

I tak lze využít pneumatiky!



16.11.2021

RECYKLACE PRYŽÍ PŘF MU
PŘF 7 2019

1

RECYKLACE VULKANIZÁTŮ (PRYŽÍ)

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

1		Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura.
2		Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě (MLETÍ)
3		Operace na mokré cestě (ČIŠTĚNÍ DRTĚ)
4		Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
5		Recyklace termoplastů. Recyklace PET.
6		Recyklace termosetů.
7	18. 11.	Recyklace vulkanizátů
8	30. 10.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
9	6. 11.	Chemická recyklace.
10	13. 11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
11	20. 11.	Recyklace versus biodegradace
12	27. 11.	Praktické příklady z literatury a praxe I
13	prosinec	EXKURZE I (PETKA CZ)
14	Leden ?	EXKURZE II (SPALOVNA BRNO)

Slovníček na úvod

Jazyk	Výraz pro VSTUPNÍ HMOTU před <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)**

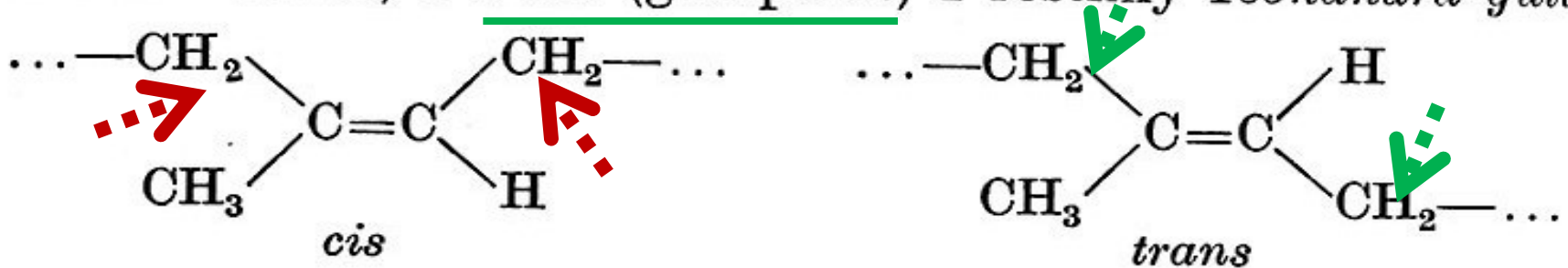
VULKANIZACE OBECNĚ

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

POLYTERPENY = POLYISOPRENY

IZOMERY

Polyizopren se vyskytuje ve dvou formách, a to ve formě *cis* (přírodní kaučuk) a *trans* (gutaperča) z rostliny *Isonandra gutta*.



cis -1,4 polyizopren - označení se vztahuje k hlavnímu řetězci

Přírodní kaučuk

- Vulkanizuje
- Málo odolný proti oxidaci (atmosférickému stárnutí)
- Elastický za normální teploty

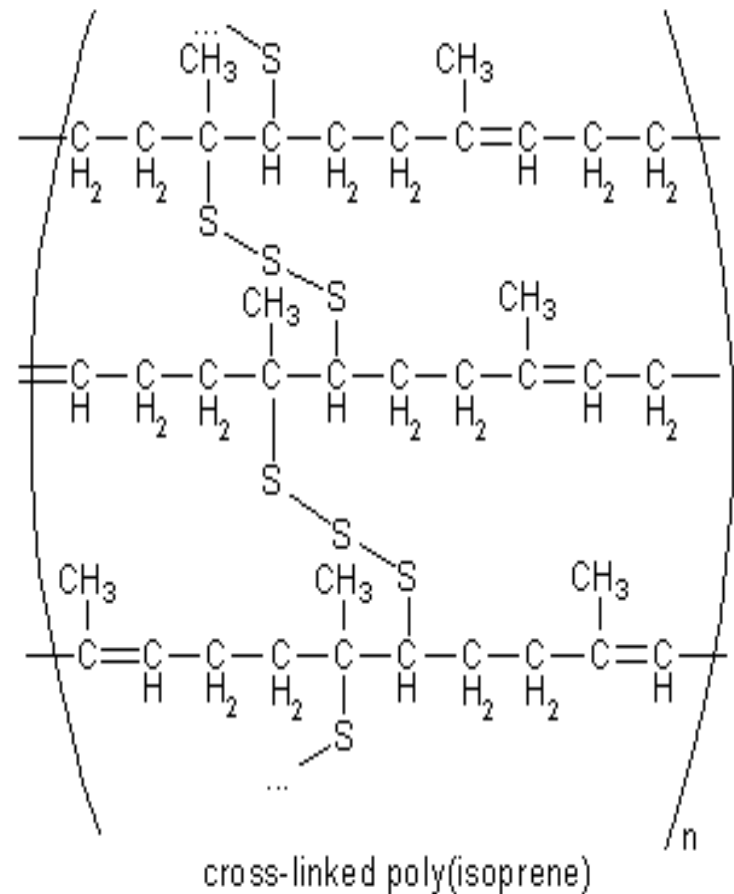
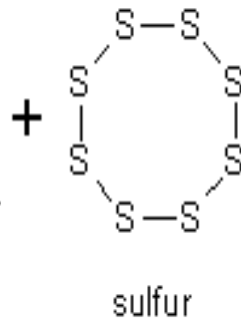
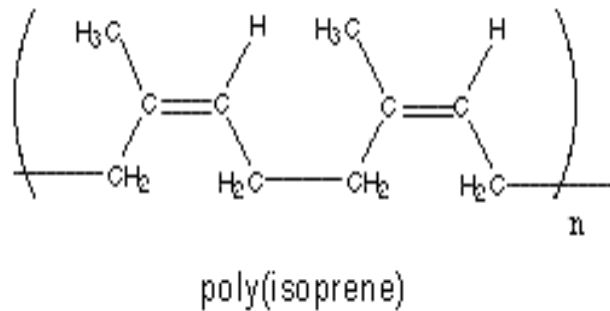
Gutta (*GUTTAPERČA*)

- Nevulkanizuje
- Odolnější proti oxidaci (atmosférickému stárnutí)
- Není elastický za normální teploty
- Měkne a je elastický nad cca. 50 °C
- **TERMOPLAST**
- **Z JINÉ ROSTLINY NEŽ PŘÍRODNÍ KAUČUK**

REC

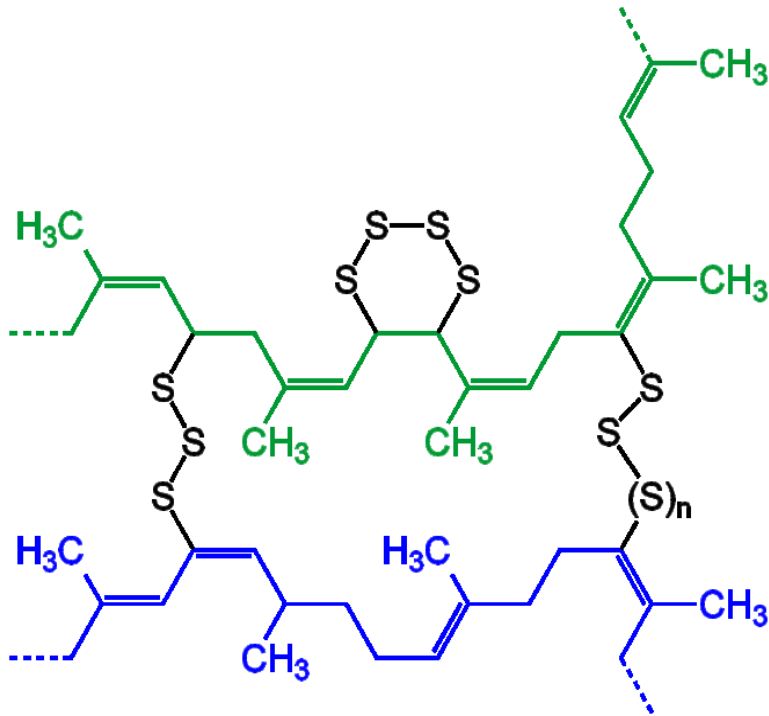
VULKANIZACE přírodního kaučuku (*cis*-1,4-polyisopren) SÍROU

**SÍŤOVÁNÍ
NEJDE PŘES
DVOJNÉ VAZBY!**



VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Elementární sírou 1



Směsi s PŘÍRODNÍM KAUČUKEM se VULKANIZUJÍ při teplotách 150 – 180 °C. Syntetické kaučuky se VULKANIZUJÍ při teplotách 180 – 220 °C

VULKANIZACE VĚTŠINOU NEJDE PŘES ZREAGOVÁNÍ DVOJNÉ VAZBY, TA SE VĚTŠINOU ZACHOVÁ > CITLIVOST NA OZÓN

VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Elementární sírou 2

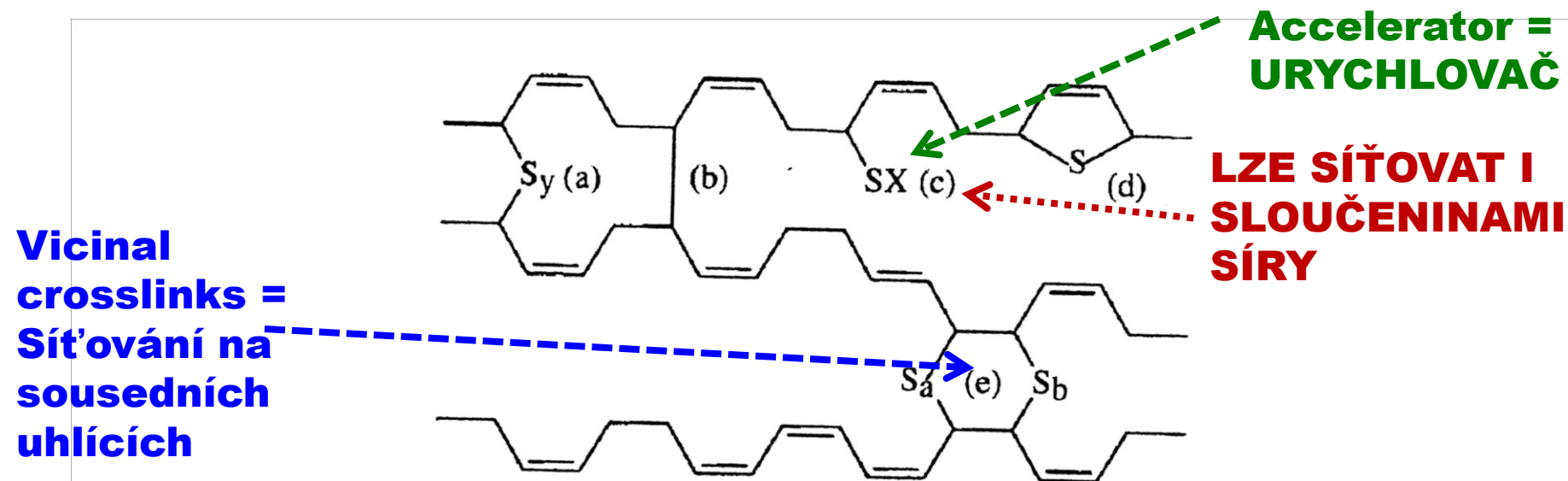


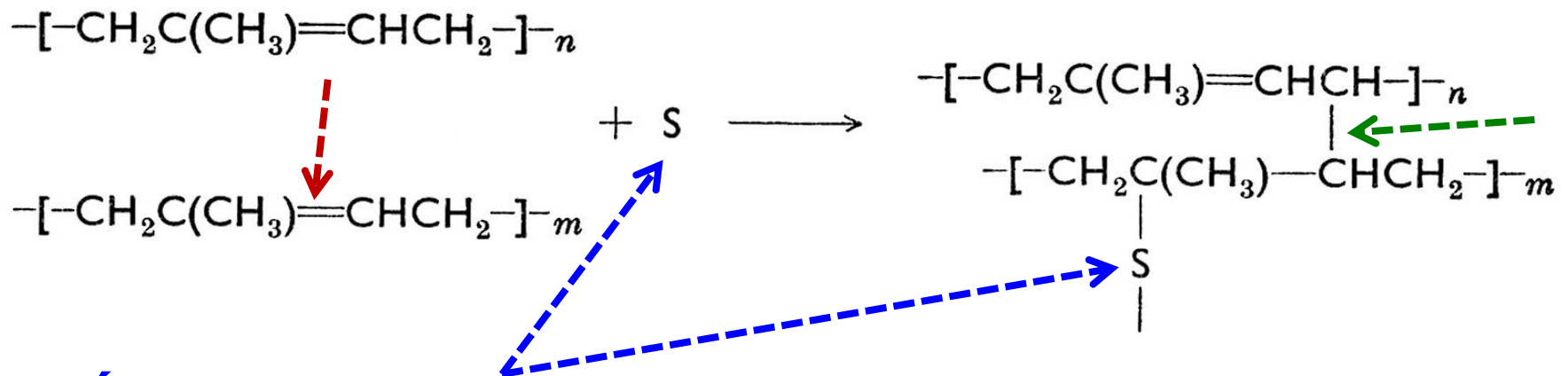
FIG. 2. — Various chemical structures encountered in accelerated sulfur vulcanization. (a) sulfur crosslinks ($y = 1$ mono, $y = 2$ di and $y > 2$ polysulfide crosslinks); (b) carbon-carbon crosslink; (c) pendant accelerator sulfide where X is the accelerator moiety; (d) cyclic sulfide; and (e) vicinal crosslinks that have junction points at common olefin chains and constitute only one elastically effective crosslink. Figure adapted from Nieuwenhuizen *et al.*³

Pouze toto sesíťování tvoří elastické (pružné) chování

VULKANIZACE PŘÍRODNÍHO KAUČUKU

Elementární sírou 3

Tady uvažují i vazbu C-C, na kterou se „spotřebovala“ jedna dvojná vazba, což není obvyklé!



