ireland](#)**
- 1890 – Bartlett Clincher rim introduced**
- 1891 – Dunlop's patent invalidated in favor of Thomson's patent**
- 1892 – Beaded edge tires introduced in the U.S.**
- 1894 – [E.J. Pennington](#) invents the first balloon tire**
- 1895 – Michelin introduced pneumatic automobile tires**
- 1898 – [Schrader valve](#) stem patented**
- 1900 – Cord Tires introduced by Palmer ([England](#)) and BFGoodrich (U.S.)**
- 1903 – Goodyear Tire Company patented the first tubeless tire, however it was not introduced until 1954**
- 1904 – Goodyear and Firestone started producing cord reinforced tires**
- 1904 – Mountable rims were introduced that allowed drivers to fix their own flats**
- 1906 – First pneumatic aircraft tire**

- 1906 – First pneumatic aircraft tire**
- 1908 – [Frank Seiberling](#) invented grooved tires with improved road traction**
- 1910 – BFGoodrich Company invented longer life tires by adding [carbon black](#) to the rubber**
- 1919 – Goodyear and Dunlop announced pneumatic truck tires^[3]**
- 1938 – Goodyear introduced the [rayon](#) cord tire**
- 1940 – BFGoodrich introduced the first commercial [synthetic rubber](#) tire**
- 1946 – Michelin introduced the [radial tire](#)**
- 1947 – Goodyear introduced first [nylon](#) tires**
- 1947 – BFGoodrich introduced the [tubeless tire](#)**
- 1963 – Use of [polyester](#) cord introduced by Goodyear**
- 1965 – Armstrong Rubber introduced the bias belted [fiberglass](#) tire**
- 1965 – BFGoodrich offered the first radial available in North America**
- 1967 – Poly/glass tires introduced by Firestone and Goodyear**
- 1968 – [United States Department of Transportation](#) (DOT) numbers required on new tires in USA**
- 1974 – [Pirelli](#) introduced the wide radial tire**

Radiální konstrukce pneumatiky

Radiální struktura se skládá z vrstvy složené z proužků textilu. Každý proužek je umístěn v úhlu 90° ke směru pohybu pneumatiky. Na koruně pneumatiky je tato kordová tkanina zakončena pásem koruny, vytvořeným z několika vrstev vyztužených ocelovými nárazníky. Tyto korunní vrstvy jsou položeny na sebe tak, aby se překrývaly v různých úhlech. Jednotlivé vrstvy jsou pokládány jiným způsobem na koruně a na bočnicích, takže každá část pneumatiky je speciálně řešena k výkonu své funkce.

