

I tak lze využít pneumatiky!



RECYKLACE VULKANIZÁTŮ (PRYŽÍ)

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@polymer.cz

Časový plán

| | | |
|-----------|--------------|---|
| 1 | 1. 10. | Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura. |
| 2 | 8.10. | Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na suché cestě. |
| 4 | 15.10. | Operace na mokré cestě. |
| 4 | 22.10. | Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty. Recyklace termoplastů. Recyklace PET. |
| 5 | 29.10. | Recyklace termosetů |
| 6 | 5.11. | Recyklace vulkanizátů. |
| 7 | 12.11. | Chemická recyklace. |
| 8 | 19.11. | Metody termického rozkladu. Energetické využití. |
| 9 | 26.11. | Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu. |
| 10 | 3.12. | Recyklace versus biodegradace |
| 11 | 10.12. | Praktické příklady z literatury a praxe I |
| 12 | 17.12. | EXKURZE I (PETKA CZ) |
| 13 | Leden | EXKURZE II (SPALOVNA BRNO) – PODLE ZÁJMU & možností |
| 14 | Leden | EXKURZE II (SVITAP) – PODLE ZÁJMU & možností |

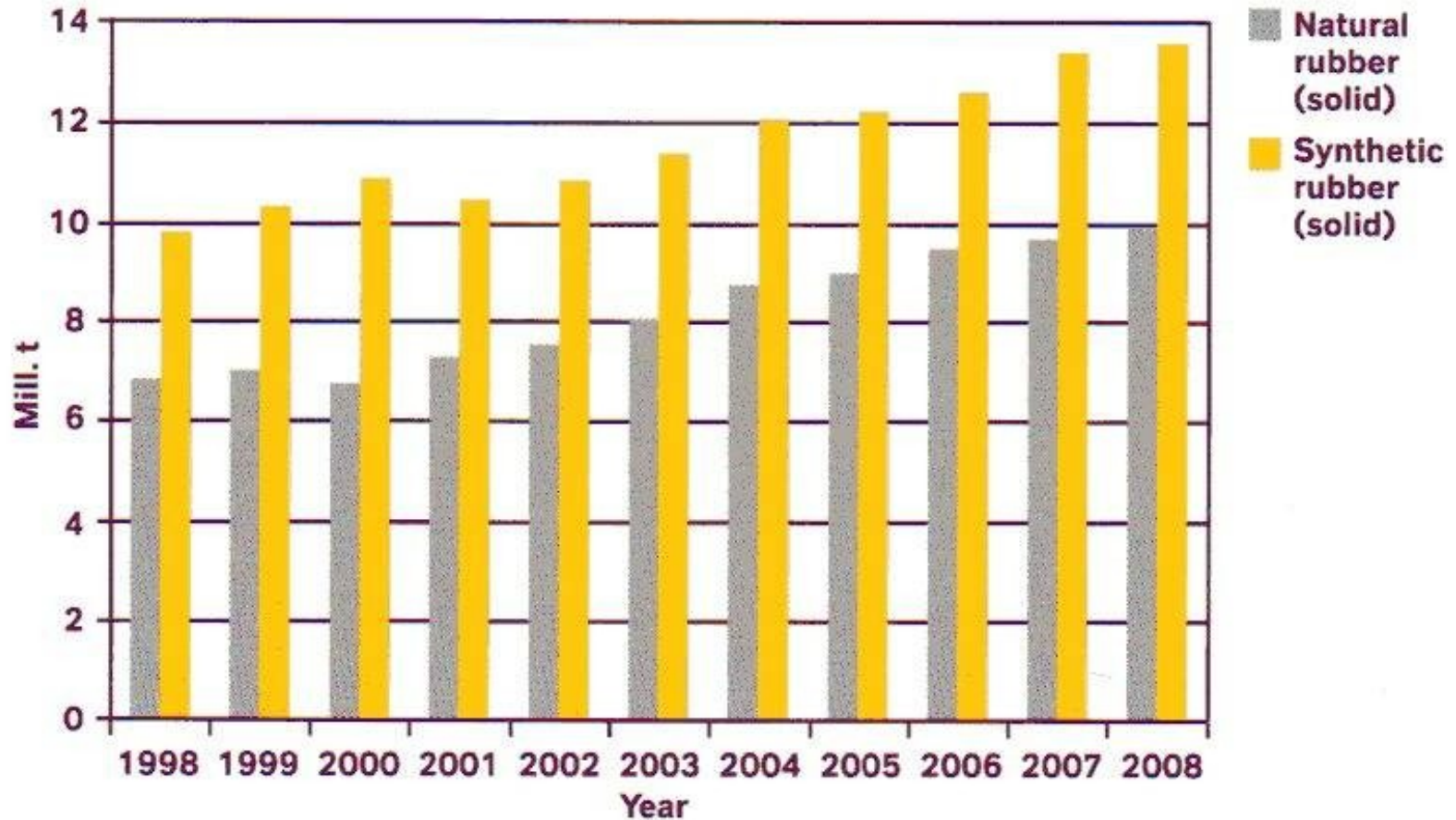
Slovníček na úvod

| 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)**

Proč se zabývat recyklací pryže?