SÍRA jako atom je napsána jen pro zjednodušení

MŮŽETE SE TEDY SETKAT S RŮZNÝMI ZÁPISY VULKANIZACE, KDE ASI SPRÁVNÉ JSOU NA DVOU PŘEDEŠLÝCH SNÍMCÍCH

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 zlepšují vlastnosti kaučuků, např. pevnost v tahu, **vrátlost 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

BUNA – butadien
katalýza sodíkem



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 stejně 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

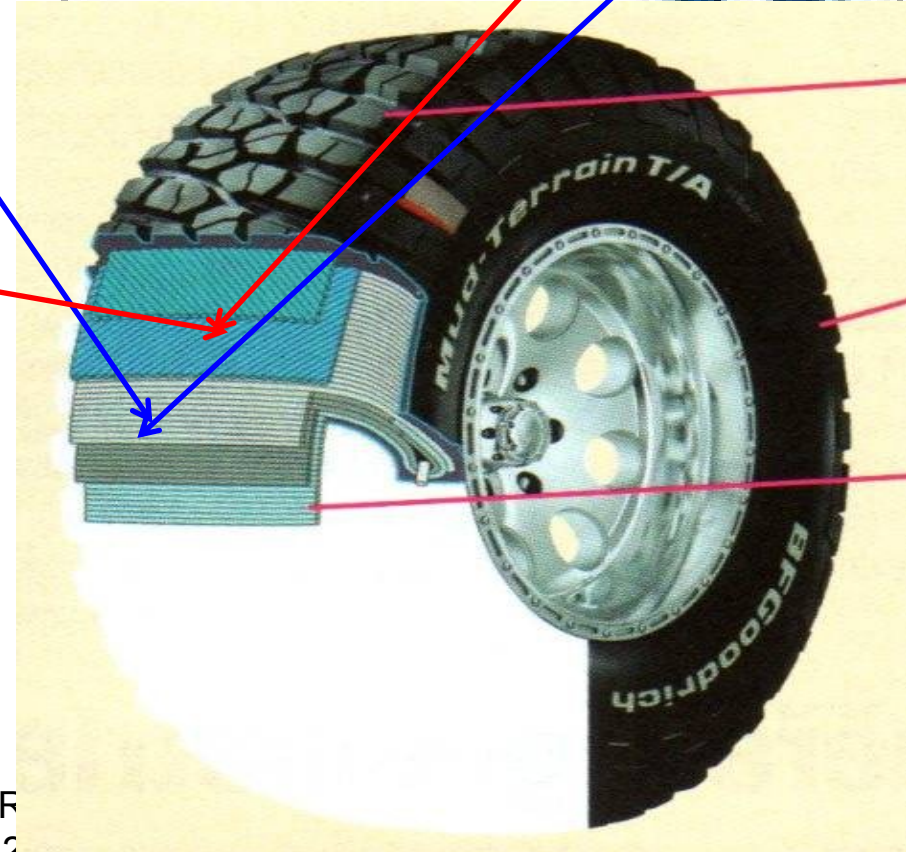
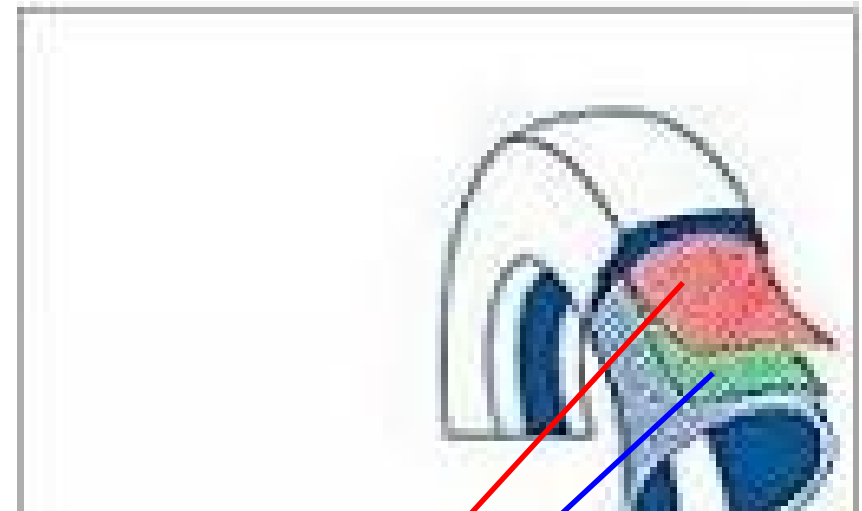
RECYKLACE	ZDROJ
Regenerát z vlastních zdrojů Materiál získaný z vlastního technologického odpadu, určený pro použití uvnitř podniku	ZMETKY, VÝROBKY PO ZKOUŠKÁCH, NÁJEZDY, ČISTÍCÍ MATERIÁL
Recyklovaný plast Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem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

Hlavní zdroje pryže pro recyklaci

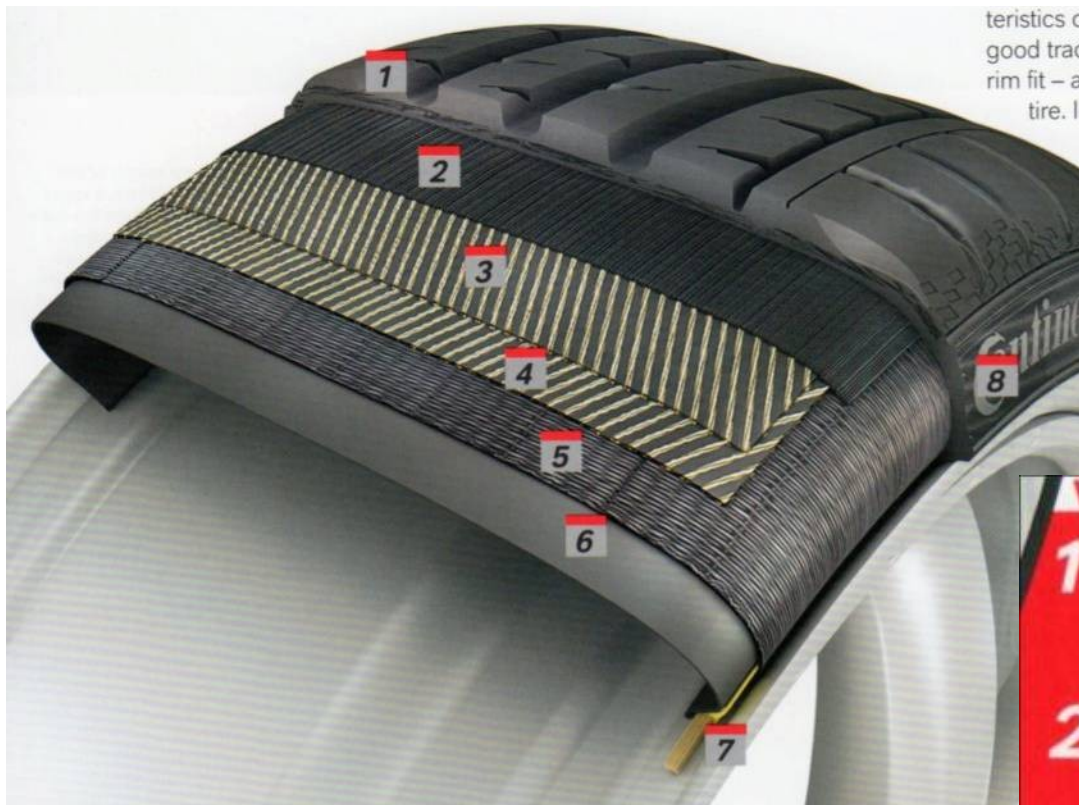


Radiální konstrukce pneumatiky

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)



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

- 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

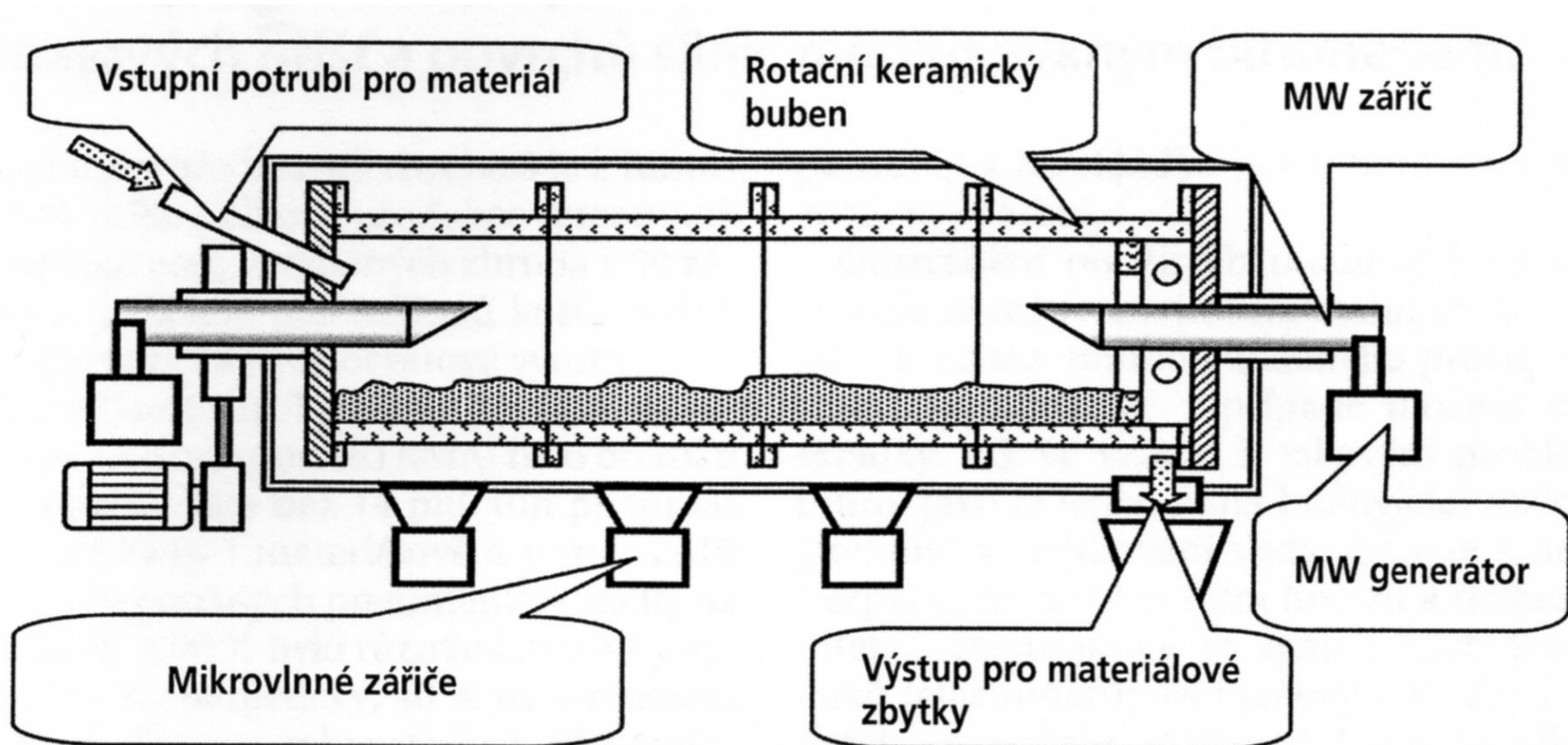
Materiálové složení pneumatiky

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

Ročně se vyrobí cca. 15 milionů tun pneumatik (údaj z roku 2015)

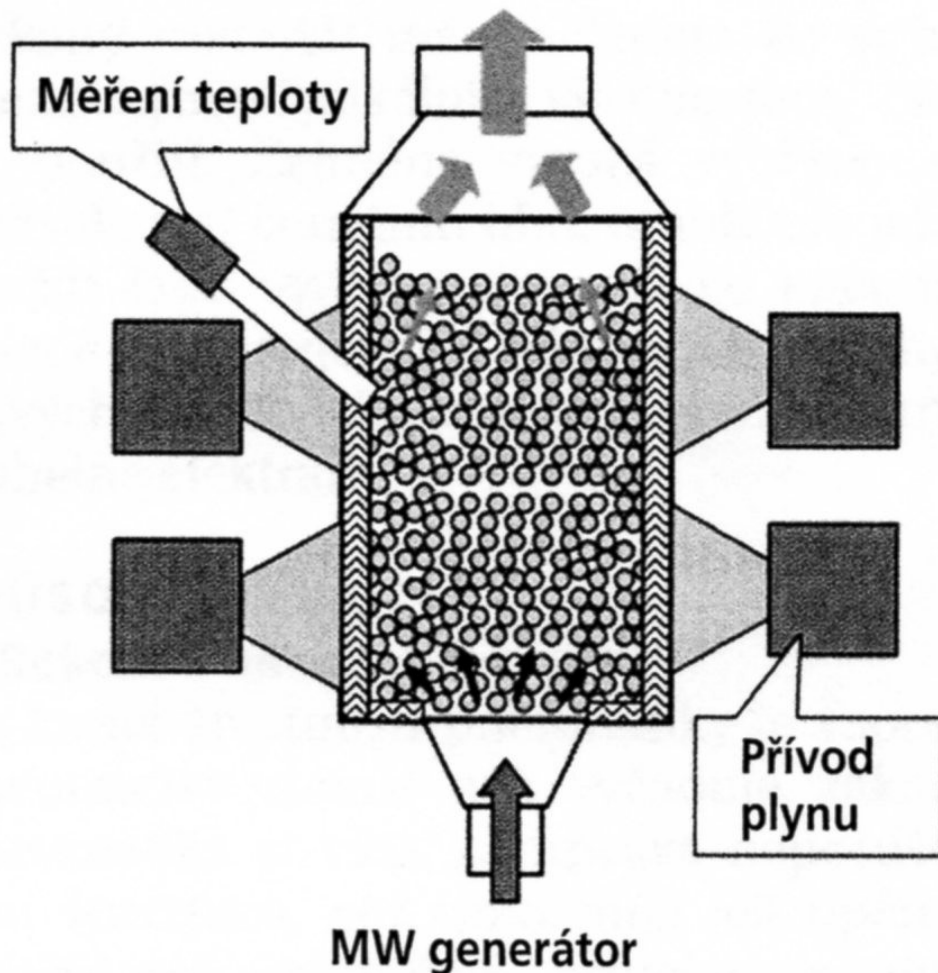
Podle European Tyre and Rubber Manufacturers Association (ETRMA) bylo od roku 1999 využito více než 14 mil. tun pneumatik energeticky i materiálově a v roce 2010 pouze 4 % použitých pneumatik skončily na skládkách a 96 % bylo různými způsoby využito (38 % energeticky, 40 % materiálovou recyklací, 8 % pro rekonstrukce, 10 % opět-
né využití). I když Evropská unie podporuje