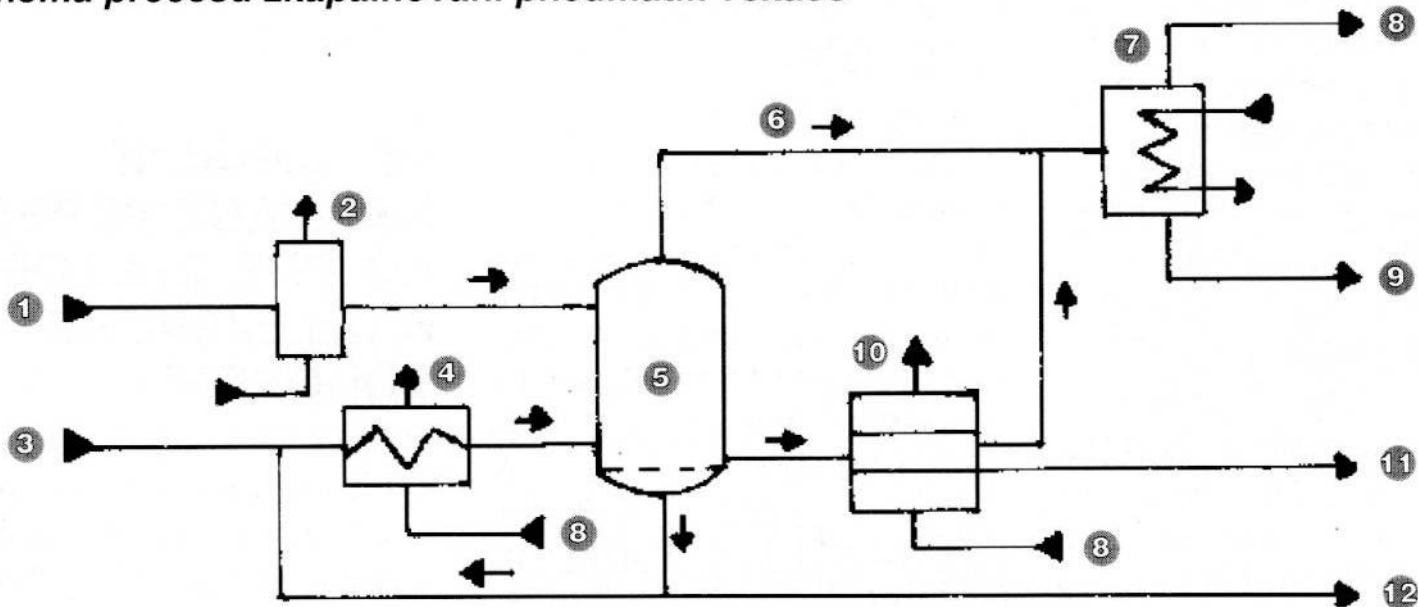


Co dominuje u využití odpadních pryží?

Postup	Rozšíření
Fyzikální (materiálová) recyklace	Minoritní záležitost
Surovinové zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na suroviny	Minoritní záležitost
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	DOMINANTNÍ

Surovinové zhodnocení odpadních pryží?

Schéma procesu zkapalňování pneumatik Texaco



1 – rozřezané pneumatiky

2 – „oplach“ dusíkem

3 – odvodněný odpadní olej

4 – ohřev oleje

5 – reaktor

6 – plynné produkty rozkladu

7 – chladič

8 – nezkondenzovaný podíl

9 – kondenzát (lehký olej

z pneumatik)

10 – separace a čištění
ocelového drátu

11 – ocel k recyklaci

12 – těžký olej

z pneumatik

ENERGETICKÉ zhodnocení odpadních pryží? CEMENTÁRNY!



1.11.2010

Recyklace 6 2010

20

Data z USA (rok 1992)

250 000 000 pneumatik odpadních pneumatik!

- **11 % > spálení**
- **7 % > recyklace**
- **5 % > export**

Kde skončilo zbylých 77 %?

SKLÁDKY!

