

Proces dewulkanizacji gumy firmy MARIS

Proces recyklingu gumy próbowano stosować od dawna na różne sposoby. Firma MARIS opracowała technologię, która pozwala na efektywne prowadzenie procesu recyklingu gumy na skalę przemysłową. Dzięki technologii dewulkanizacji MARIS otrzymuje się wartościowy surowiec wtórny, jakim jest dewulkanizat gumowy, który jest dodawany do nowych surowców i używany do produkcji nowych wyrobów gumowych.

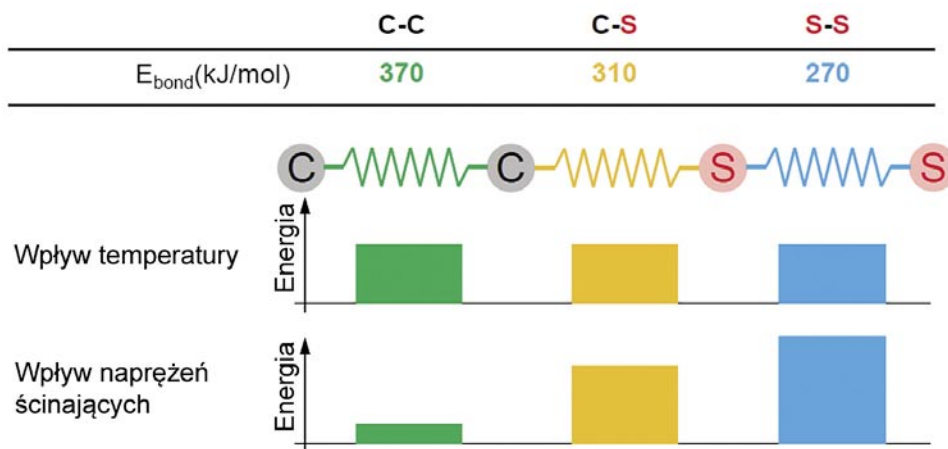
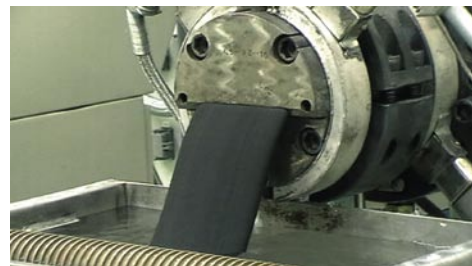
ELIGIUSZ SIDOR
MARCIN JĘDRZEJCZYK

Problemy z recyklingiem gumy

Od dawna poszukiwano efektywnych sposobów recyklingu odpadów gumowych. Podstawowym problemem w recyklingu gumy jest jej usieciowana struktura, powstała podczas wulkanizacji. Aby było możliwe ponowne przetworzenie odpadu gumowego w wartościowy wyrób gumowy należało, przede wszystkim, doprowadzić usieciowaną strukturę gumy do stanu sprzed wulkanizacji. Przez długi czas wydawało się, że wulkanizacja to proces nieodwracalny i jest niemożliwe wyeliminowanie

zwulkanizowanej struktury gumy. Stąd też wiele zużytych wyrobów gumowych czy też odpadów produkcyjnych w różny sposób utylizowano (np. spalanie) i w ten sposób bezpowrotnie tracono cenne surowce gumy.