Využití mikrovlnných zářičů pro surovinovou recyklaci pneumatik 1



Využití mikrovlnných zářičů pro surovinovou recyklaci pneumatik 2

Experimenty na SVŠT Bratislava (podle ODPADY 9/2017)



Energeticky zajímavé složky syntézního plynu získaného zplyňováním odpadních pneumatik

Složka	Množství (% mol.)
Etan + eten	1,194
Propan +propen	0,123
Oxid uhličitý	3,071
Kyslík	0,000
Dusík	47,833
Metan	21,035
Oxid uhelnatý	4,763
Vodík	20,115

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%

Primární recyklace pryže 1

Energetické ekvivalenty nových plášťů a obnovovaných plášťů

Typ pláště	Energetický ekvivalent [MJ na 1 plášť]		Energetický ekvivalent [MJ kg ⁻¹]		Úspora [%]
	Nový plášť	Obnovovaný plášť	Nový plášť	Obnovovaný plášť	
pro osobní automobily	1 200	425	165	58	64
pro nákladní automobily	4 750	1 200	116	30	74
zadni traktorový	8 500	2 240	120	32	73

**OBNOVOVANÉ = PROTEKTOROVANÉ
PLÁŠTĚ**

PROTEKTOROVANÉ PLÁŠTĚ

&

SOUČASNÝ VÝZNAM TOHOTO POSTUPU

- Význam se po roce 1990 zmenšil >
PROČ?
 - Vyšší výkony a hmotnosti osobních aut
 - Vyšší povolené rychlosti
 - Vyšší roční nájezdy aut
- Co stále hovoří pro protektorování?
 - Cena, hlavně nákladní pneumatiky,
 - Vysoký počet starších aut

Primární recyklace pryže 2

Vlastnosti vulkanizátů nastavených velmi jemnou pryžovou moučkou

Parametr	Vulkanizát				
	1	2	3	4	5
SBR 1500/dsk	100	100	100	100	100
saze N 330/dsk	50	50	50	50	50
oxid zinečnatý/dsk	4	4	4	4	8,2
stearová kyselina/dsk	2	2	2	2	4,1
aromatický olej/dsk	8	8	8	8	8
antioxidant/dsk	1,5	1,5	1,5	1,5	—
urychlovač/dsk	1,2	1,2	1,2	1,2	3,1
síra/dsk	3,2	3,2	3,2	3,2	4,1
jemná pryžová moučka/dsk	0	50	100	150	210
jemná pryžová moučka/%	0	22,7	37,1	46,9	54,2
vulkanizace 190 °C/11					
150 °C/min	21,5	22,0	22,2	24,0	15,5
pevnost/MPa	22,2	22,9	19,0	14,4	20,0
tažnost/%	380	440	490	465	395
modul 300**)/MPa	17,3	13,7	9,6	7,6	12,9
tvrdost Shore A	68	67	64	61	67

*) Charakteristický parametr hodnocení kaučukové směsi.

***) Modul 300 % v protažení.

Primární recyklace pryže 2

- Pryžová moučka se vyrábí **BROUŠENÍM VÝROBKU**, většinou pneumatiky
- Následuje **TŘÍDĚNÍ PODLE VELIKOSTI** částic, vhodné jsou částice **pod 250 μm**
- **Problém v různorodosti pryží (většinou směsi syntetických kaučuků a přírodního kaučuku)**
- **Co se zbytkem pneumatiky?**

Pryžová moučka může být:

Typ odpadu	Výskyt
Regenerát z vlastních zdrojů Materiál získaný z vlastního technologického odpadu, určený pro použití uvnitř podniku	Zmetky, výrobky po zkouškách atd., ALE VŽDY NEPOUŽITÉ VÝROBKY
Regenerát z vnějších zdrojů Materiál z technologického odpadu, zpracováváný nebo přepracováváný mimo podnik, v němž vznikl	Výkup POUŽITÝCH pneumatik
Recyklovaný plast Materiál získaný recyklováním UŽIVATELSKÉHO plastového odpadu, tento materiál je většinou předmětem dalších zpracovatelských operací vedoucích k výrobku	Kaučukové směsi s využitím POUŽITÝCH pneumatik, tj. UŽIVATELSKÉHO ODPADU

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

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**

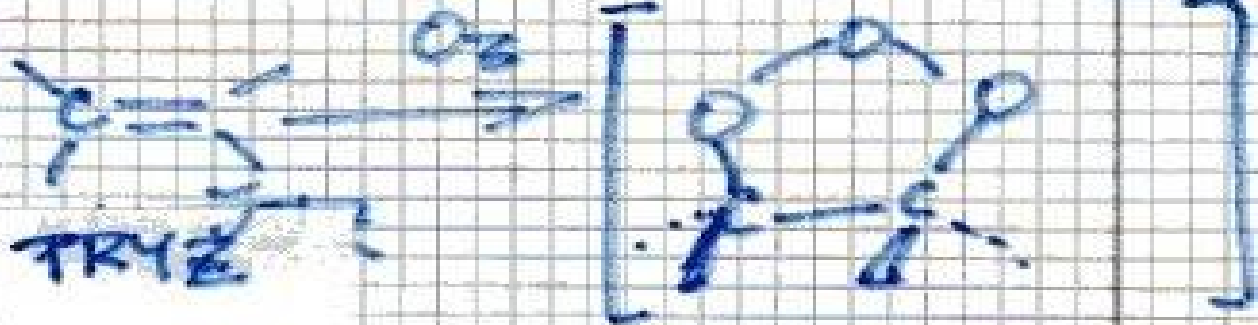
Česky

**Chemická
recyklace plastů,
chemické
recyklování
plastů,
rekonstituce
plastového
odpadu**

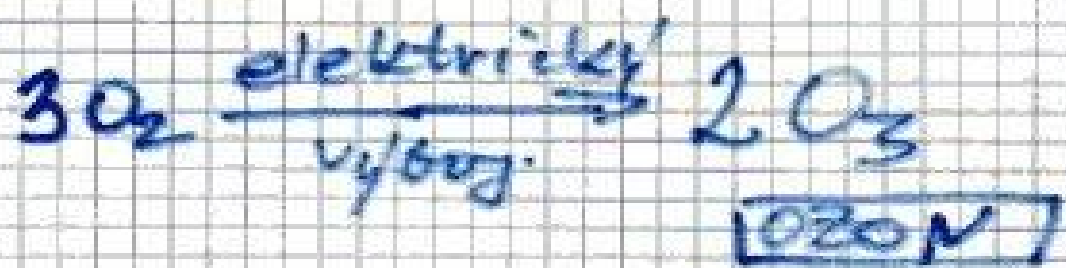
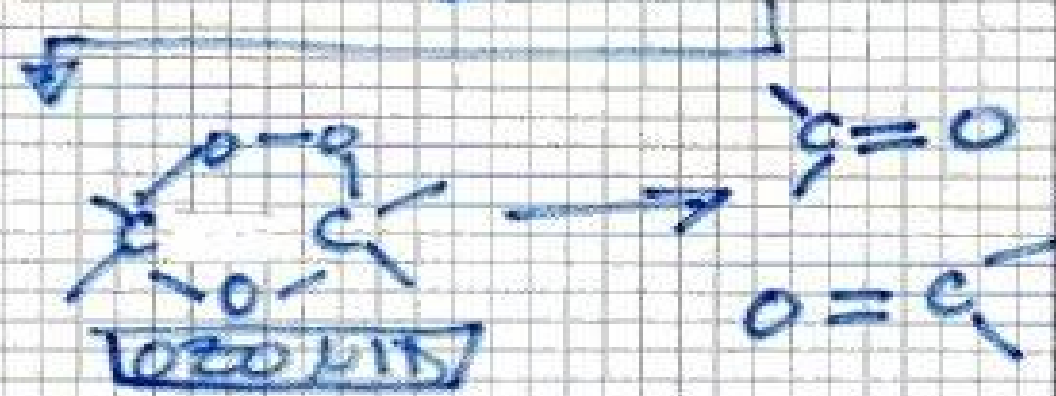
anglicky