- **HLODAVCI,**
- **HMYZ**
- **EMISE AROMÁTŮ (OLEJE VE SMĚSI K VULKANIZACI)**

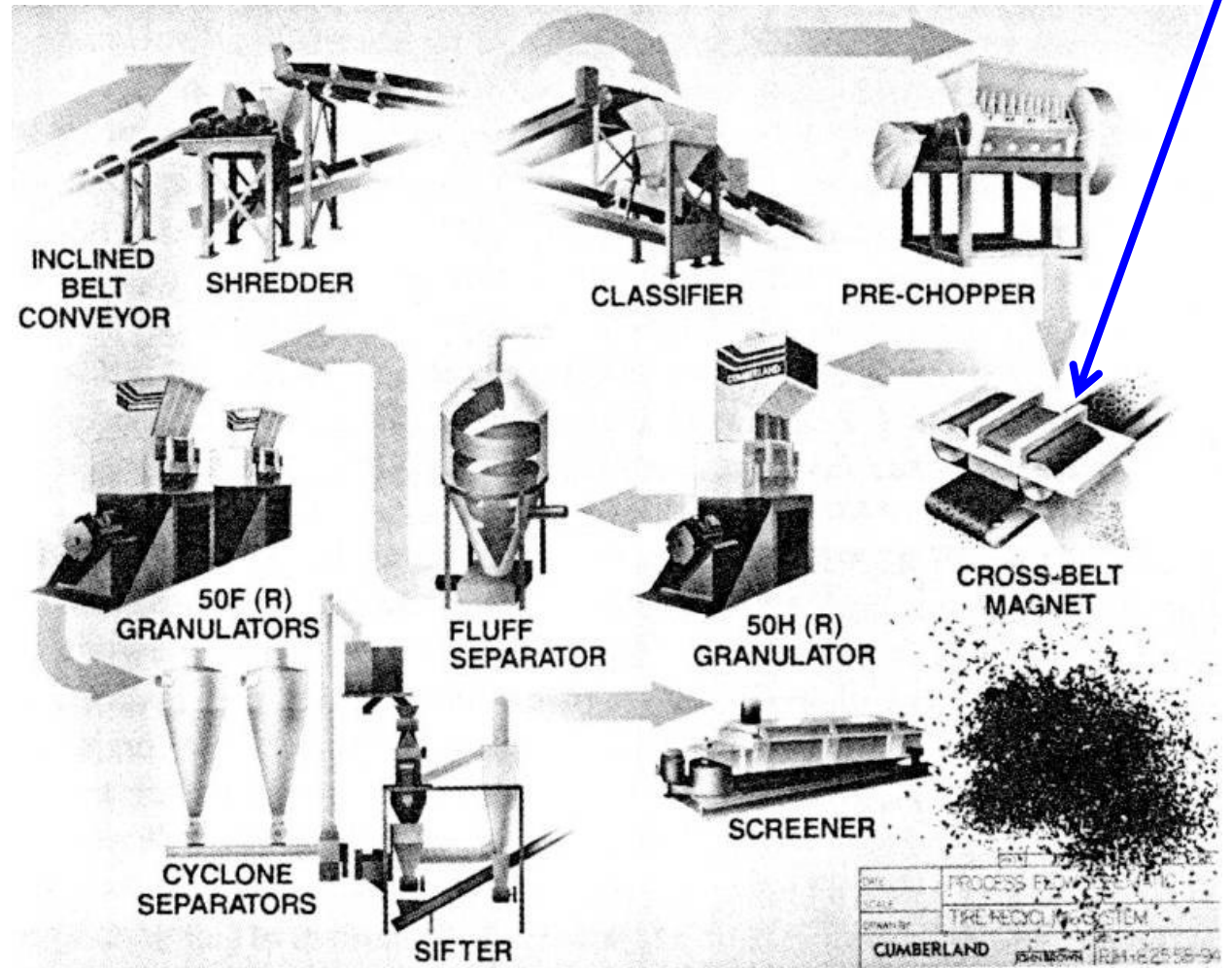
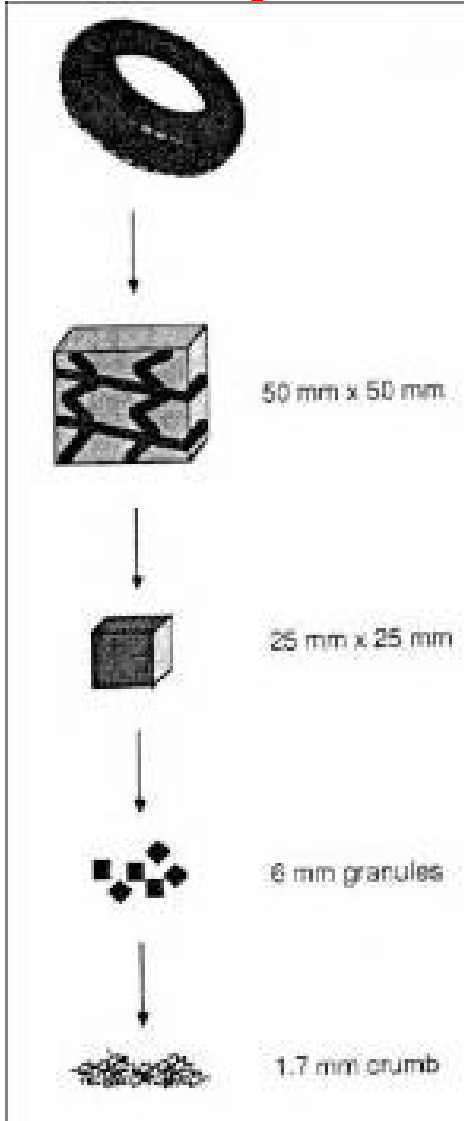
Postup	Rozšíření
Fyzikální (materiálová) recyklace	Minoritní záležitost

PROČ?