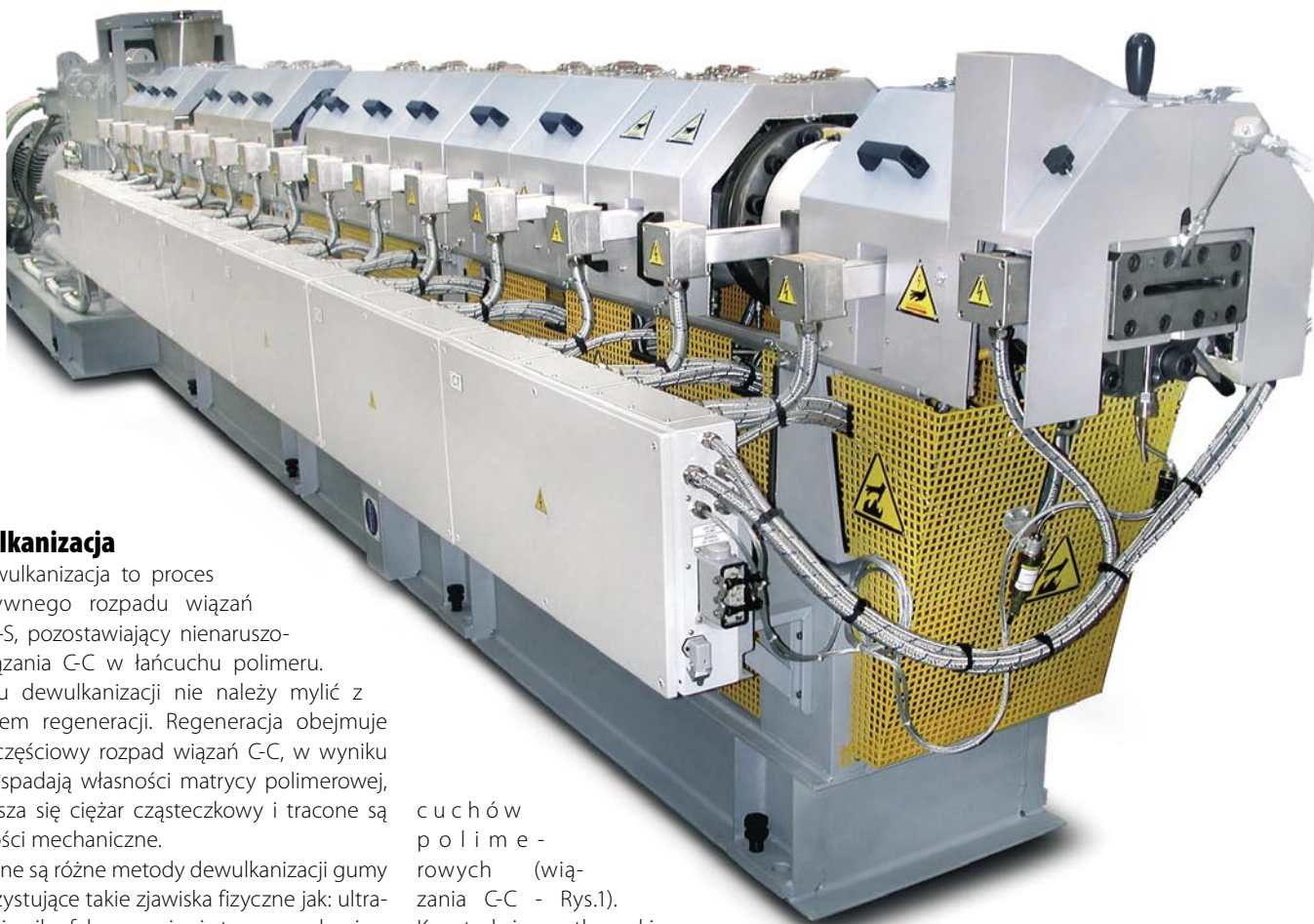
Od wielu lat prowadzone są badania nad recyklingiem gumy, który w sposób optymalny pozwoliłby wykorzystać odpady gumowe. Opracowano wiele metod, które z różnych przyczyn nie utrwały swojej pozycji w przemyśle – czy to ze względu na niską jakość otrzymwanego surowca wtórnego, czy ze względu na wysoką energochłonność, szkodliwość dla środowiska czy też ze względu na niską wydajność



Rys. 1: rozkład energii w łańcuchu polimerowym w wiązaniach (C-C) oraz w wiązaniach sieciujących (S-S), w wyniku zmian termicznych i mechanicznych w materiale.

i nieefektywność ekonomiczną procesu. Np. w wyniku wygrzewania w autoklawach rozdrobionych odpadów gumy nasączonych olejem otrzymywano tzw. regenerat, który używa się raczej jako wypełniacz niż wartościowy surowiec wtórny.

Firma MARIS opracowała technologię dewulkanizacji, która od kilku lat z powodzeniem stosowana jest na skalę przemysłową. Dewulkanizacja w technologii MARIS to proces termomechaniczny, który polega na wyeliminowaniu wiązań powstałych podczas wulkanizacji. Pozwala to na otrzymanie wartościowego surowca wtórnego, nadającego się do ponownego przerobu. Jest to rozwiązanie umożliwiające efektywne wykorzystanie odpadów gumowych, obniżenie kosztów własnych i redukcję zużycia nowych surowców.