Natural and synthetic rubber
1998-2008



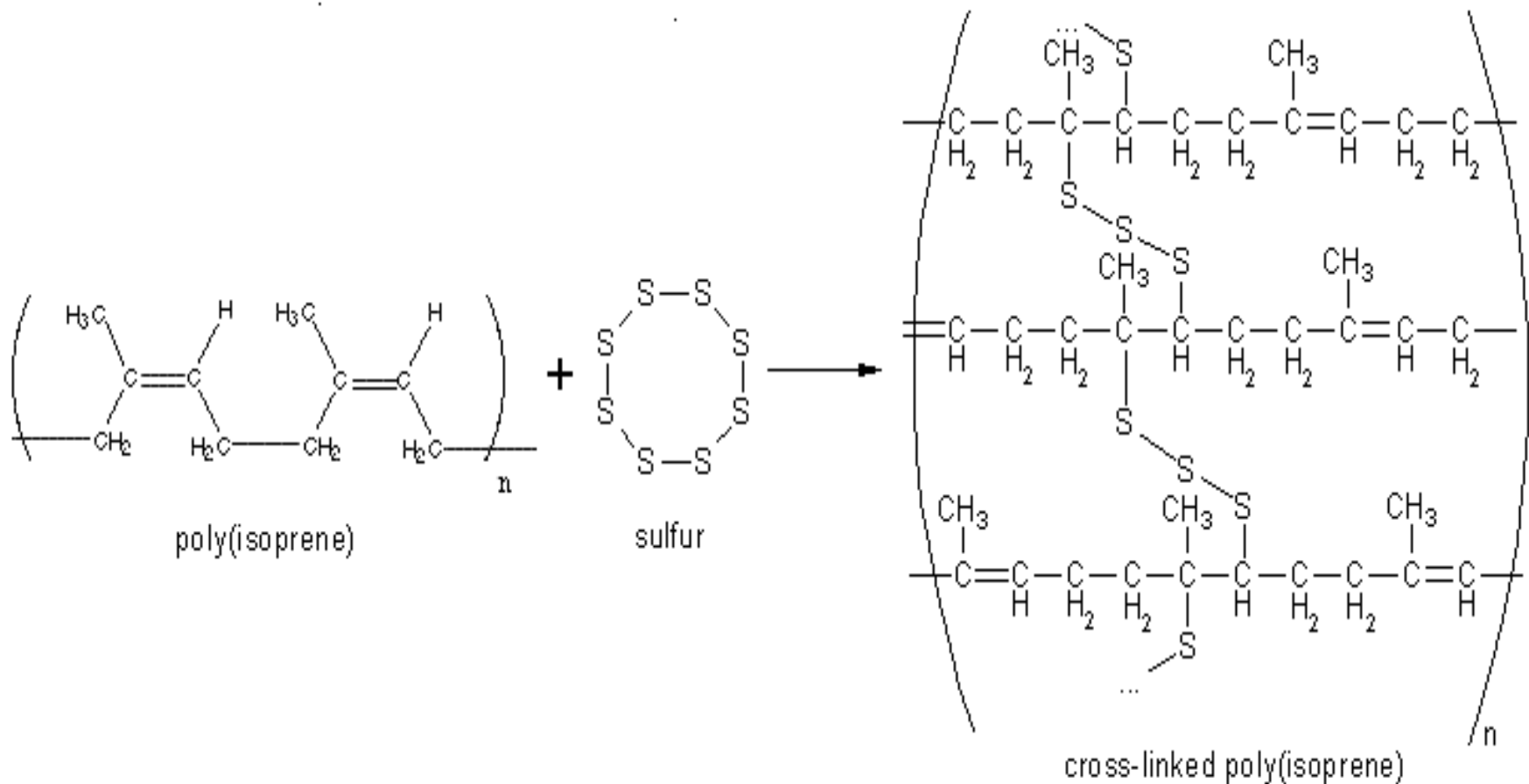
Od kaučuku k pryži

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

VULKANIZACE OBECNĚ

- **Sulfur systems**
- **Peroxides** (EPDM rubber)
- **Urethane crosslinkers** (polyurethane rubber)
- **Metallic oxides MgO, ZnO, PbO etc.** (Chlorprene rubber)
- **Duece** – urychlovač
- **Acetoxysilane** (silicone rubber)

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



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

Hlavní zdroje pryže pro recyklaci



Anorganika X organika v pneumatice

Skladba průměrné radiální pneumatiky pro osobní vozy

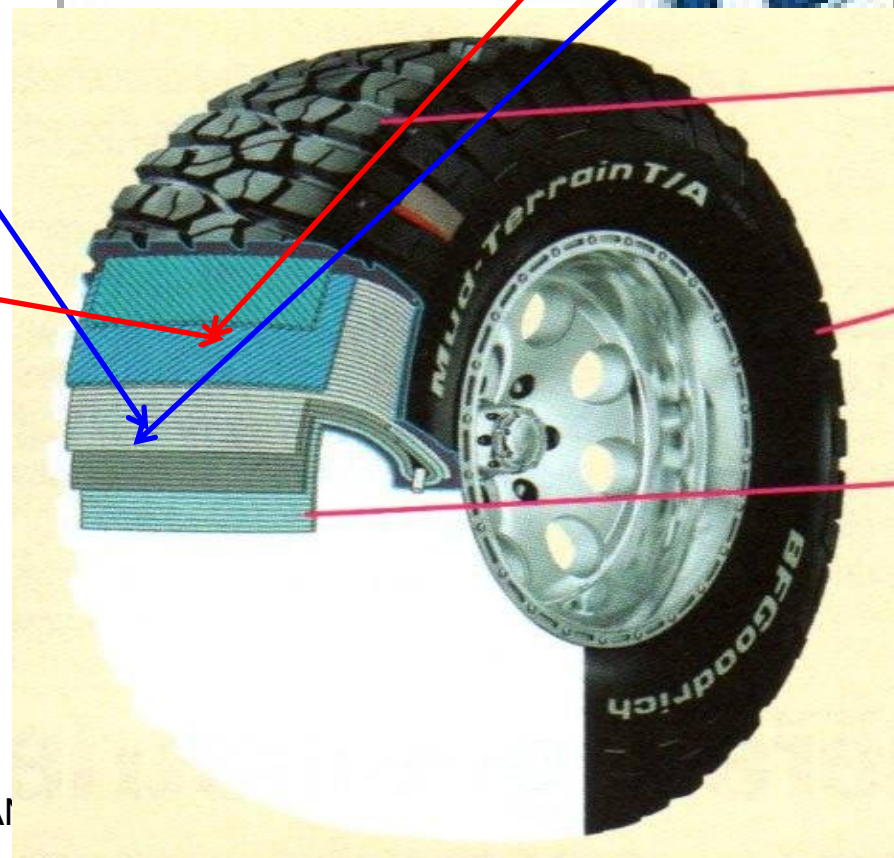
| materiál | % (hmot.) |
|--|-----------|
| ocelový drát Dnes už hlavně PA nebo PETP | 10% |
| saze | 28% |
| přírodní kaučuk | 14% |
| syntetický kaučuk | 27% |
| olej (změkčovadla) Typicky aromáty, snaha nahradit alifatickými oleji | 10% |
| ostatní petrochemické produkty | 4% |
| organická vlákna | 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**