- **KOMBINACE KOV – TEXTIL – PRYŽ**
- **Vysoká houževnatost pryže za normální teploty**
> kryogenní mletí > náklady
- **Vysoká houževnatost pryže za normální teploty**
> obrušování > malá produktivita > hygiena práce
- **Různorodost suroviny při využívání uživatelského odpadu > různé druhy pryží > kolísání výstupní suroviny**

Mletí pneumatik

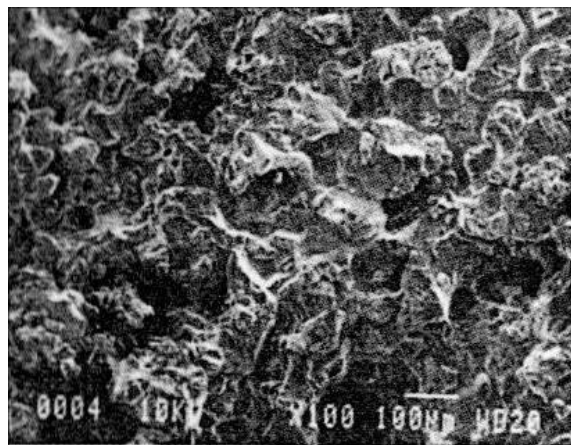
Magnetický separátor
(účinnost až 90 - 95 %)