**Reconstitution of
plastic waste,
Chemical
recycling – běžně
se používá, ale
není v této normě**

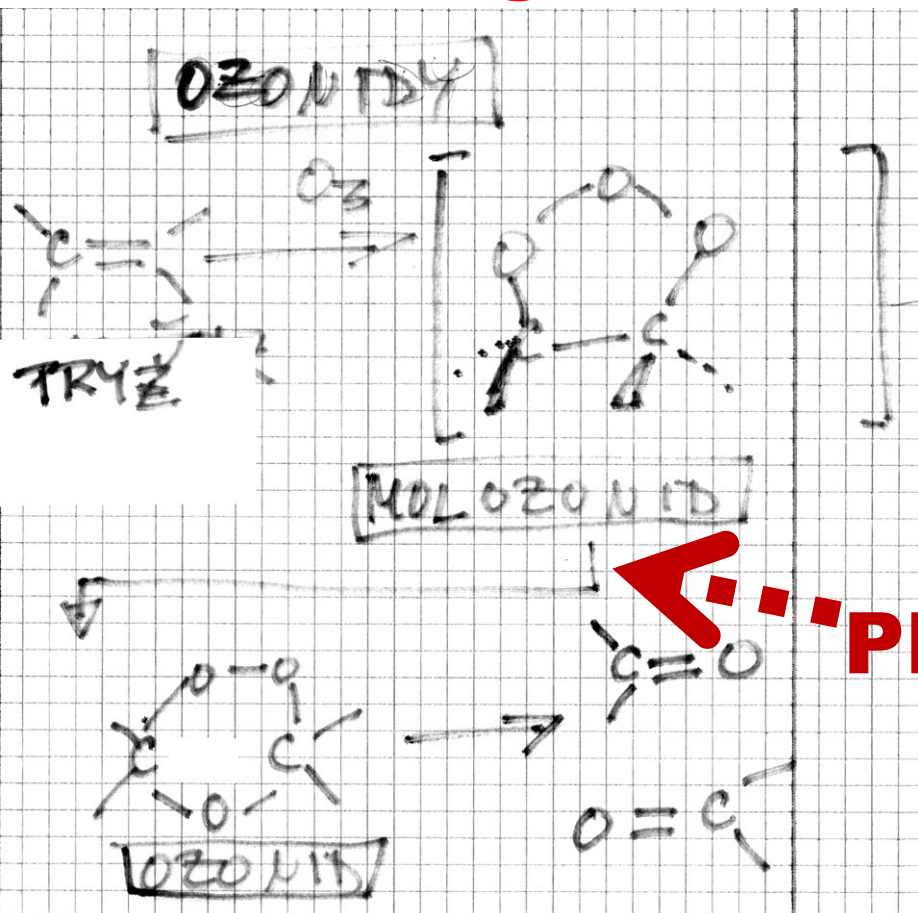
0201DY



MOLOZONID



Degradace kaučuku ozónem

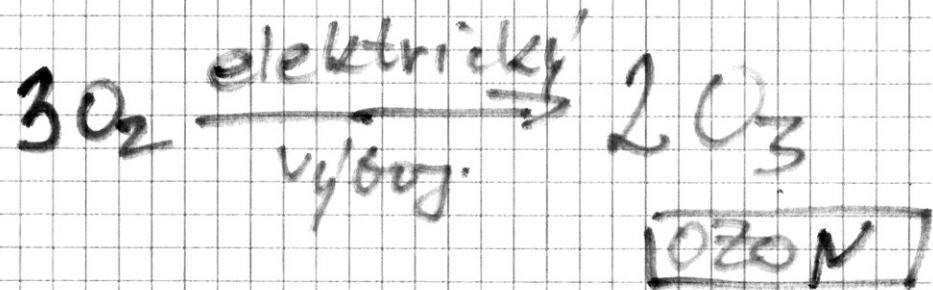


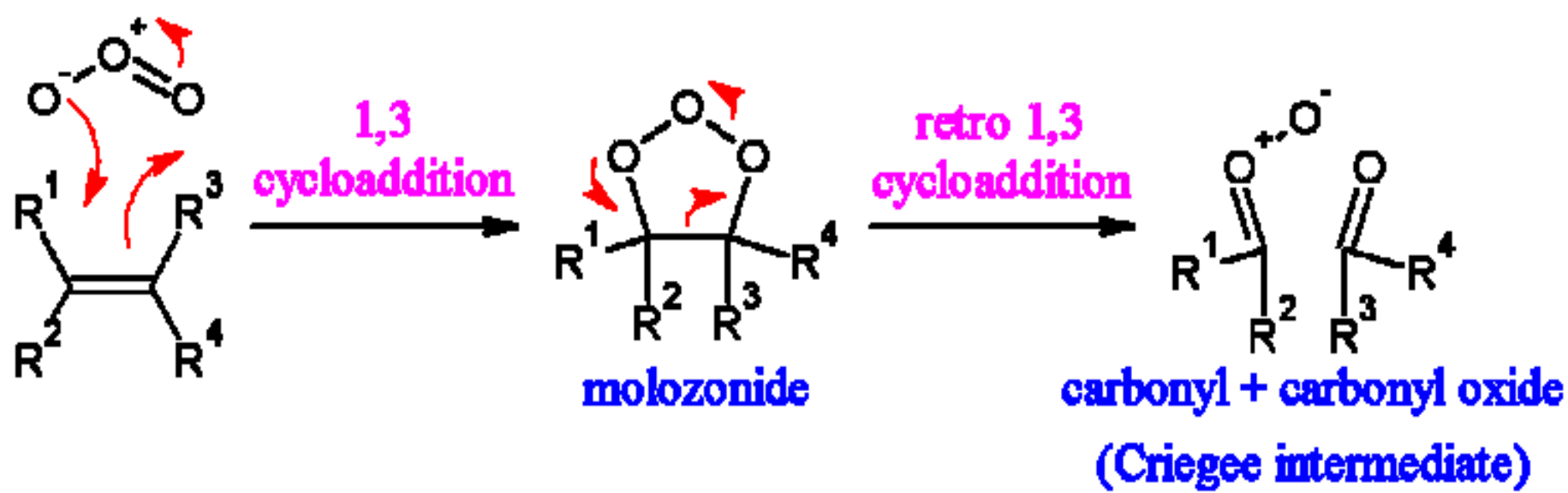
Ozón je přirozenou součástí ovzduší a vzniká např. při blesku (elektrický výboj v atmosféře)

Vzniká i uměle

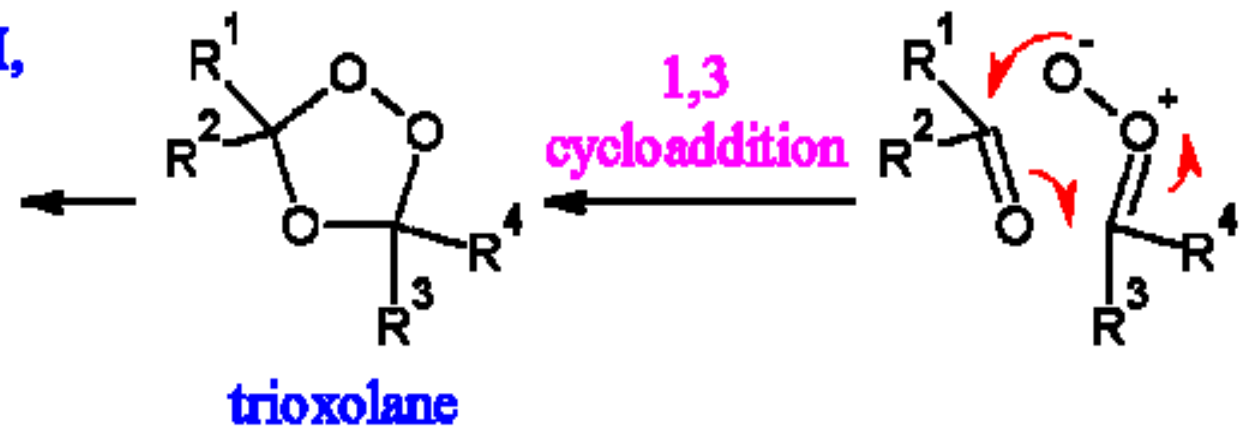
PŘESMYK

Třetí kyslík oxiduje
obvykle zinek (Zn) (či
jinou látku), který působí
jako katalyzátor rozkladu
OZONIDu





flip carbonyl



Reductive Workup:-
ketones ($R^N = \text{alkyl, aryl}$)

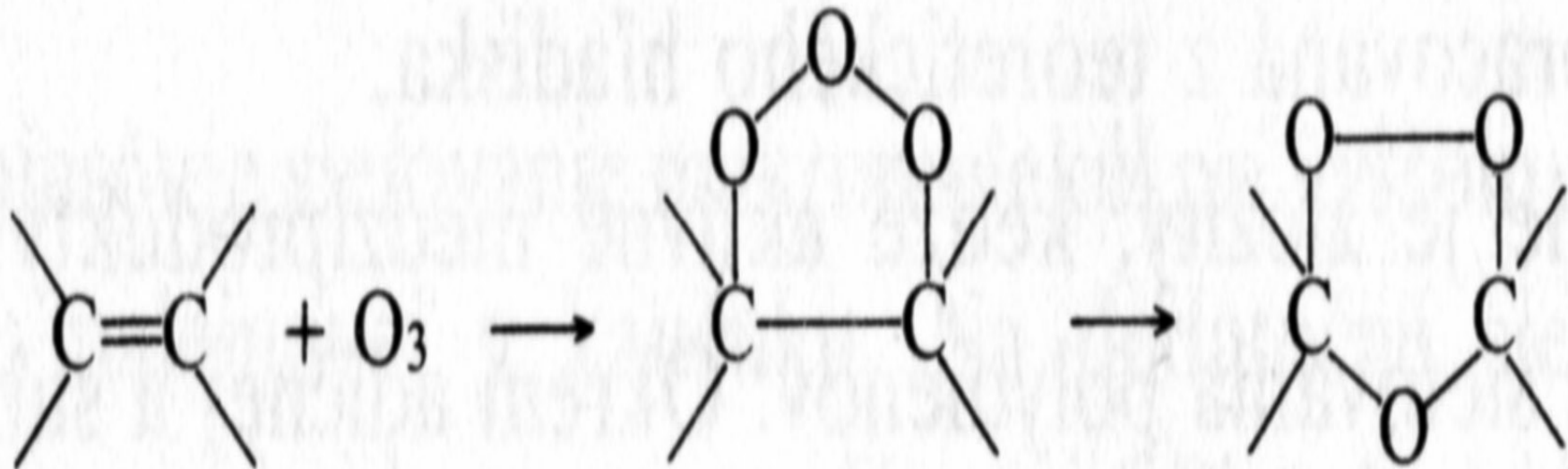
aldehydes ($R^1 \ \& \ R^3 = \text{H}$,
 $R^2 \ \& \ R^4 = \text{alkyl, aryl}$)

Oxidative Workup:-
acids ($R^1 \ \& \ R^3 = \text{H}$,
 $R^2 \ \& \ R^4 = \text{alkyl, aryl}$)

Degradace kaučuku ozónem

Ozón je přirozenou součástí ovzduší a vzniká např. při blesku (elektrický výboj v atmosféře)

ANTIOZONANT – látka chránící kaučuk a pryže před reakcí s ozónem, která je NEŽÁDOUCÍ



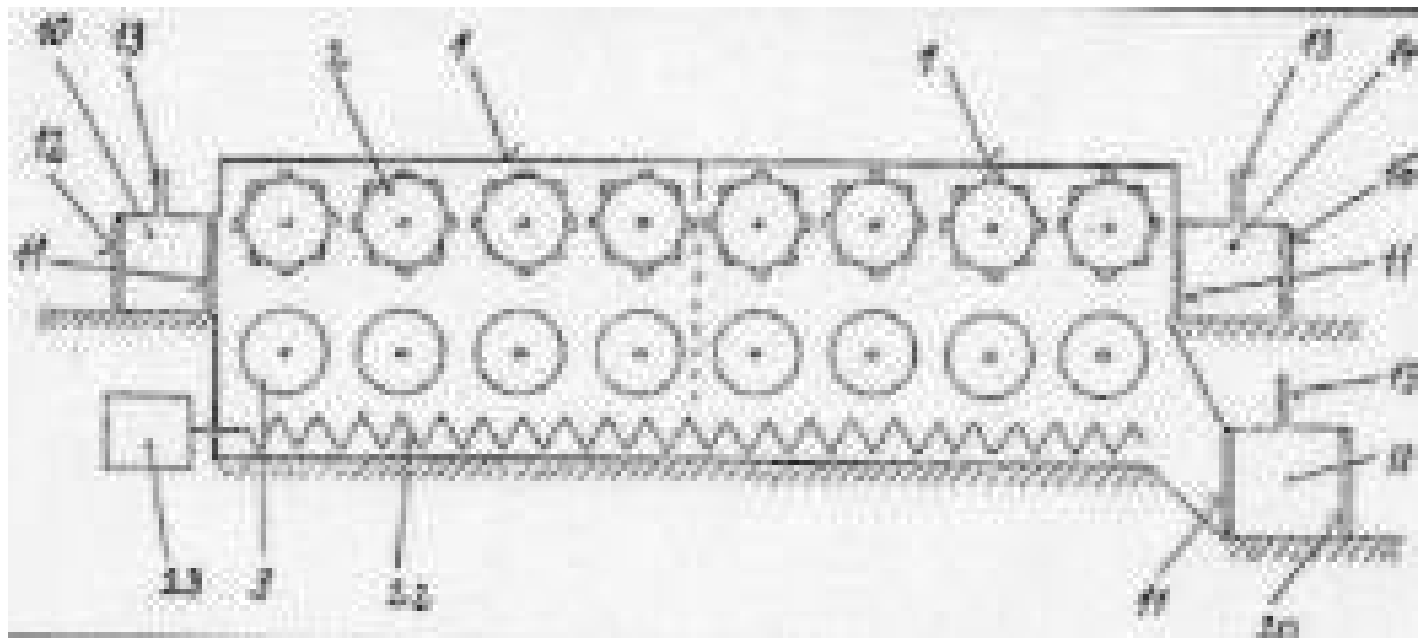
Ozónová degradace pneumatik

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> >

Material Behaviour

Determination of optimum De-Link R concentration in a recycled rubber compound

U.S. Ishiaku*, C.S. Chong, H. Ismail

School of Industrial Technology, Universiti Sains Malaysia, 11800 Minden, .