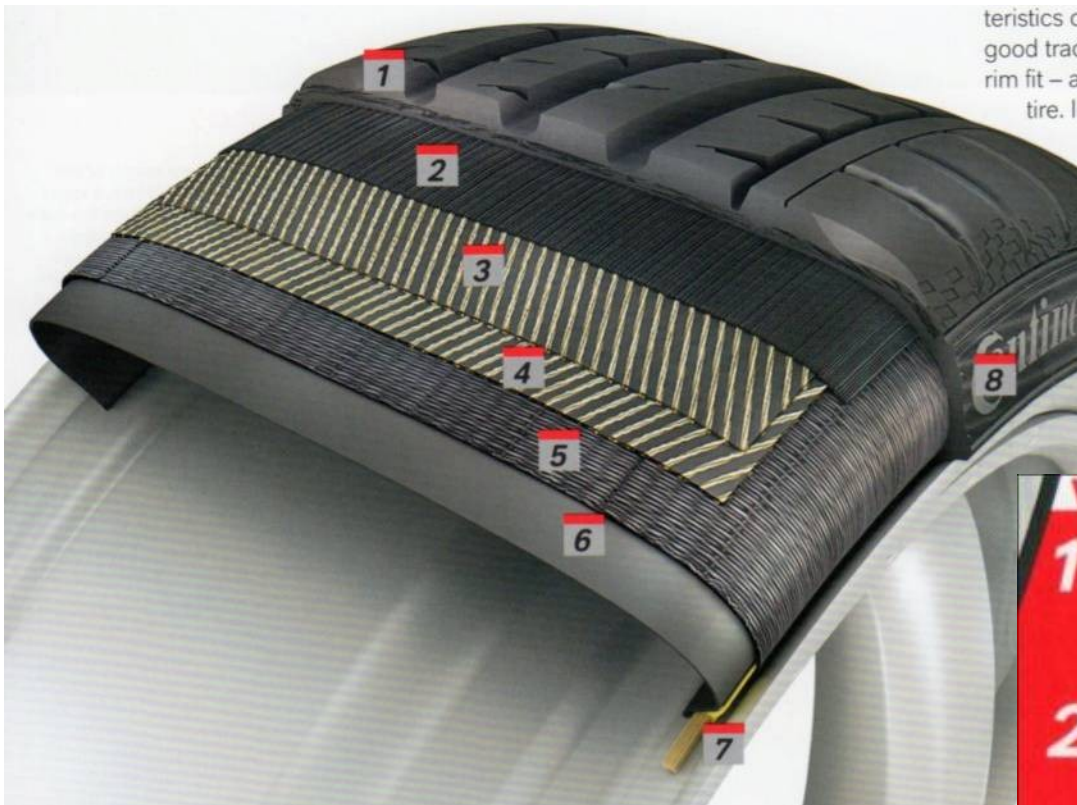
- 1906 – First pneumatic aircraft tire**
- 1908 – [Frank Seiberling](#) invented grooved tires with improved road traction**
- 1910 – BFGoodrich Company invented longer life tires by adding [carbon black](#) to the rubber**
- 1919 – Goodyear and Dunlop announced pneumatic truck tires^[3]**
- 1938 – Goodyear 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.



Radiální konstrukce pneumatiky (bezdušové)



teristics of
good trac
rim fit – a
tire. Ir

Tread – běhoun pneumatiky

Cushion – pružný podklad
(polštář)

Tyre Carcass – kostra
pneumatiky

Inner Rubber Liner – vnitřní
vložka pneumatiky nahrazující
duši

WHAT MAKES UP A TIRE

- 1.** The tread: Tread pattern and rubber compound influence grip.
- 2.** The lining of cushion: rubber under the tread joins the tread to the steel belt and carcass.
- 3.** The upper steel belt and ...
- 4.** ... lower steel belt influence the driving features and shape of the tire.
- 5.** The carcass, made of synthetic fiber, gives the tire support and shape.
- 6.** The airtight inner liner replaces the tube.
- 7.** Steel wires in the bead keep the tire safely attached to the wheel rim.
- 8.** The sidewall bears the type designation and protects the carcass from damage.

Kovy (různé druhy) – 3, 4 a 7

Plasty (vlákno PA nebo PET) – 5

Pryž (různé druhy) – 1, 2 a 6

Materiálové složení pneumatiky

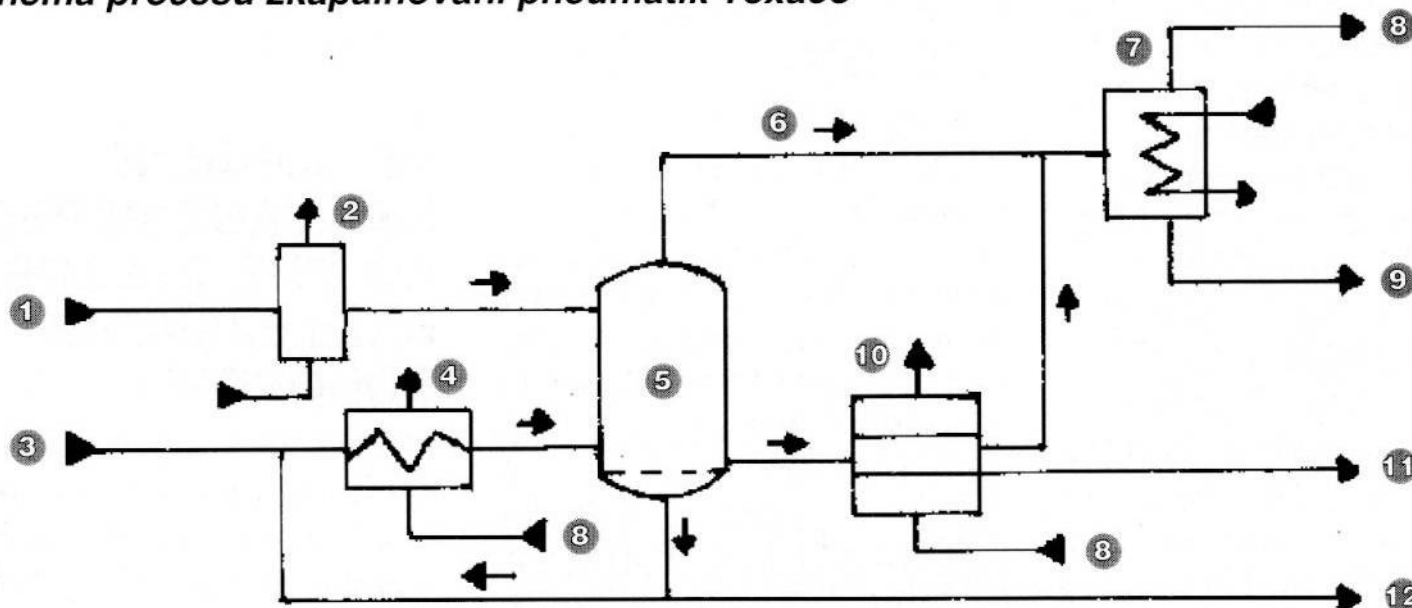
- **Kaučuk**
 - **Technické saze**
 - **Kord**
 - **Chemická aditiva**
 - **Patní lana**
- **48%**
 - **27%**
 - **12%**
 - **9%**
 - **4%**