Dewulkanizacja

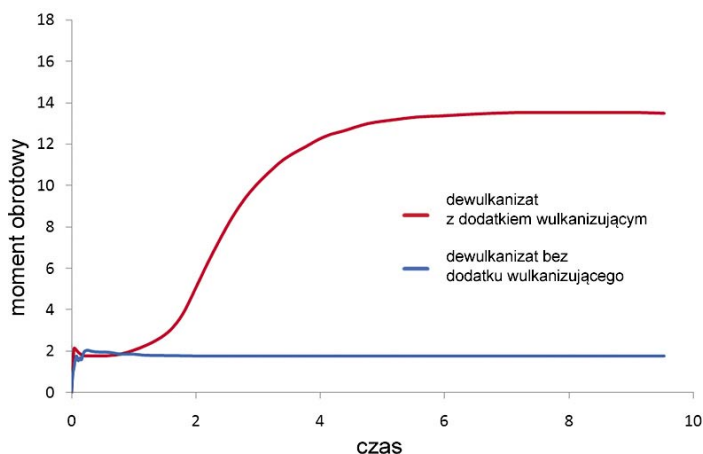
Dewulkanizacja to proces selektywnego rozpadu wiązań S-S i C-S, pozostawiający nienaruszone wiązania C-C w łańcuchu polimeru. Procesu dewulkanizacji nie należy mylić z procesem regeneracji. Regeneracja obejmuje także częściowy rozpad wiązań C-C, w wyniku czego spadają własności matrycy polimerowej, zmniejsza się ciężar cząsteczkowy i tracone są własności mechaniczne.

Znane są różne metody dewulkanizacji gumy wykorzystujące takie zjawiska fizyczne jak: ultradźwięki, mikrofały, naprężenia termomechaniczne lub też metody chemiczne z użyciem środków dewulkanizujących.

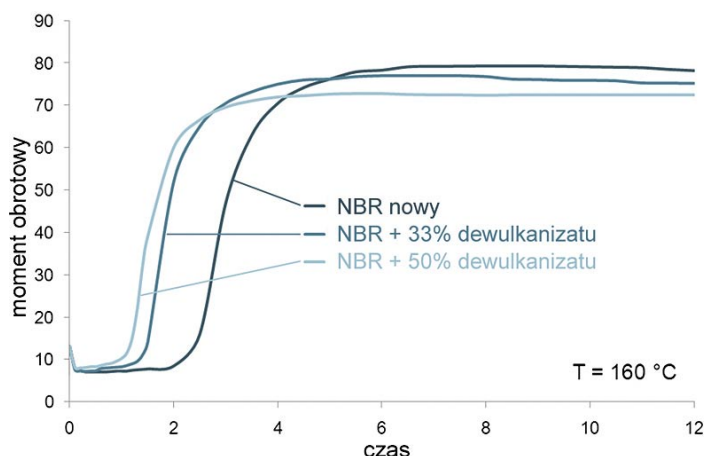
W technologii MARIS, energie termiczna i mechaniczna dostarczone do materiału przez wyciągarkę powodują rozerwanie wiązań sieciujących (wiązania S-SiC-S-Rys 1.). Wiązania sieciujące są niszczone jako pierwsze, ponieważ ich energia wiązania jest niższa od energii wiązania łań-

cu ch ó w
p o l i m e -
r o w y c h (w i ą -
z a n i a C - C - R y s . 1) .
K o n s t r u k c j a w y t ł a c z a r k i
d w u ś l i m a k o w e j s p e c j a l n i e
z a p r o j e k t o w a n e j d o d e w u l k a n i z a c j i , u m o ż l i w i a
w ł a ś c i w y d o b ó r p a r a m e t r ó w p r o c e s u i p r e c y z y j n e
r e g u l o w a n i e w i e l k o ś c i e n e r g i i p r z e k a z y w a n e j
w p r o c e s i e d o m a t e r i a ł u . O d p o w i e d n i o d o b r a n a
i l o ś c e n e r g i i m a d o p r o w a d z i ć d o p r z e r w a n i a
w i ą z a ń p o w s t a ł y c h w p r o c e s i e w u l k a n i z a c j i i
j e d n o c z e ś n i e n i e s p o w o d a ć d e g r a d a c j i w i ą -