Received 16 May 1998; accepted 14 July 1998

U.S. Ishiaku et al. / Polymer Testing 18 (1999) 621-633

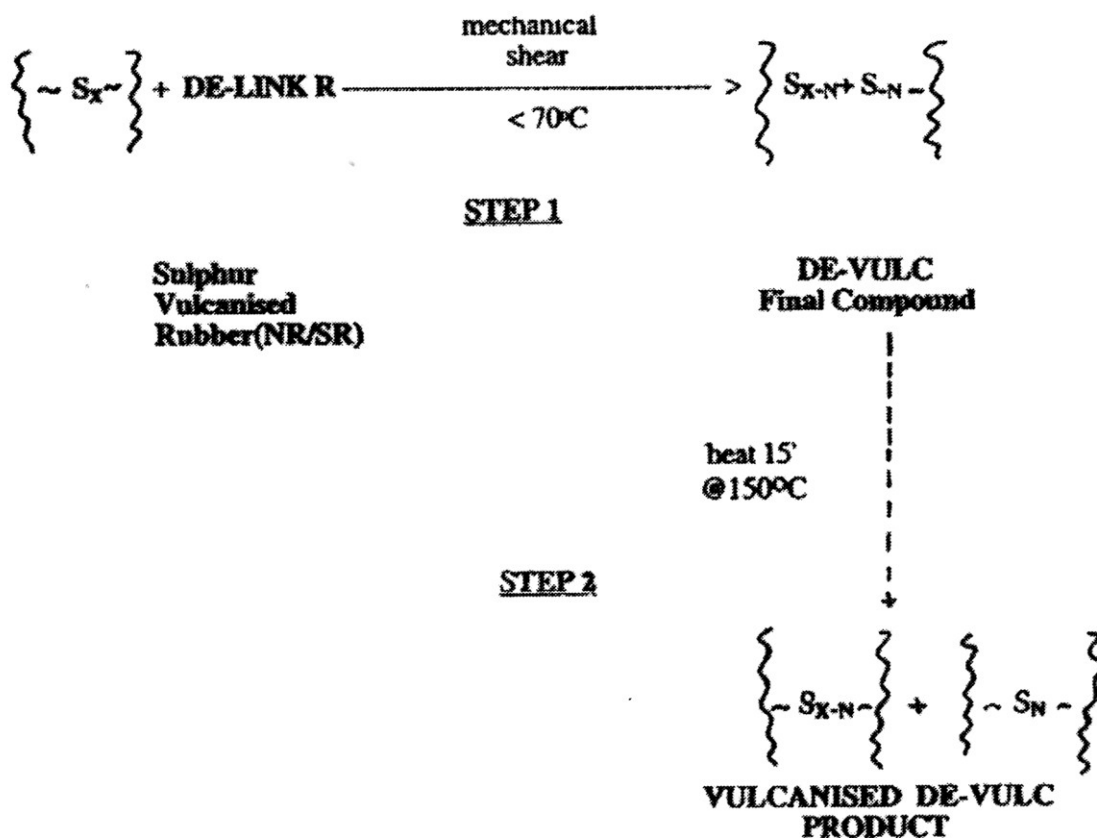
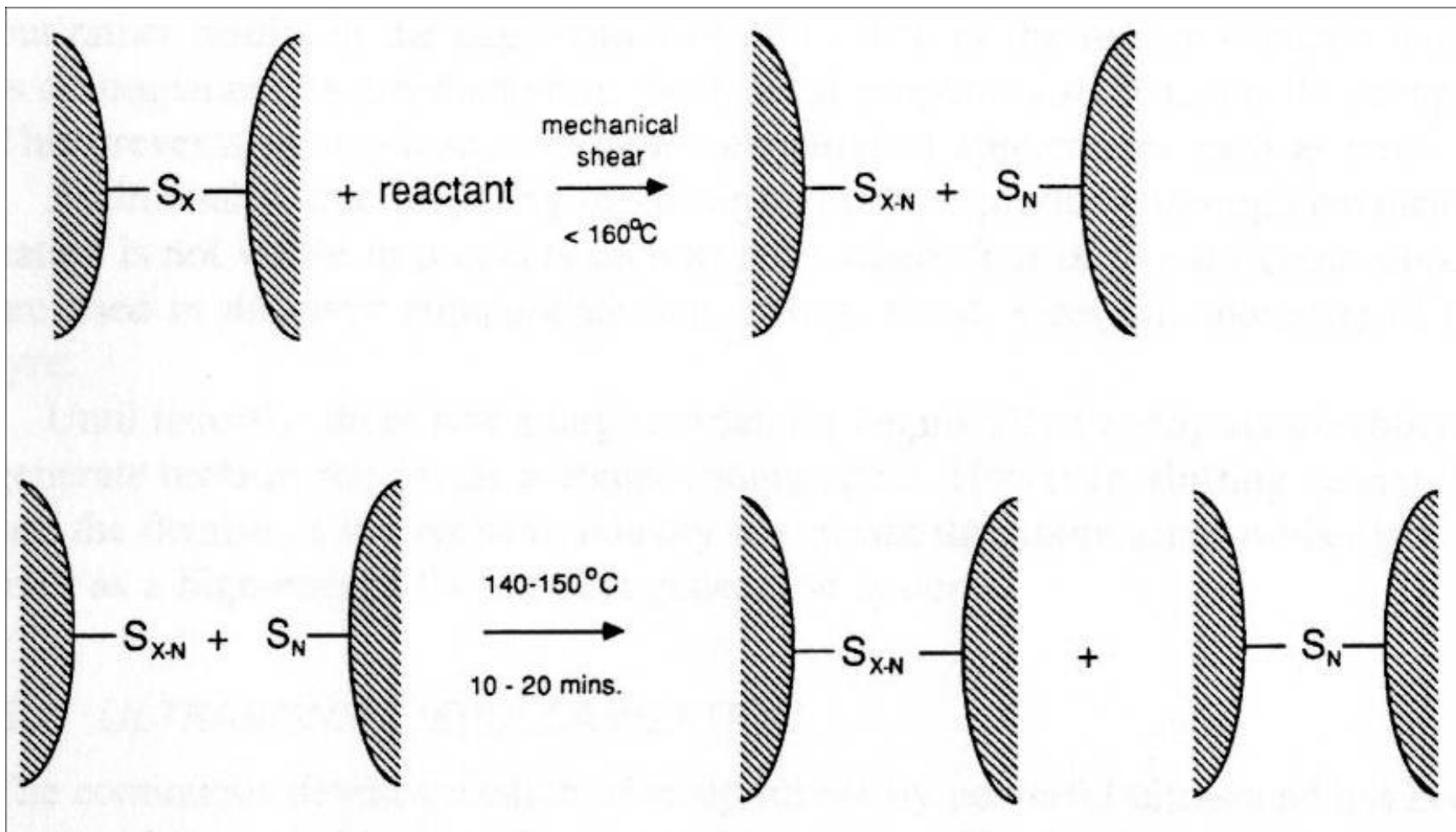
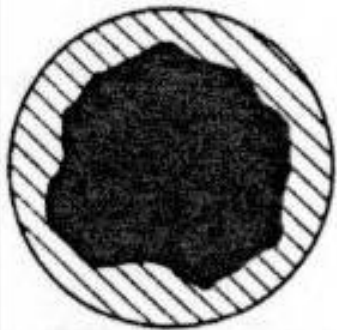


Fig. 1. The De-Link R system of recycling scrap rubber [15].

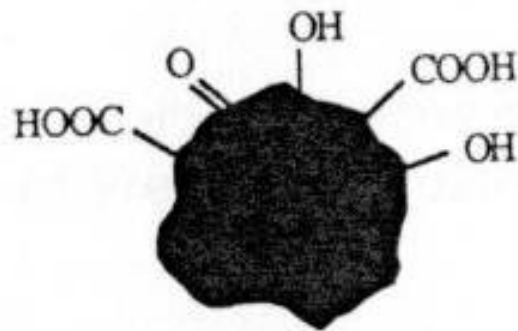
DEVULKANIZACE částic namleté pryže (vulkanizované sírou)



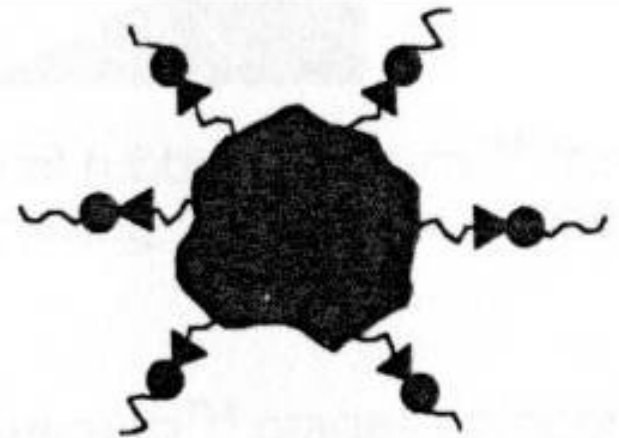
AKTIVACE POVRCHU částic namleté pryže



latex surface
treatment



reactive gas
treatment



interfacial
compatibilizer

**Jsem v kontaktu s jednou firmou z
Prahy, která má zvládnutou
DEVULKANIZACI PRYŽE +
OPĚTOVNOU VULKANIZACI NA
VÝROBEK**

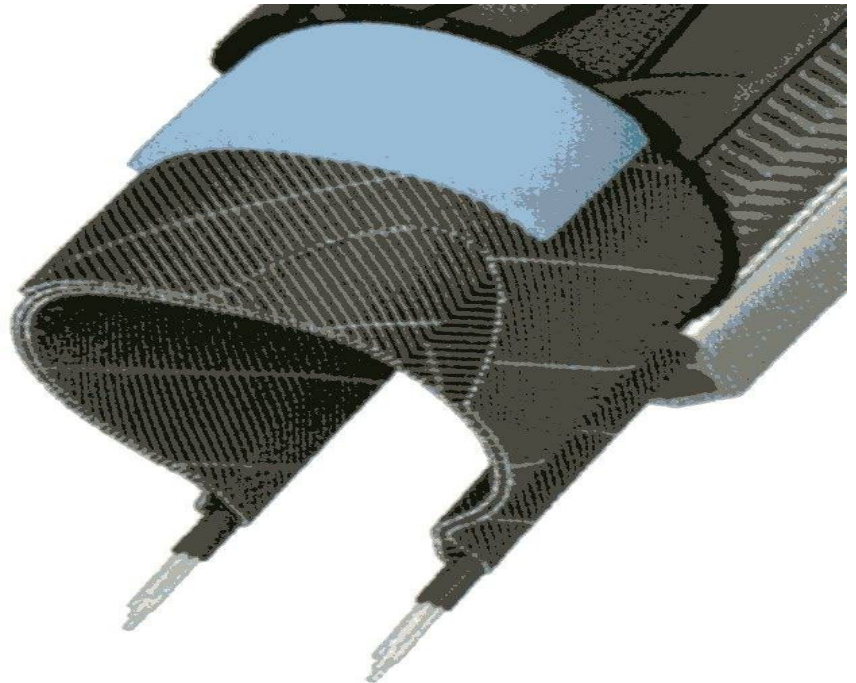
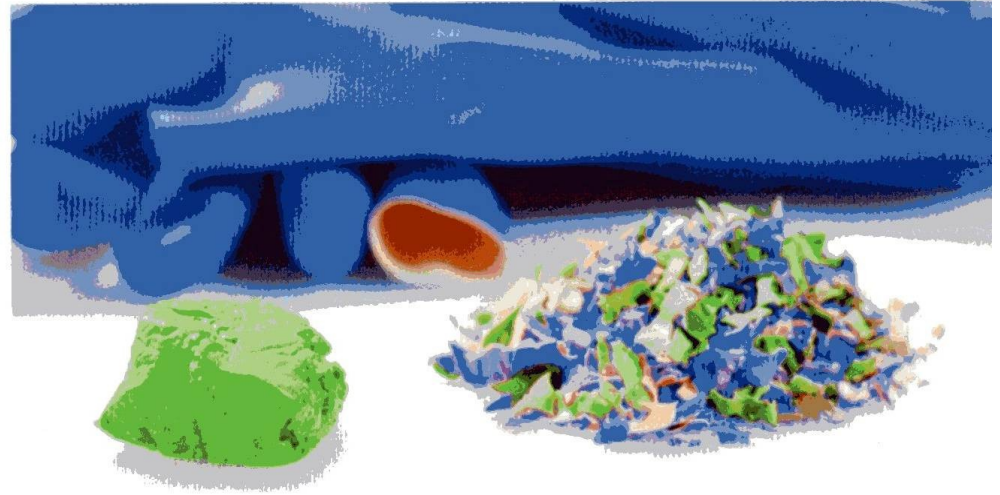
**Nechtějí mi ale dát ani malý vzorek,
protože se obávají ukradení myšlenky.
Nyní pracují na PŘIHLÁŠCE
VYNÁLEZU.**

**Až to napíšou a podají, pak možná
dostanu i vzorek.**

PROBLÉM: zápach

Využití v konstrukci pláštěů na kola

Staré výrobky z přírodního kaučuku (jako rukavice, duše) jsou rozřezány a několika dalšími výrobními postupy použity jako základní materiál pro ochranné pásy.



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.

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 <u>Feedstock recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u>
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into energy <u>Energy recovery – běžně se používá, ale není v této normě</u>