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 | 6 – plynné produkty rozkladu | 10 – separace a čištění ocelového drátu |
| 2 – „oplach“ dusíkem | 7 – chladič | 11 – ocel k recyklaci |
| 3 – odvodněný odpadní olej | 8 – nezkondenzovaný podíl | 12 – těžký olej z pneumatik |
| 4 – ohřev oleje | 9 – kondenzát (lehký olej z pneumatik) | |
| 5 – reaktor | | |

ENERGETICKÉ zhodnocení odpadních pryží? CEMENTÁRNY!



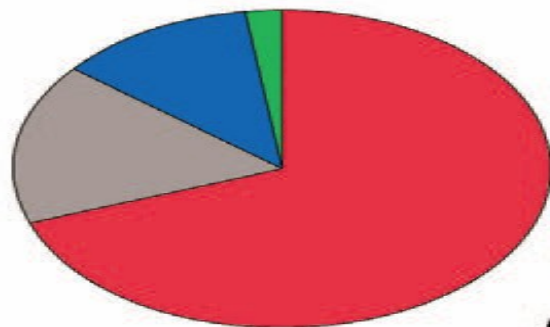
5. 11. 2012

Recyklace VULKANIZÁTŮ 6 2012

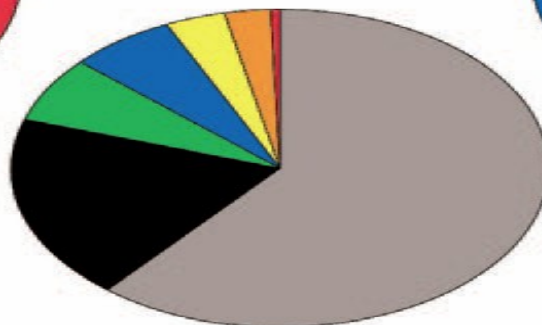
25

Paliva používaná při výrobě cementu *Fuels used in cement production*

1990; 2000; 2007



1990



2007



2000

| paliva / fuels | 1990 | 2000 | 2007 |
|--|--------|--------|--------|
| zemní plyn / natural gas | 69,6 % | 1,0 % | 0,3 % |
| černé uhlí / coal | 16,4 % | 54,0 % | 61,2 % |
| těžký topný olej / heavy fuel oil | 12,0 % | 20,0 % | 6,6 % |
| použité pneu / used tyres | 2,0 % | 3,0 % | 6,7 % |
| jiná kapalná paliva / other liquid fuels | - | 9,3 % | 3,4 % |
| jiná tuhá paliva / other solid fuels | - | 2,5 % | 18,8 % |
| biomasa / biomass | - | 0,2 % | 3,0 % |

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**

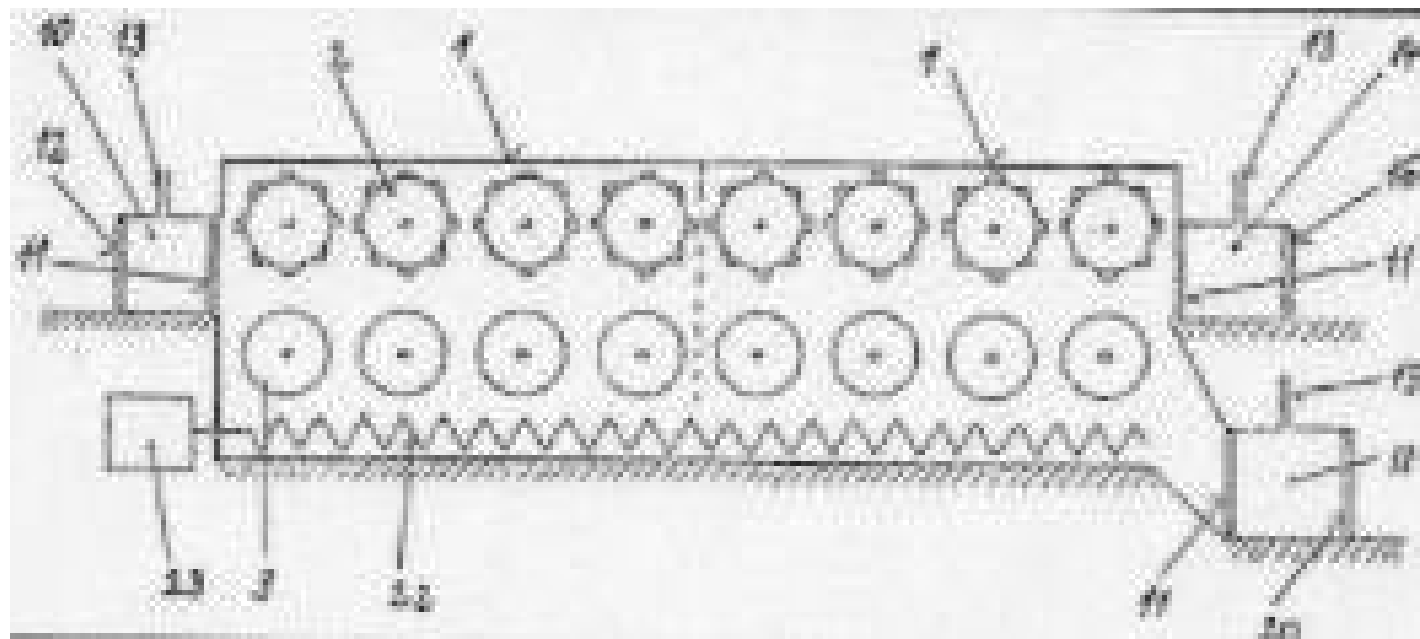
Ozónová degradace pneumatik

Jedná se o nový způsob recyklace pneumatik. Pneumatiky se nemusí nijak upravovat mletím, sekáním, lámáním nebo termickým zpracováním a z toho vyplývají i daleko menší energetické nároky, které jsou potřeba např. u lisů nebo drtičů, které potřebují cca 300 kW oproti lince na ozónovou degradaci pneumatik, která potřebuje 40 – 60kW. Princip metody spočívá v nabourávání dvojných vazeb v pryži ozónem a tím dochází k postupnému rozpadu pneumatiky. Pneumatiky sice obsahují antiozonanty a antioxidanty, které zpomalují tento proces, ale zcela ho nezastavují. V praxi tak pneumatiky podléhají stárnutí působením vzdušného ozónu a po určitém čase se rozpadají.