z a ń w ę g l o w y c h , p o d s t a w o w y c h d l a s t r u k t u r y
g u m y . W t e n s p o s ó b m o ż n a o t r z y m a ć s u r o w i e c
w t ó r n y , p o s i a d a j ą c y w ł a ś c i w o ś c i z b l i ż o n e d o
n i e z w u l k a n i z o w a n e j m i e s z a n k i g u m o w e j , k t ó r y
m o ż e b y ć p o n o w n i e z a w r ó c o n y d o p r o c e s u p r o -
d u k c y j n e g o . N a l e ż y p o d k r e ś l i ć , ż e p r o c e s t e n j e s t
p r o c e s e m w y ł ą c z n i e t e r m o - m e c h a n i c z n y m b e z



Rys. 2: Krzywe reometryczne wykonane dla zdewulkanizowanej gumy SBR poddanej ponownej wulkanizacji (linia czerwona) oraz dla tej samej gumy zdewulkanizowanej bez dodatków wulkanizujących (linia niebieska).



Rys. 3: Testy reometryczne wykonane na NBR (przy 160°C) czystym oraz z dodatkiem dewulkanizatu (33% and 50%).

udziału żadnych dodatkowych środków chemicznych. Wynikają z tego oczywiste korzyści ekonomiczne. Istotne są również kwestie bezpieczeństwa, wynikające z braku dodatkowych często niebezpiecznych dla zdrowia i otoczenia substancji chemicznych.

W trakcie prac nad nową technologią w Centrum Technologicznym MARIS przetestowano wiele rodzajów gumy m.in.: NR, IR, EPDM, NBR, SBR, pochodzącej zarówno z wyrobów technicznych jak i z opon.

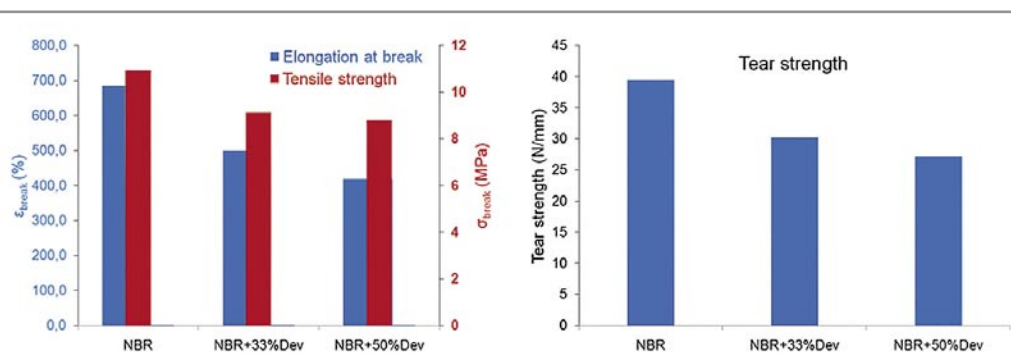
Jednym ze sposobów oceny zdewulkanizowanej gumy jest jej badanie za pomocą reometru. Na rysunku 2 pokazano krzywą reometryczną wykonaną dla zdewulkanizowanej gumy SBR poddanej ponownej wulkanizacji z użyciem środków wulkanizujących (linia czerwona) oraz krzywą dla tej samej gumy zdewulkanizowanej bez dodatków wulkanizujących (linia niebieska). Gwałtowny wzrost momentu charakteryzujący linię czerwoną oznacza ponowne zajście procesu wulkanizacji. Jednocześnie płaski charakter krzywej niebieskiej świadczy o tym, że w zdewulkanizowanym materiale nie ma już ani aktywnych środków wulkanizujących ani pozostałości struktury usieciowanej.

Materiał po dewulkanizacji ma własności nieco gorsze niż materiał nowy i jest zwykle używany jako dodatek do materiału nowego. Pokazuje to rys. 3, na którym zilustrowano krzywe reometryczne dla czystego NBR oraz domieszkowanego odpowiednio 33% i 50% zdewulkanizowanym NBR. Niewielkie różnice w kształcie krzywych reometrycznych można łatwo skompensować dokonując niewielkich zmian receptury.

W praktyce każdy producent ma zbadany przez siebie swój dewulkanizat oraz własności materiałów zawierających dodatek dewulkanizatu i samemu określa optymalny udział procentowy dewulkanizatu do nowych surowców, w zależności od wymaganych własności finalnego wyrobu. W praktyce udział ten wynosi ok. 10-40% dewulkanizatu co pozwala znacznie oszczędzić na kosztach nowych surowców.