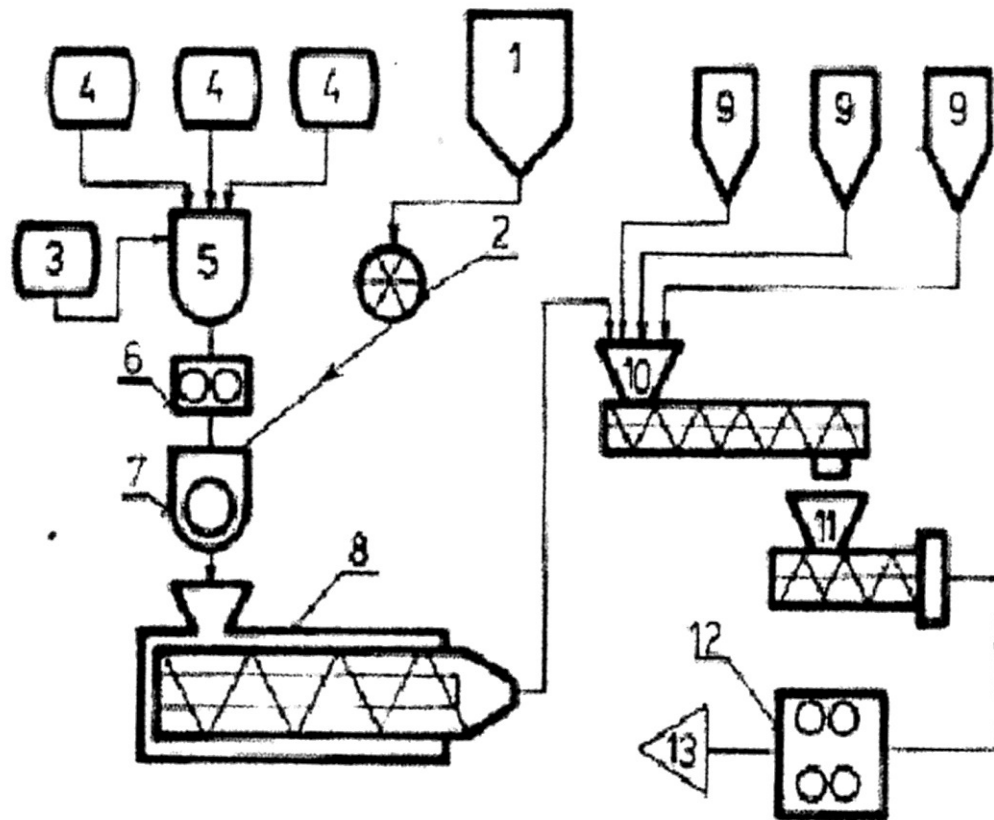
Recycling and devulcanization I

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.**

Regenerace pryže v extruderu



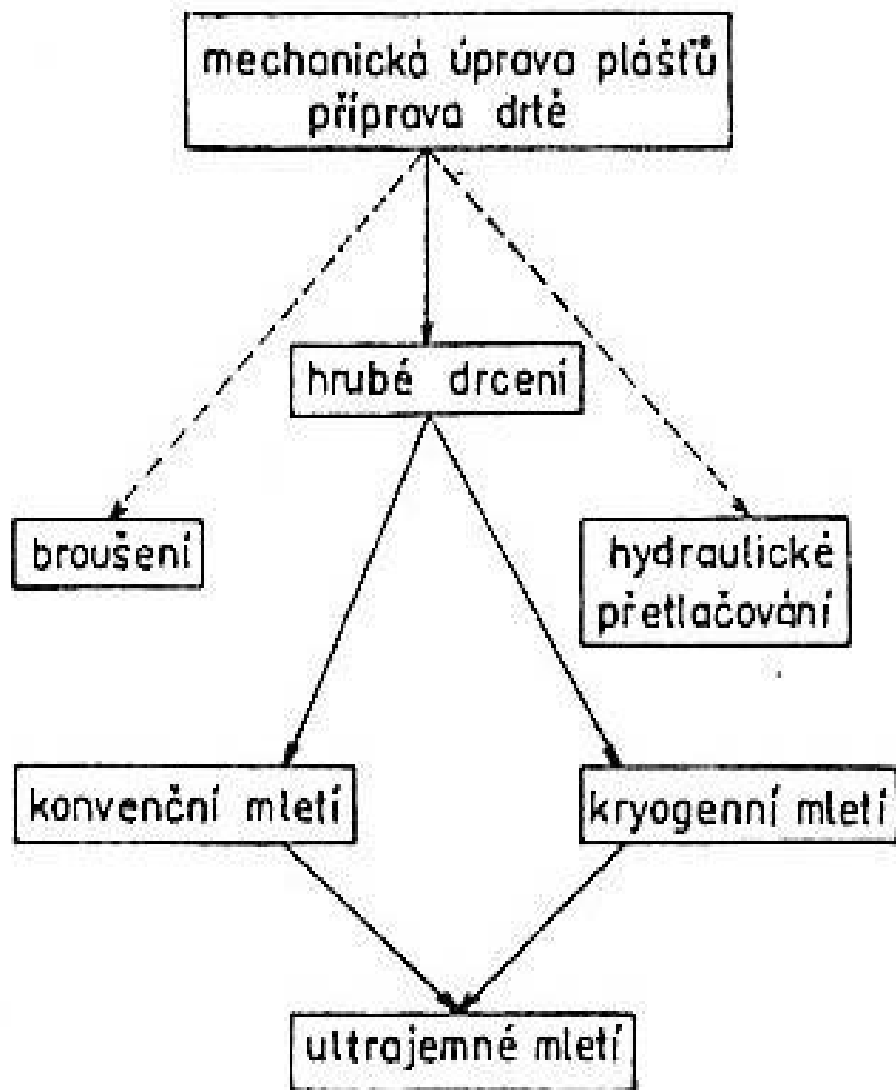
- 1 – zásobník pryžové drtě,
2 – dávkování drtě, 3 –
zásobník chemikálii, 4 –
zásobníky regeneračních olejů,
5 – směšovací zásobník, 6 –
dávkovací zařízení, 7 –
směšovač, 8 – vytlačovací
stroj Reclaimator, 9 –
zásobníky přísad, 10 –
šnekový dopravníkový mísič,
11 – granulační vytlačovací
stroj, 12 – válcovací rafinační
linka, 13 – výstup regenerátu

Obr. 36. Regenerace pryže ve vytlačovacím stroji

Proč ZATÍM není chemická recyklace pryže dominantní?

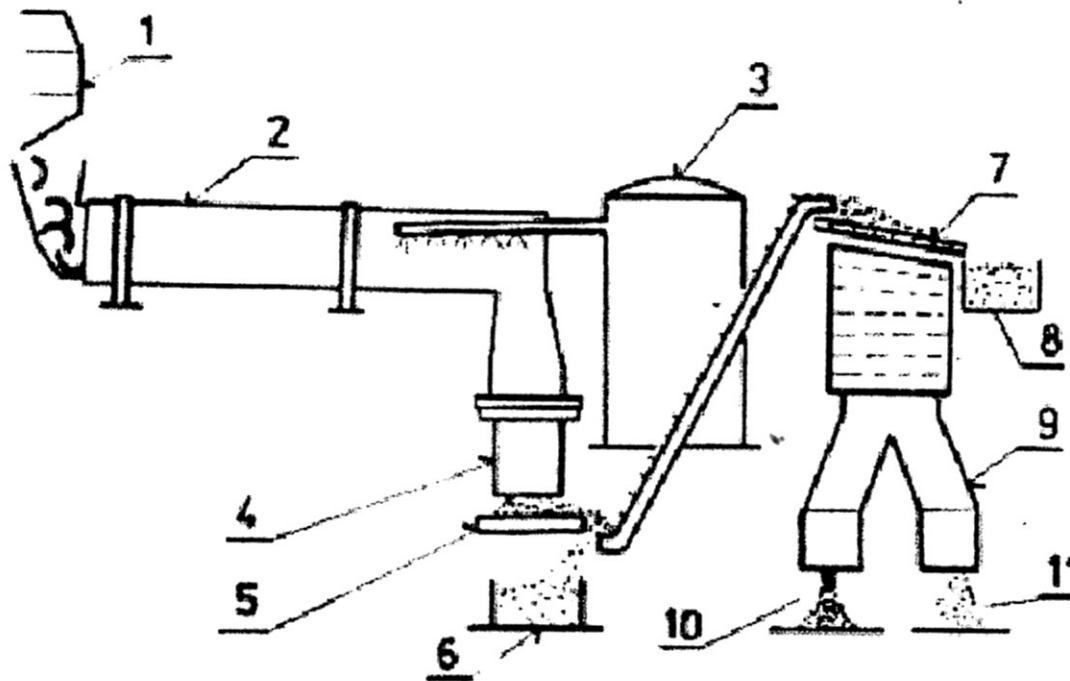
- **Velké množství pryžových receptur**
- **Velké nároky na nové pneumatiky**
- **Málo výrobků s minimálními nároky na mechanické vlastnosti, např. podlahoviny**
- **Problém úplného vyčištění od kovů a organických vláken**





Obr. 6. Různé způsoby přípravy drtě z ojetých plášťů

Kryogenní drcení plášt'ů



Obr. 8. Zařízení pro kryogenní drcení ojetých plášt'ů

1 – drtič na hrubé drcení plášt'ů, 2 – rotační mrazicí tunel, 3 – zásobník kapalného dusíku, 4 – kladivový mlýn, 5 – magnetický odlučovač, 6 – ocelový odpad, 7 – vibrační třidič, 8 – odpadní textil,

9 – separace kordů, 10 – hrubá drť pro zpětné mletí, 11 – jemná drť pro recyklaci

Investiční provozní náklady jsou velké

Mletí pneumatik – systém firmy KAHL



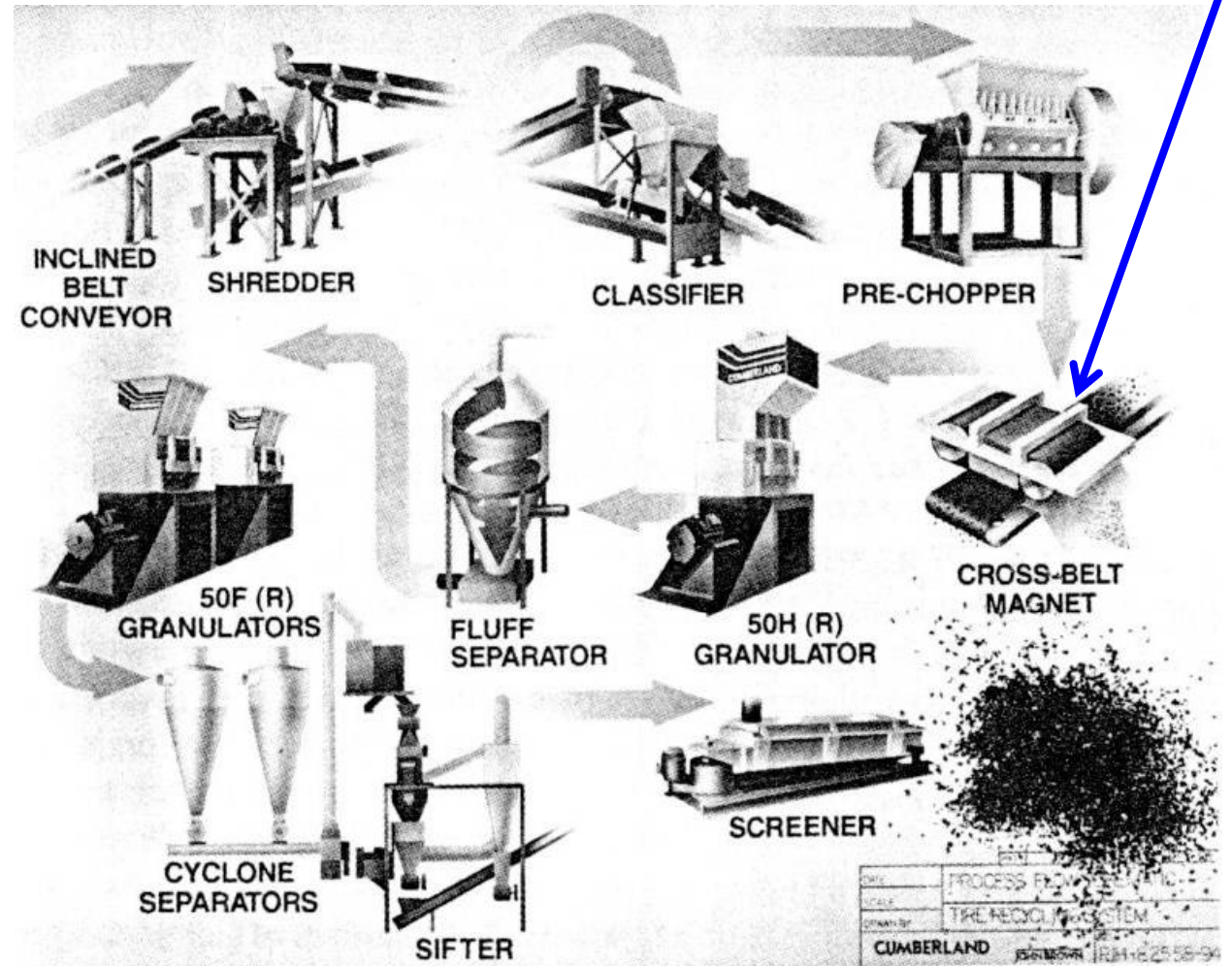
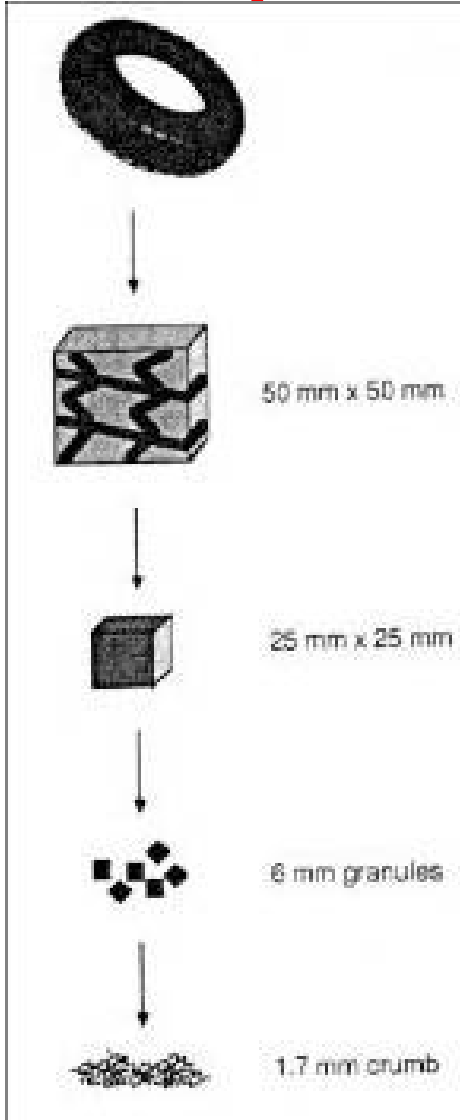
[6] KAHL
*Recycling Plants
for Waste Tyres.*
[online]. [cit. 2008-
04-15].