Chemické zpracování

Je to poměrně nová metoda, kdy na pneumatiky působí 40% roztok Na OH při teplotě 400°C a tlaku 4MPa. Pneumatika se takto rozpustí cca za 15 minut a produktem je olejová směs uhlovodíků s dlouhými řetězci.

Další metodou je nová biotechnologická metoda, kdy se materiál z pneumatik v kyselém prostředí o teplotě 70°C smíchá s vhodnými mikroorganismy. Vazby C-S jsou narušovány mikroorganismy a materiál se tak stává znovu-použitelný [4].



- 1 - plynotěsná komora
- 2 - řada horních válců
- 3 - řada spodních válců
- 10 - vstupní komora
- 11 - vnitřní odklopný uzávěr
- 12 - vstupní odklopný uzávěr
- 13 - přívod plynu (ozónu)
- 14 - výstupní prostor
- 16 - výstupní odklopný uzávěr
- 18 - výsypka
- 20 - výstupní odklopný uzávěr
- 22 - šnekový dopravník
- 23 - motor s převodovkou

- [4] ECO trend s.r.o. *Stanovení procenta recyklace pneumatik ve vazbě na technické a ekonomické možnosti získaných produktů: Projekt MŽV VaV/720/4/03, Oddíl I, Oddíl II.* [online]. Praha: 2004. Závěrečná zpráva za rok 2004. [cit. 2008-04-05]. URL: < [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPITF84VMXB](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPITF84VMXB) >
- [7] Procon-CL a.s. *Likvidace pryže v ozonové atmosféře: Zhodnocení stavu k 28.3.2008.* Česká Lípa: 2008. 20 s. Přehled současného stavu poznání.
- [8] Zpravodajský server hospodářských novin. *Na pneumatiky ozonem.* [online]. [cit. 2008-03-20]. 2006. URL: < http://ihned.cz/3-19273920-Kysilka-000000_d-e0 >
- [9] GUTFREUND, E., et al. *Zařízení pro zpracování průmyslového pryžového a plastového odpadu.* [online]. Patent CZ 284889 B6. 1999. [cit. 2008-14-5]. URL: < <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/284/284889.pdf> >

Mletí pneumatik – systém firmy KAHL



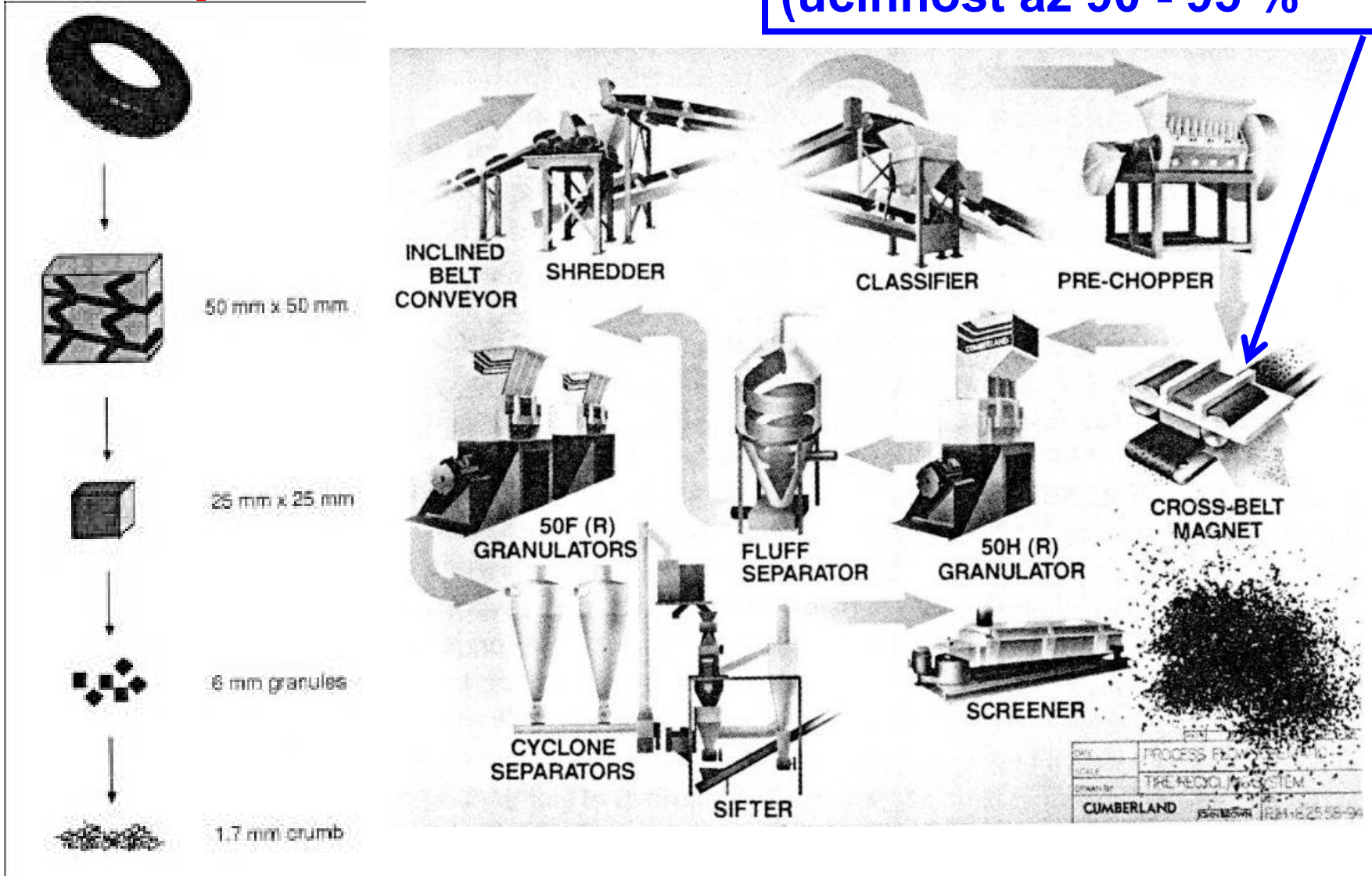
[6] KAHL
*Recycling Plants
for Waste Tyres.*
[online]. [cit. 2008-
04-15].