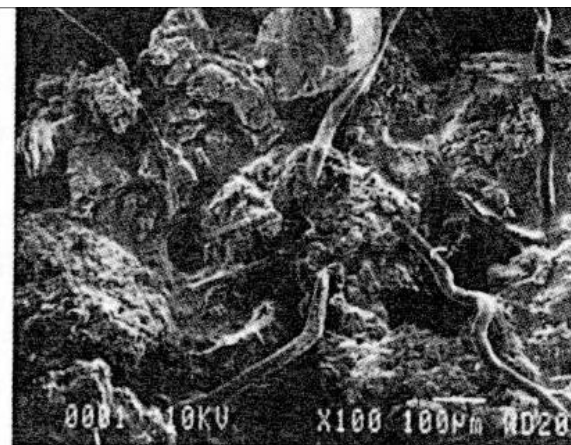
Mletí pneumatik

KRYOGENNÍ X ZA NORMÁLNÍ TEPLoty

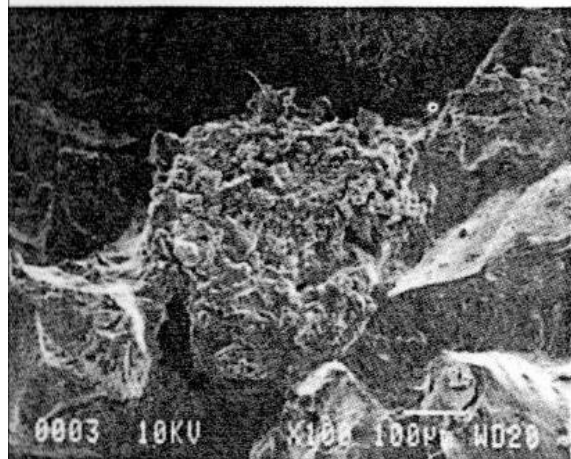
Tažný řez, fibrilární tvar



Wet-ambient ground crumb



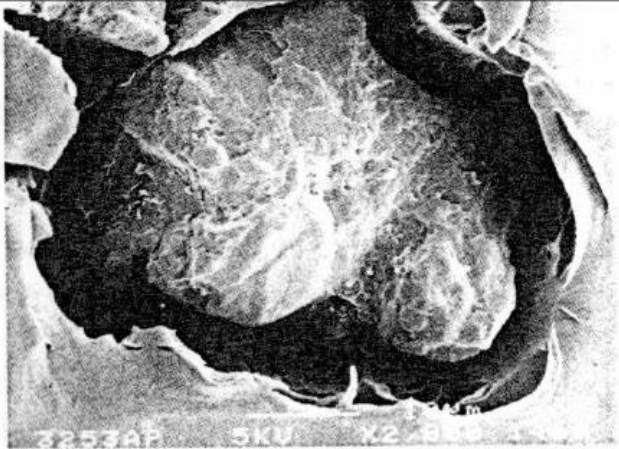
Ambient ground crumb



Cryo ground crumb

Hladší řez, kubický tvar

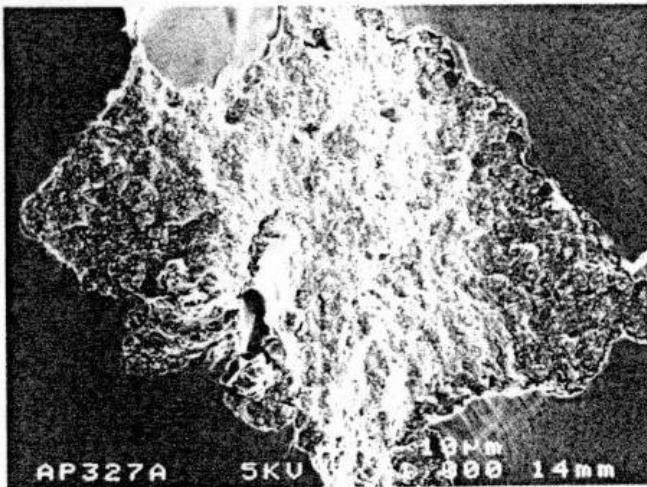
Povrchové úpravy částic pryže I



untreated

Funkcionalizovaný
povrch v epoxidové
matrici

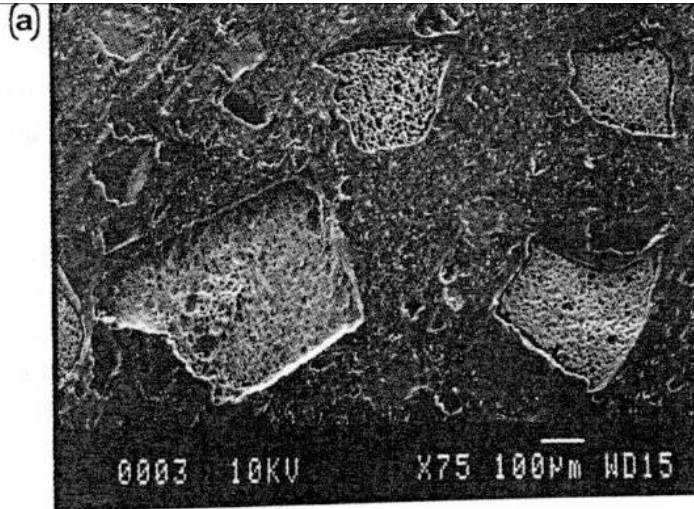
(b)