URL:

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

Mletí pneumatik

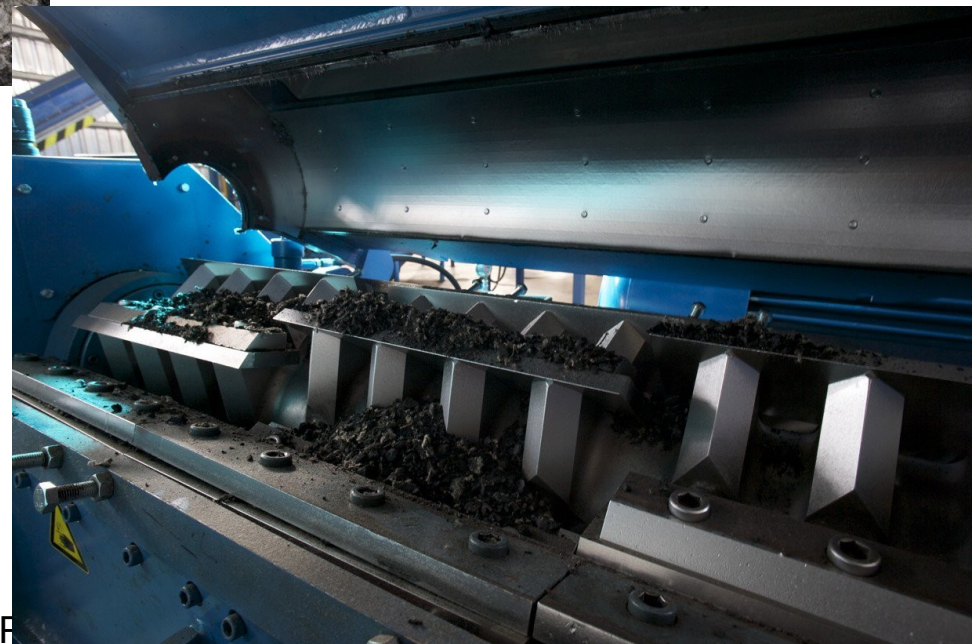
Magnetický separátor
(účinnost až 90 - 95 %)



Mletí pryže



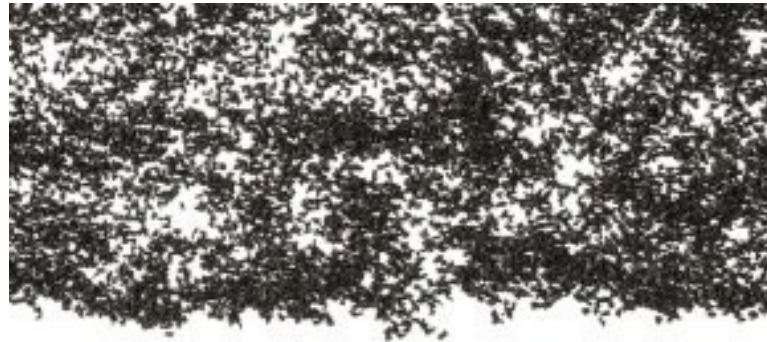
**RPG Recycling
Uherské Hradiště**



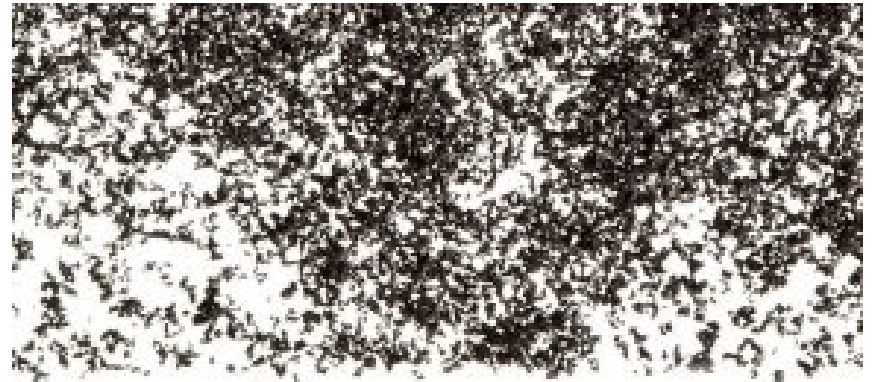
16.11.2021

RECYKLACE F
PŘF 7 2019

Příklady mleté pryže



**Jemná
frakce >
SORBENT**



<http://www.montstav.cz>

Granuláty jsou vyráběny a dodávány v široké škále frakcí.

Základní dělení granulátů:

Jemnozrnný – velikost zrn se pohybuje v rozsahu od 0,00 mm do 1,00 mm

Střednězrnný – velikost zrn se pohybuje v rozsahu od 1,00 mm do 4,00 mm

Hrubozrnný – velikost zrn se pohybuje v rozsahu od 4,00 mm do 10,00 mm

<http://www.montstav.cz>



16.11.202

PRF 7 2019

<http://www.montstav.cz>



<http://www.montstav.cz>



<http://www.montstav.cz>



16.11.2021

RECYKLACE PRYŽÍ PŘF MU
PŘF 7 2019

65

<http://www.montstav.cz>



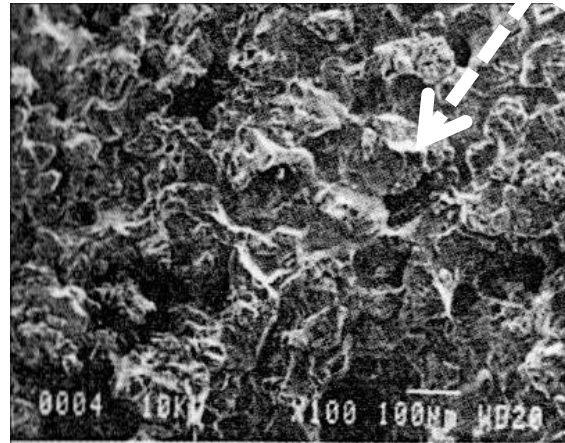
<http://www.montstav.cz>



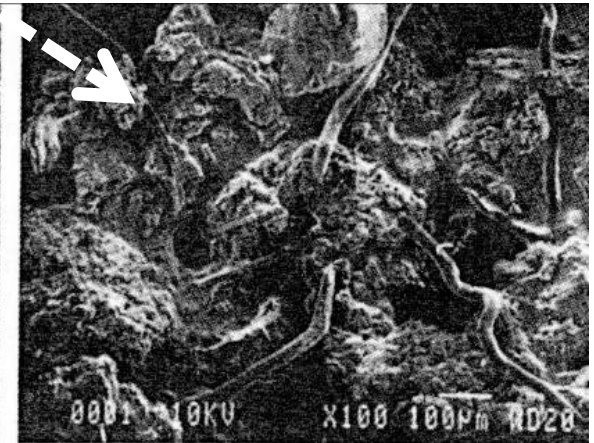
Mletí pneumatik

KRYOGENNÍ X ZA NORMÁLNÍ TEPLoty

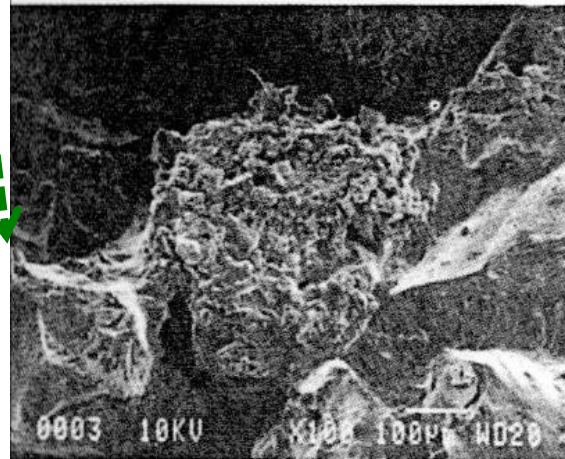
Tažný řez, fibrilární tvar



Wet-ambient ground crumb



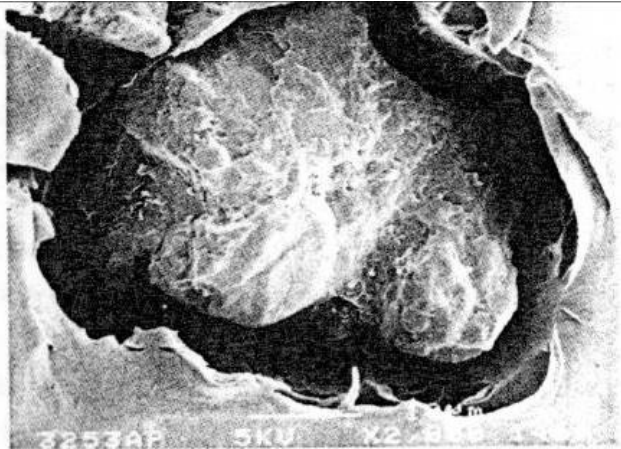
Ambient ground crumb



Cryo ground crumb

Hladší řez, kubický tvar

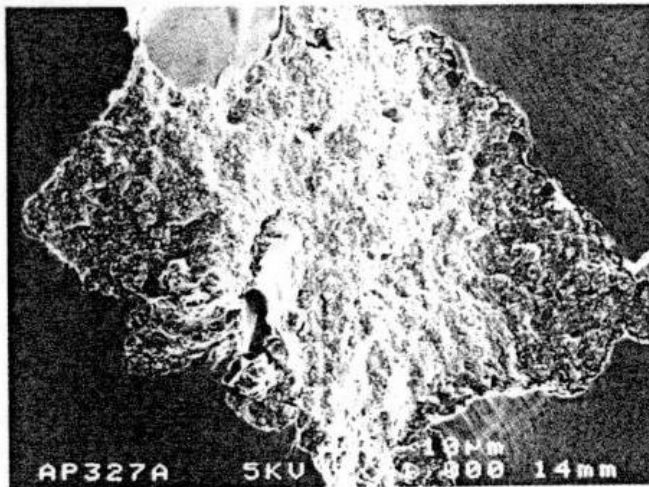
Povrchové úpravy částic pryže I



untreated

NEfunkcionalizovaný
povrch v epoxidové
matrici

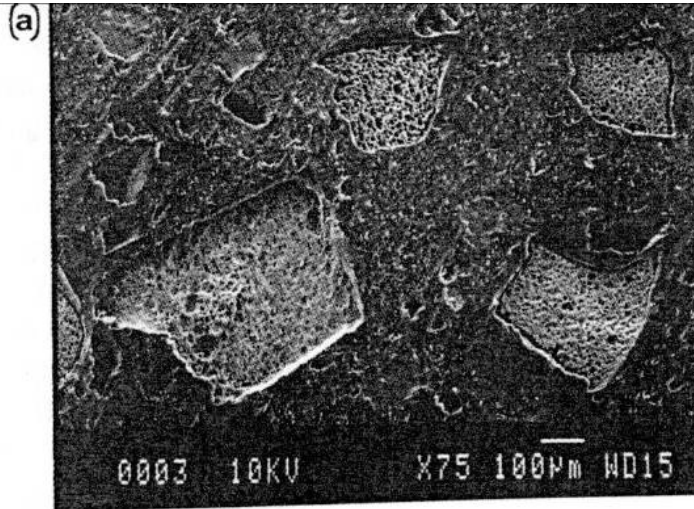
(b)



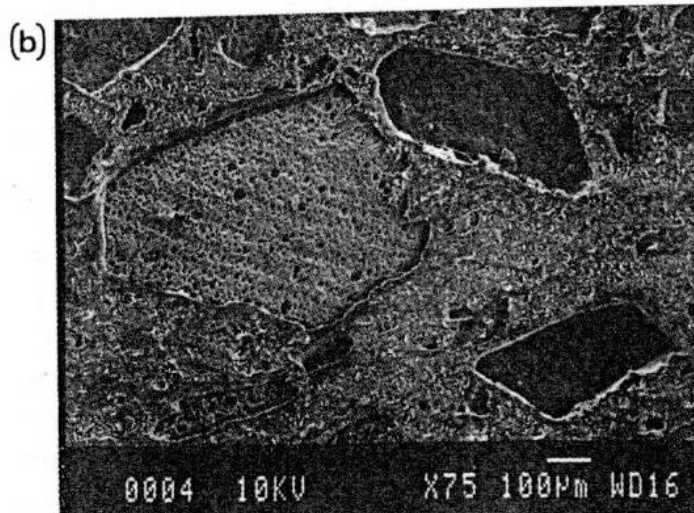
treated

Funkcionalizovaný
povrch v epoxidové
matrici

Povrchové úpravy částic pryže II

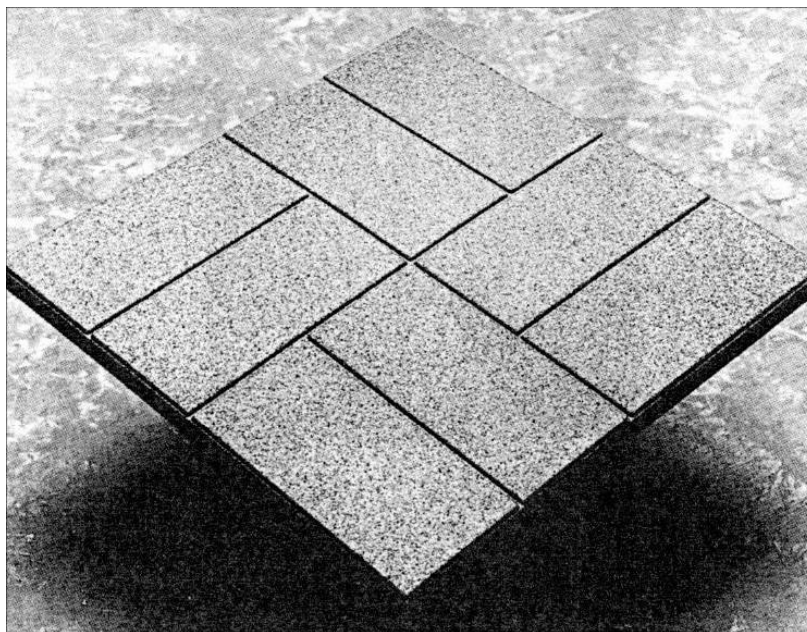


NEfunkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici



Funkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici

Aplikace lisovaných desek s mletou pryží



16.11.2021

RECYKLACE PRYŽÍ PŘF MU
PŘF 7 2019

71

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 <u>Feedstock recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u>
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into energy <u>Energy recovery – běžně se používá, ale není v této normě</u>

Surovinové zhodnocení odpadních pryží

- Tyto postupy zažily svůj zenit někdy před cca. 45 lety
- Vzniknulo množství technologických postupů
- Zatím se ale neprosadilo

• **PROČ ASI?**

Postup	Použitý reaktor	Druh zpracovávaného odpadu	Provozovaná jednotka (výkonnost)	Poznámka
Warren Spring Garret	souproudá šachtová pec	domovní odpad s plasty i pryží	laboratorní	
Mitsubishi Mitsui	vertikální trubkový reaktor	domovní odpad s plasty i pryží	4 t d ⁻¹ (200 t d ⁻¹)	
Bergbau Takuma	tavicí reaktor – retorta	plasty	100 kg h ⁻¹	
	tavicí reaktor	ataktický PP	1 t h ⁻¹	
	komorová pec	drcené pláště	200 kg h ⁻¹	
	dehydrochlorační reaktor s navazující spalovací komorou	plasty	5 t d ⁻¹	
Sanyo	pyrolýzní šnek	plasty	5 t d ⁻¹	dvoustupňový mikrovlnný ohřev
Kobe Steel	rotační bubnová pec	drcené pláště	100 kg h ⁻¹	
Herko-Kiener	rotační bubnová pec	drcené pláště	50 kg h ⁻¹	
Tosco	rotační bubnová pec	drcené pláště	15 t d ⁻¹	
Intenco		drcené pláště	50 t d ⁻¹ (00 t d ⁻¹)	
Nippon-Zeon vývojový	fluidní reaktor	drcené pláště	t h ⁻¹	parciální oxidace
	fluidní reaktor	plasty, celé pláště	10 kg h ⁻¹ (70 kg h ⁻¹)	parciální oxidace
Sumitomo	fluidní reaktor	plasty	3 t d ⁻¹	parciální oxidace
Hitachi	fluidní reaktor	plasty, domovní odpad	20 kg h ⁻¹	parciální oxidace