URL:

http://www.akahl.de/inc/opendoc.php?id=159&type=t_documents >

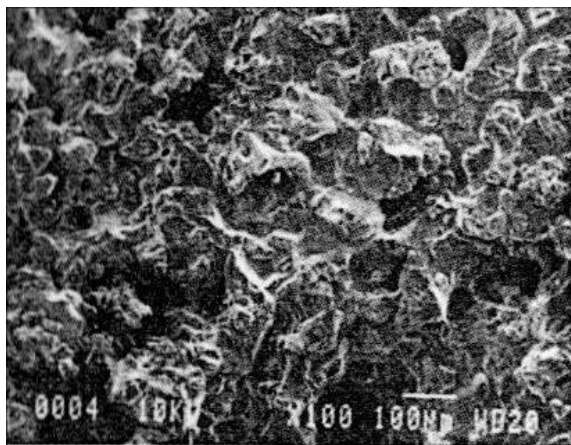
Mletí pneumatik

Magnetický separátor
(účinnost až 90 - 95 %)

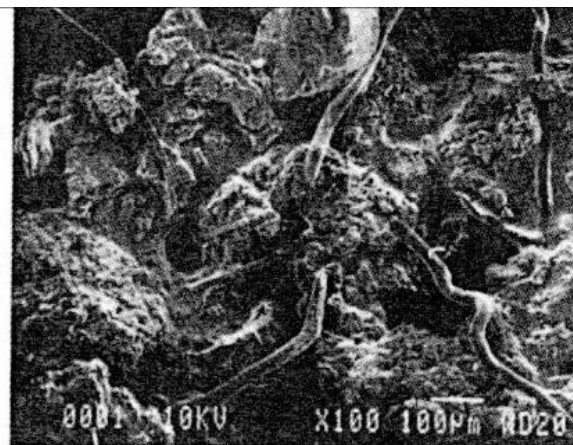


Mletí pneumatik KRYOGENNÍ X ZA NORMÁLNÍ TEPLoty

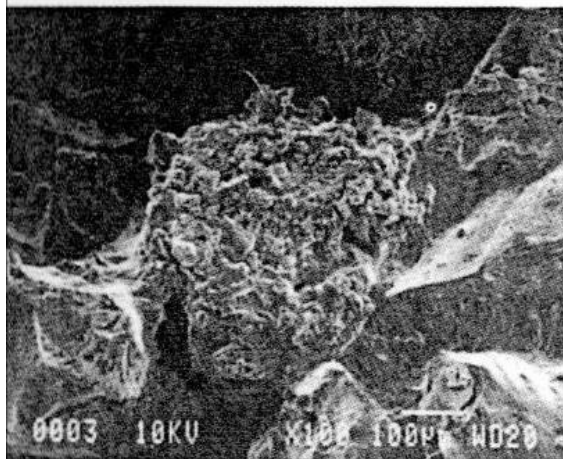
Tažný řez, fibrilární tvar



Wet-ambient ground crumb



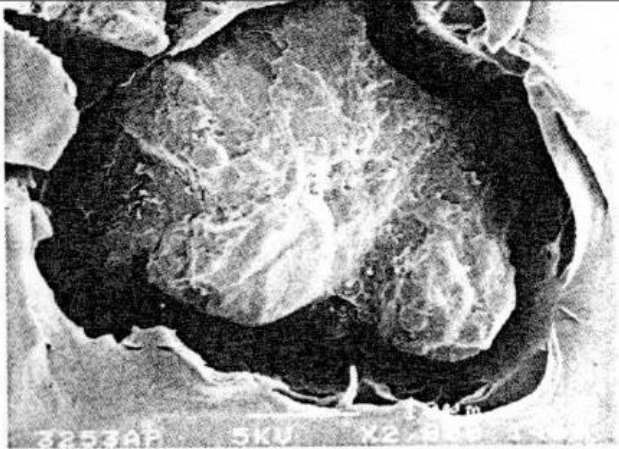
Ambient ground crumb



Cryo ground crumb

Hladší řez, kubický tvar

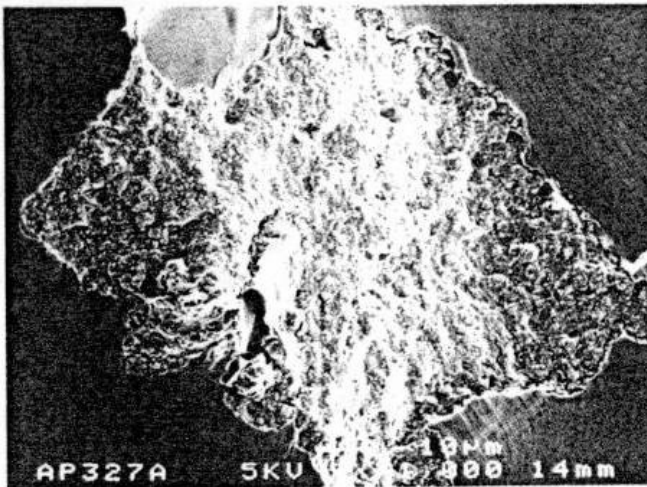
Povrchové úpravy částic pryže I



untreated

NEfunkcionalizovaný
povrch v epoxidové
matrici

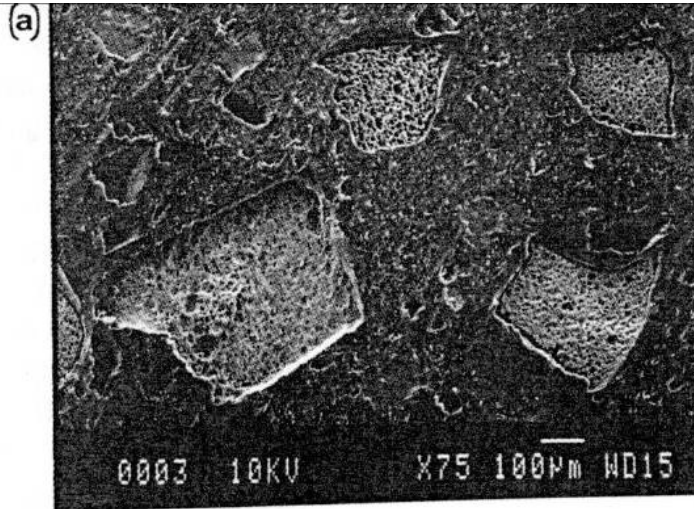
(b)