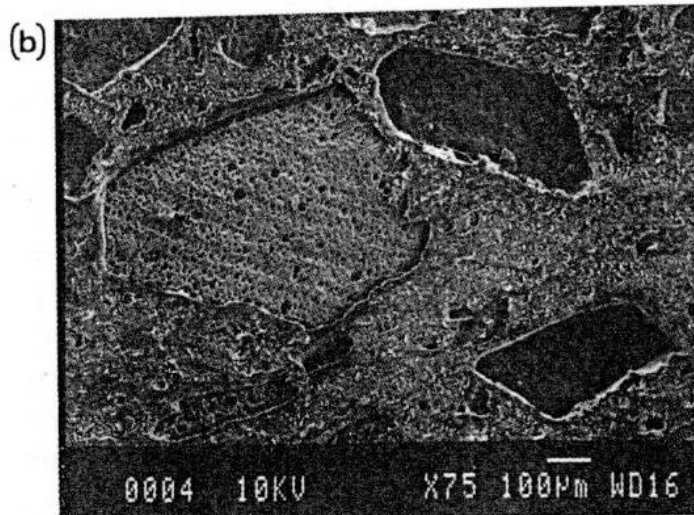
treated

NEfunkcionalizovaný
povrch v epoxidové
matrici

Povrchové úpravy částic pryže II

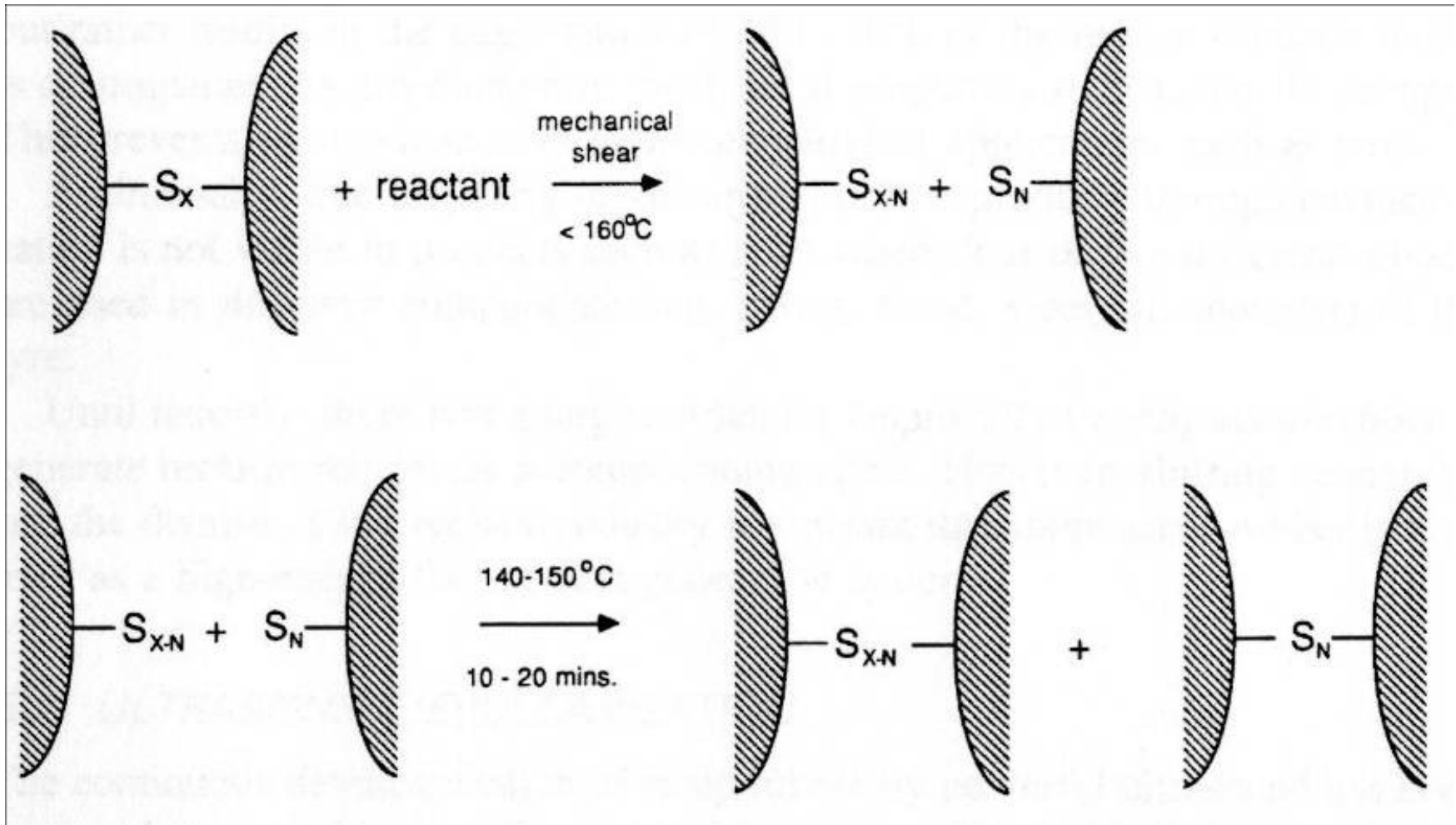


NEfunkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici

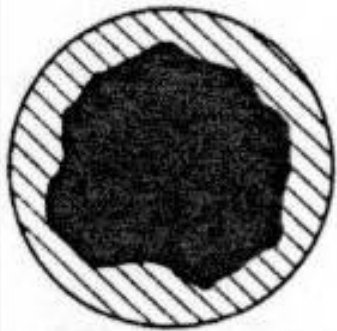


Funkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici

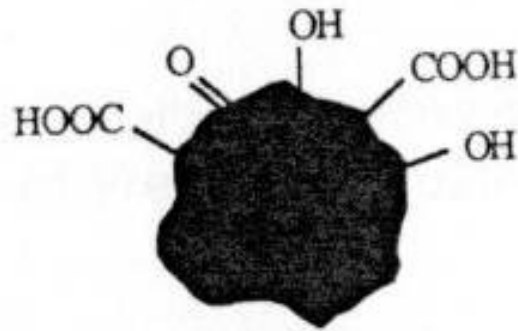
DEVULKANIZACE částic namleté pryže



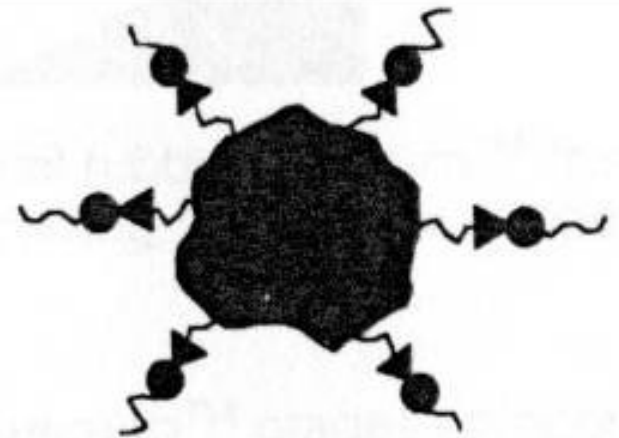
AKTIVACE POVRCHU částic namleté pryže



latex surface treatment

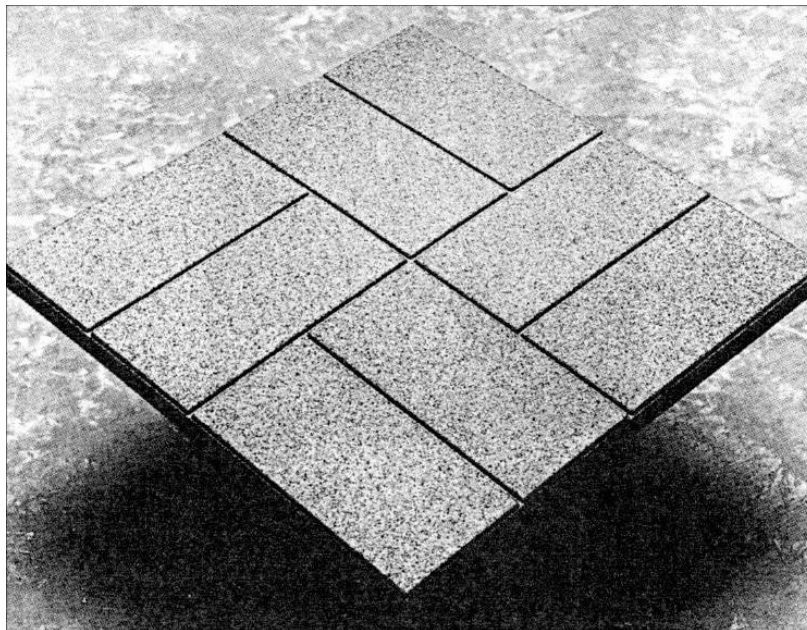


reactive gas treatment



interfacial compatibilizer

Aplikace lisovaných desek s mletou pryží



Rekonstituce částic namleté pryže

VORAMER (DOW, www.dow.com):

- Průmyslové adhezivo – pojivo na bázi PUR složek
- Použití pro PUR, ale i pro vulkanizáty
- Pro lehčený PUR je objemový poměr cca. 80/1 = PUR/ VORAMER

VORAMER* Industrial Adhesives and Binders can be used as binder in a variety of recycling applications, bonding together different kinds of shredded materials such as rubber, flexible polyurethane foams, EVA, cork and gravel. VORAMER binders are based on Dow's prepolymer technology and expertise. These prepolymers can be MDI, MDI/TDI and TDI based.