Tabulka 30

Produkty pyrolýzy plastů a ojetých plášťů

Produkt	Obsah [kg t ⁻¹]	
	Ojeté pláště pneumatik	Směs plastů PE : PP : PS = = 3 : 1 : 1
pyrolýzní plyn	200	506
hrubé saze	160	14
hrubé saze — aktivní uhlí	200	—
jemné saze	40	14
ocel	100	—
pyrolýzní oleje:	300	466
alifatická nafta	8	12
čistý benzen	32	137
čistý toluen	26	68
aromáty C ₈	47	9
dicyklopentadienové pryskyřice	20	71
naftalen	4	29
oleje pro výrobu sazí	110	97
smola	53	43

Složení benzínové frakce z pyrolýzy ojetých plášťů postupem Herko-Kiener

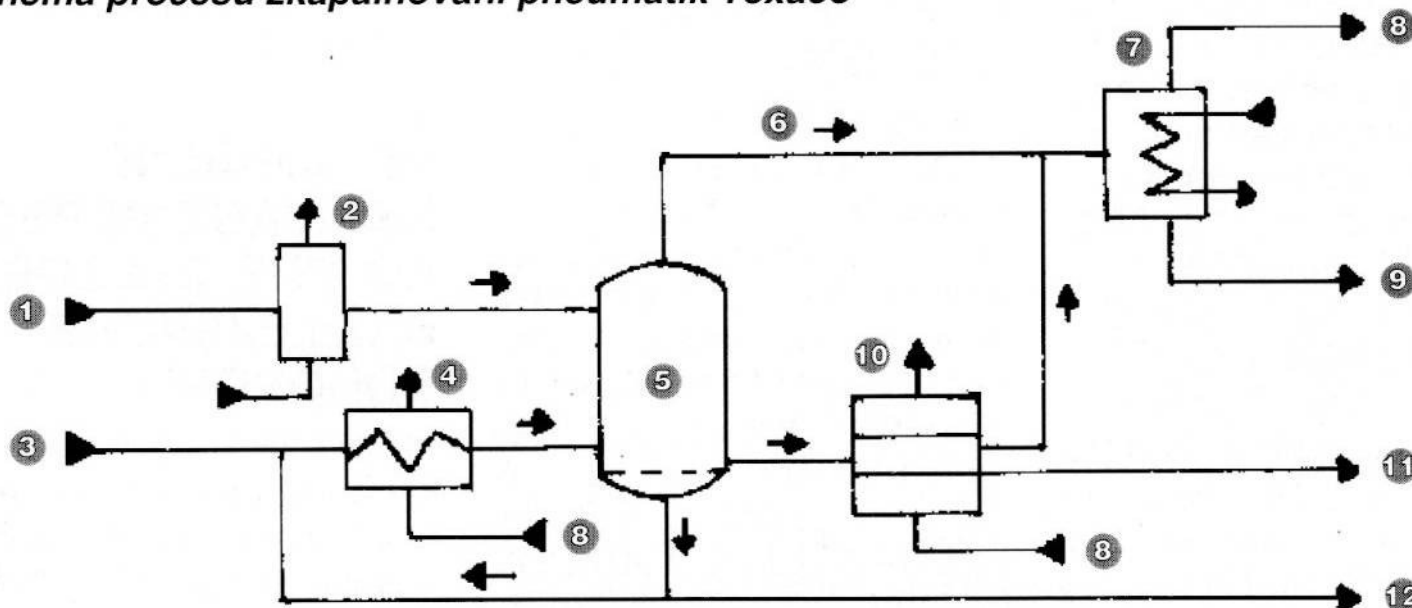
Složka	Obsah [hmotn. %]
benzen	2,7 až 6,0
toluen	12,8 až 22,6
ethylbenzen	5,4 až 11,9
<i>p</i> -xylen	1,7 až 1,9
<i>m</i> -xylen	4,3 až 7,9
<i>o</i> -xylen	2,8 až 3,6
kumen	0,8 až 1,3
styren	3,3 až 8,4
propylbenzen	1,1 až 1,3
<i>m</i> -ethyltoluen	3,0 až 5,6
mesitylen	0,5 až 1,4
isobutylbenzen	1,6 až 3,1
pseudokumen	1,8 až 4,8
diethylbenzen	0,6 až 1,5
inden	0,6 až 1,1

Vlastnosti uhlíkatého zbytku — sazí z pyrolýzy ojetých plášťů
postupem Herko-Kiener

Vlastnost, složka	Hodnota
sytná hmotnost/kg m ⁻³	420
výhřevnost/MJ kg ⁻¹	30,2
specifické spalné teplo/MJ kg ⁻¹	30,6
ztráta žiháním/hmotn. %	88,3
extrahovatelné organické látky/hmotn. %	0,8
podíly rozpustné ve vodě/hmotn. %	0,6
uhlík/hmotn. %	85,8
vodík/hmotn. %	1,1
dusík/hmotn. %	0,4
síra/hmotn. %	2,6
chlor/hmotn. %	0,7
zinek/hmotn. %	6,1
železo/hmotn. %	0,38
hliník/hmotn. %	0,34
cín/ppm	400
olovo/ppm	229
měď/ppm	157
mangan/ppm	40
nikl/ppm	31
chrom/ppm	28
kadmium/ppm	22
rtuť/ppm	1

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 | | |

Surovinové zhodnocení odpadních pryží

- Tyto postupy zažily svůj zenit někdy před cca. 45 lety
- Vzniknulo množství technologických postupů
- Zatím se ale neprosadilo

PROČ ASI?

- **CO SE ZBYTKEM**
- **SLOUČENINY SÍRY**
- **SLOUČENINY OBSAHUJÍCÍ DUSÍK A FOSFOR Z ADITIV?**

SNTL knižnice
technických
aktualit

SEDLAŘ-NAVRÁTIL-KADLEC

Pryže
a plasty
jako druhotné
suroviny

**Tady najdete
spoustu
schémat
technologií
SUROVINOVÉ
RECYKLACE
PRYŽÍ &
SMĚSNÝCH
PLASTOVÝCH
ODPADŮ**

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 <u>Feedstock recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u>
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into energy <u>Energy recovery – běžně se používá, ale není v této normě</u>

ENERGETICKÉ zhodnocení odpadních pryží? CEMENTÁRNY!



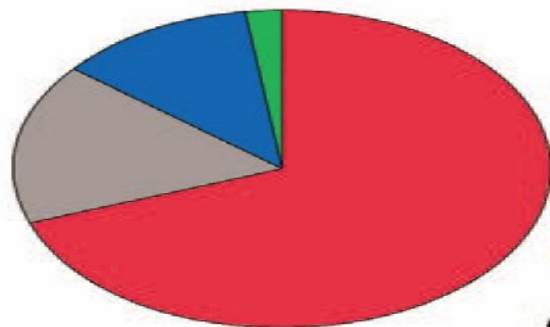
16.11.2021

RECYKLACE PRYŽÍ PRF MU
PŘF 7 2019

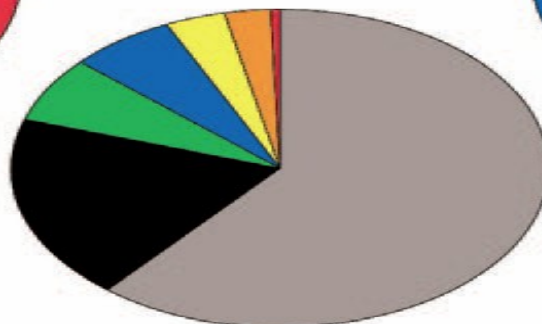
82

Paliva používaná při výrobě cementu Fuels used in cement production

1990; 2000; 2007



1990










2007



2000

ROK 2015?

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)**

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

Mletá guma v asfaltu snižuje hluk i nebezpečí smyku

PARAMO (PR) Když se majitel vozu rozhodne přezout pneumatiky, ojeté „gumy“ se stanou odpadem, který se může opět vrátit na silnice. Tentokrát však jako součást protihlukových asfaltových povrchů, kde odpadní mletá guma nachází své další využití. O tom, jak lze odpad z pneumatik použít pro stavbu vozovek, přednášel na sympoziu Odpadové fórum při konferenci APROCHEM 2013 za společnost Paramo Jiří Plitz, vedoucí odboru vývoje paliv a asfaltů.

„Zpracování mleté gumy do asfaltových vozovek představuje v současnosti nejlepší využití ojetých pneumatik,“ uvedl na prezentaci Jiří Plitz a zdůraznil, že využití pro kryty vozovek by mělo dostat přednost před jejich energetickým spalováním v elektrárnách a cementárnách. Význam gumoasfaltových pojiv ve vozovkách přitom spočívá nejen v tom, že pomáhají lépe tlumit hluk, ale zároveň snižují pravděpodobnost smyků aut.

Použití mleté gumy v silničním asfaltu je momentálně populární i ve světě a jde o technologii, která je v souladu se snahou o trvale udržitelný rozvoj. Jiří Plitz přiznal, že výroba asfaltových směsí je technologicky náročná, její zvládnutí však podle něj slibuje zajímavé

vyhlídky. „Pokud se vše podaří, můžeme se těšit na více tichých vozovek a lepší životní prostředí,“ tvrdí Jiří Plitz. Samotné použití mleté gumy z ojetých pneumatik je nákladově nenáročné.

Silniční „gumoasfalt“ odborníci znají už od 60. let minulého století a v průběhu historie se jej snažili použít různým způsobem, často ovšem bez úspěchu. V současnosti se ve využití gumového granulátu pro úpravu asfaltu prosazují v zásadě dva různé trendy. Prvním trendem v přípravě těchto pojiv a směsí je výroba koncentrovaného „gumoasfaltu“, který se nejvíce rozšířil v severní Americe, druhým je pak méně koncentrovaný, takzvaný terminálový způsob výroby, který je možné provozovat v rafineriích.



↑ Otevřená struktura protihlukového koberce s pojivem MOFALT RMB

Společnost Paramo má v sortimentu právě gumoasfaltové silniční pojivo terminálového typu, a to pod názvem Mofalt RMB (Rubber Modified Bitumen). Jeho vlastnosti jsou na úrovni polymerem modifikovaných pojiv se zvýšenou výkonností.

Snížení hlučnosti povrchu vozovek je aktuální i v tuzemsku (například v Pardubicích, kde letos proběhla výměna asfaltového povrchu v severní části hlavního průtahu městem). V souvislosti s tím se přednáška Jiřího Plitze brzy objeví v upravené podobě také v odborném časopisu Odpadové fórum.

FYZIKÁLNÍ recyklace pryže v ČR

- Je několik podniků vyrábějících lisované výrobky s využitím polyuretanových pojiv
- **Patrem Pipe Technologies** (Třanovice u Třince)
 - Sami nemelou pryžové výrobky, ale nakupují drtě
 - Barevné díly se dělají použitím barevného pojiva
- **RPG Recycling Uherský Brod**
 - Melou, třídí a prodávají dceřiné firmě i jiným (asfalt, sorbent)

– MOŽNOST EXKURZE

Co dominuje u využití odpadních pryží?

SHRNUTÍ

Postup	Rozšíření
Fyzikální (materiálová) recyklace	ROZVÍJEJÍCÍ SE záležitost
Chemická 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

Tak takhle ROZHODNĚ NE!

Zvláštní úklid pneumatik

Kam s těmi gumami?

Povodí Moravy mělo minulý týden napilno. A bude mít i tento. Do brněnské přehrady totiž někdo vysypal na tři stovky pneumatik, kolem čtyř tun odpadu. „Pod vodou je nulová viditelnost, a to lovíme na čtyři sta metrů dlouhém úseku, začínajícím u mostu ve Veverské Bítýšce. Pneumatiky ze dna nádrže odstraňujeme i s pomocí krácejícího bagru. Jenom během středy jsme vylovili půldruhé tuny gum. Z nádrže je budeme odstraňovat minimálně dva týdny. Jsme přesvědčeni, že je do vody někdo vysypal úmyslně, zřejmě přímo z mostu ve Veverské Bítýšce,“ říká Petr Chmelař z Povodí Moravy. „Proudící voda

pak pneumatiky zanesla dál do nádrže. Objevit je na dně umožnilo až snížení hladiny v průběhu prosince. Náklady na úklid půjdou do desítek tisíc korun. Proto prosíme lidi, kteří zahlédli něco podezřelého v blízkosti mostu u Veverské Bítýšky, aby nás kontaktovali,“ žádá Chmelař.

-dav-



Možná ještě existují?

**České průmyslové sdružení pro
recyklaci pneumatik (ČPSRP)**

Holečkova 74, 150 00 Praha 5, tel., fax:
02/57327646, e-mail:

dartasro@yahoo.com.

Zástupci: Ing. Karel Borecký

(místopředseda, tel., fax: 02/7950293)

SHRNUTÍ

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

ŠANCE PRO VÁS!