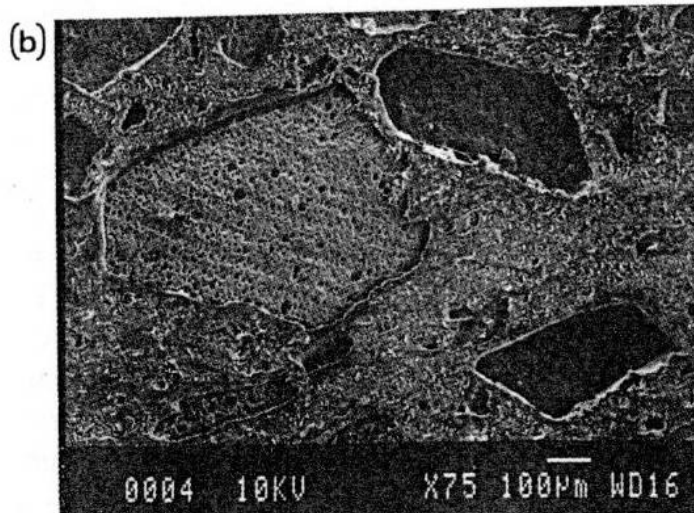
treated

Funkcionalizovaný
povrch v epoxidové
matrici

Povrchové úpravy částic pryže II



NEfunkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici



Funkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici

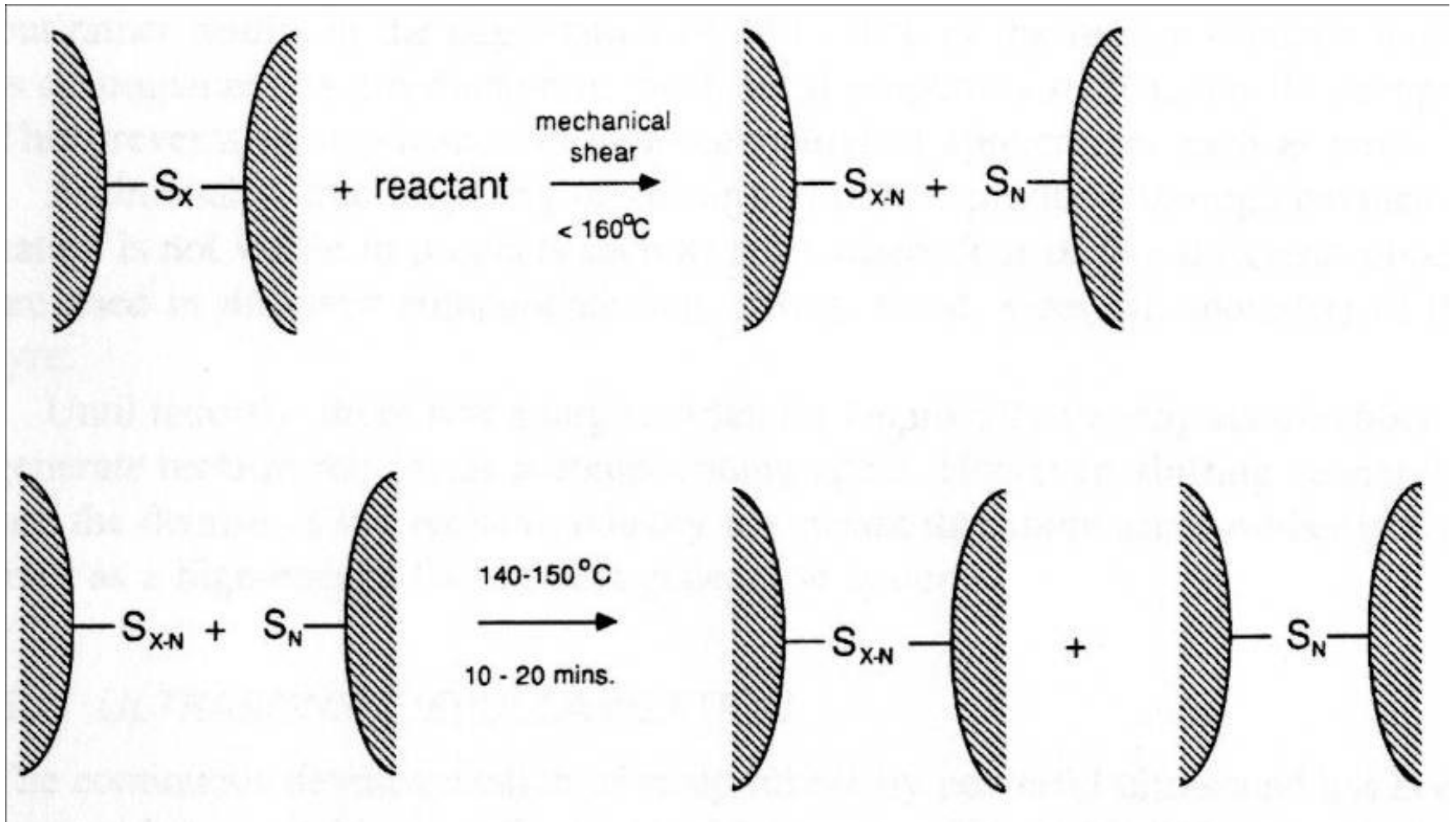
Recycling and devulcanization I

The market for new raw rubber or equivalent remains enormous, with [North America](#) alone using 4.5 million [tons](#) every year. The auto industry consumes approximately 79% of new rubber and 57% of synthetic rubber. To date, recycled rubber has not been used as a replacement for new or synthetic rubber in significant quantities, largely because the desired properties have not been achieved. Used [tires](#) are the most visible of the waste products made from rubber; it is estimated that North America alone generates approximately 300 million waste tires annually, with over half being added to existing stockpiles. It is estimated that less than 10% of waste rubber is reused in any kind of new product. The United States, the [European Union](#), [Eastern Europe](#), [Latin America](#), [Japan](#) and the [Middle East](#) collectively produce about one billion tires annually, with estimated accumulations of three billion in Europe and six billion in North America.