Technologie zpracování částic namleté pryže

- **LISOVÁNÍ**

- **TERMOPLASTICÉ MATRICE**

- **TERMOSETICKÉ MATRICE**

- **PUR POJIVA**

POKUD MOŽNO UDĚLAT:

CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU PRYŽE

APLIKACE recyklované pryže

- **PLNIVO**

- Do nových vulkanizátů (pneumatiky)
- Dlažby a podlahy (většinou pojení PUR)
 - Hřiště, atletické dráhy, padock na dostizích
 - Průmyslové podlahy (potlačené nebezpečí uklouznutí)
- Protihlukové stěny
- Vsakovací porézní drenáže

APLIKACE recyklované pryže

- **Stavebnictví** (*Civil Engineering, Civil Work v americké angličtině*)
 - Modifikace asfaltů
 - Modifikace betonů

POKUD MOŽNO UDĚLAT:
CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU PRYŽE

FYZIKÁLNÍ recyklace pryže v ČR

- Je několik podniků vyrábějících lisované výrobky s využitím polyuretanových pojiv
- Sami nemelou pryžové výrobky, ale nakupují drtě
- Barevné díly se dělají použitím barevného pojiva
- **PŘÍKLAD:** Patrem Pipe Technologies (Třanovice u Třince)

SHRNUTÍ

- **MÁLO INFORMACÍ V LITERATUŘE**
- **MALÁ POZORNOST MATERIÁLOVÉ RECYKLACI**
- **MNOŽSTVÍ TOHOTO ODPADU BUDE VZRŮSTAT**

ŠANCE PRO VÁS!