Na rys. 4. pokazane są niektóre podstawowe własności mechaniczne uzyskanej mieszanki po wulkanizacji, którą porównywano pod względem wydłużenia przy zerwaniu, wytrzymałości na rozciąganie oraz wytrzymałości na rozdzielanie.

Mimo, że jest to mieszanka z udziałem dewulkanizatu, spadek właściwości mechanicznych jest stosunkowo niewielki.



Rys.4: Wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość na rozciąganie a) oraz wytrzymałość na rozdzielanie b) dla czystego NBR i domieszkowanego 33% i 50% zdewulkanizowanym NBR.

Podobne badania wykonano także dla innych rodzajów mieszanek gumowych. W tabeli 1. pokazano wpływ dodatku zdewulkanizowanego poliizoprenu do materiału nowego w stosunku 40/60. Spadek parametrów wytrzymałościowych mieszanki po ponownej wulkanizacji jest niemal pomijalny.

Zachowanie się zdewulkanizowanego materiału w zakresie właściwości reologicznych podczas ponownej wulkanizacji oraz parametry mechaniczne końcowej mieszanki to nie jedyny kwestie ważne w tym procesie. Technologów z firmy MARIS interesowało również jak proces dewulkanizacji termomechanicznej wpływa na strukturę chemiczną przetwarzanego kauczuku. Przeprowadzono badania mające na celu ustalenie, które z wiązań są przerywane i czy powstają nowe wiązania, na przykład poprzez utlenianie. By odpowiedzieć na te pytania zastosowano różne techniki badawcze, w tym metodę ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego ¹³C-NMR. Dokładne analizy niezmiennie potwierdziły, że negatywne skutki dewulkanizacji termomechanicznej są bardzo niewielkie i w nieznanym stopniu wpływają na obniżenie własności dewulkanizatu.

Zastosowania przemysłowe

Firma MARIS opracowała pełną gamę instalacji do dewulkanizacji o wydajnościach od 100 do 1000 kg/h., co umożliwi idealne dopasowanie ich wielkości i wydajności do indywidualnych potrzeb danego producenta.

Niektórzy producenci wyrobów gumowych stosują proces dewulkanizacji w celu ponownego przerobu wyłącznie własnych poprodukcyjnych odpadów gumowych. Tak prowadzona produkcja jest praktycznie bezodpadowa a oszczędności wynikają z mniejszego zapotrze-

Tabela 1: Parametry wytrzymałościowe zwulkanizowanego poliizoprenu bez dodatku oraz z dodatkiem dewulkanizatu w ilości 40%.

	Poliizopren	
	Nowy	Z dodatkiem Dewulkanizatu (60/40)
Moduł przy 100% (MPa)	0.95	0.90
Moduł przy 300% (MPa)	1.78	1.75
Wytrzymałość (MPa)	22.91	19.94
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	891	835
Twardość IRHD	67.1	62.2

bowania na nowe surowce, częściowo zastępowane dewulkanizatem. Możliwość bieżącej selekcji własnych odpadów gumowych i dewulkanizacja mieszanek o zawsze znanym składzie powoduje, że uzyskany dewulkanizat może być w prosty sposób dodawany do nowej mieszanki o tej samej recepturze. Dzięki temu osiąga się najlepsze efekty, zarówno jeśli chodzi o jakość dewulkanizatu jak i jakość wyrobów wyprodukowanych z jego udziałem.

Innym praktykowanym sposobem jest prowadzenie usługowej dewulkanizacji odpadów gumowych. Wielu producentów wyrobów gumowych chętnie odzyskiwałoby cenne surowce dewulkanizując swoje odpady, jednak ilość posiadanych odpadów nie uzasadnia zakupu własnej linii do dewulkanizacji. W takiej sytuacji korzystnie jest powierzać dewulkanizację własnych odpadów wyspecjalizowanej firmie.

Wielu klientów firmy MARIS używa linię do dewulkanizacji swoich odpadów i jednocześnie prowadzi dewulkanizację usługową dla innych firm. Wydaje się, że taki model jest najbardziej efektywny i już wkrótce rozpowszechni się także w Polsce. ■

Więcej informacji na stronie:

www.ipmtc.com.pl