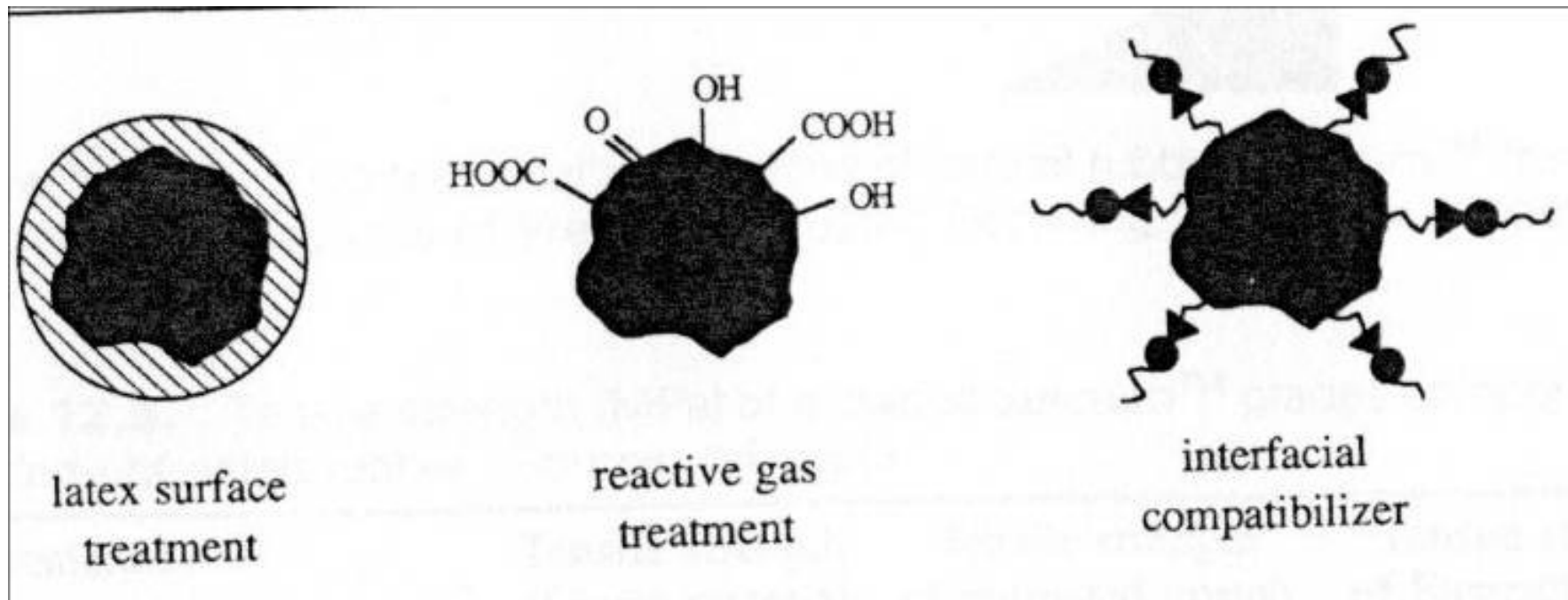
Recycling and devulcanization II

The rubber recycling process begins with shredding. After the steel and reinforcing fibers are removed, and a secondary grinding, the resulting rubber powder is ready for product remanufacture. This inert material can only be used in applications that do not require vulcanization. In the rubber recycling process, devulcanization begins with delinking of the sulfur molecules from the rubber molecules, facilitating the formation of new cross-linkages. Two main rubber recycling processes have been developed: the **modified oil process** and the **water-oil process**. With each of these processes, oil and a reclaiming agent are added to the reclaimed rubber powder, which is subjected to high temperature and pressure for a long period (5–12 hours) in special equipment and also requires extensive mechanical post-processing. The reclaimed rubber from these processes has altered properties and is unsuitable for use in many products, including tires. **Typically, these various devulcanization processes have failed to result in significant devulcanization, have failed to achieve consistent quality, or have been prohibitively expensive.**

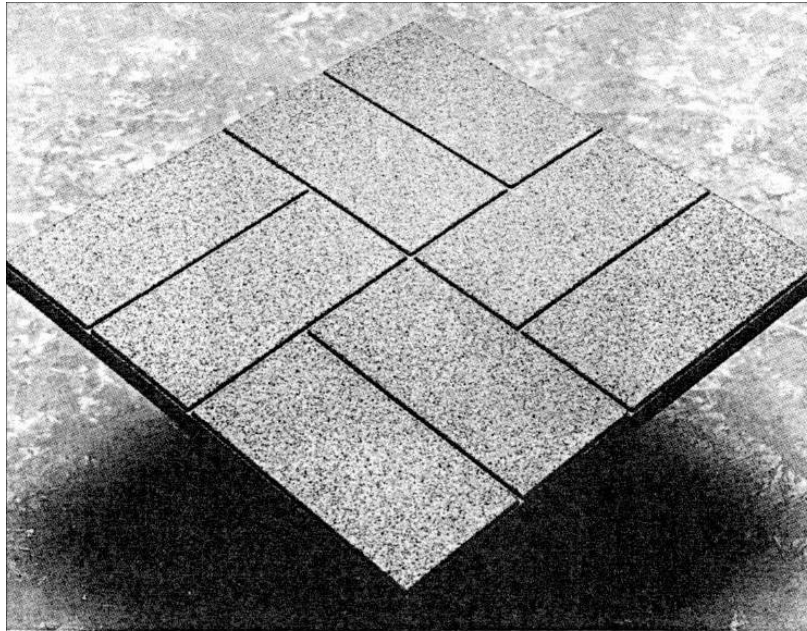
DEVULKANIZACE částic namleté pryže (vulkanizované sírou)



AKTIVACE POVRCHU částic namleté pryže



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!