

# I tak lze využít pneumatiky!



# RECYKLACE VULKANIZÁTŮ (PRYŽÍ)

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

[pospisil@polymer.cz](mailto:pospisil@polymer.cz)

# Časový plán

1	16. 9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura.
2	23. 9.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
3	30. 9.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
4	7.10.	Recyklace termoplastů.
5	14.10.	Recyklace termosetů. Recyklace PET.
<b>6</b>	<b>21.10.</b>	<b>Recyklace vulkanizátů.</b>
<b>7</b>	<b>28.10.</b>	<b>STÁTNÍ SVÁTEK</b>
8	4.11.	Chemická recyklace.
9	11.11.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
10	18.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
11	25.11.	Recyklace versus biodegradace. Praktické příklady z literatury a praxe.
12	2.12.	Praktická ukázka filtračního testu PETP a PE (PIB)
<b>14</b>	<b>9. 12.</b>	<b>EXKURZE I (PETKA CZ) – RECYKLACE PET</b>
<b>15</b>	<b>16. 12.</b>	<b>EXKURZE II (SPALOVNA BRNO) – ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ODPADŮ</b>
<b>16</b>	<b>Leden</b>	<b>EXKURZE III (SVITAP) – MATERIÁLOVÁ RECYKLACE V TAVENINĚ &amp; ZPRACOVÁNÍ RECYKLOVANÉHO PET</b>
7. 10. 2013		Recyklace plastů MU PřF 4 2013

# Slovníček na úvod

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

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

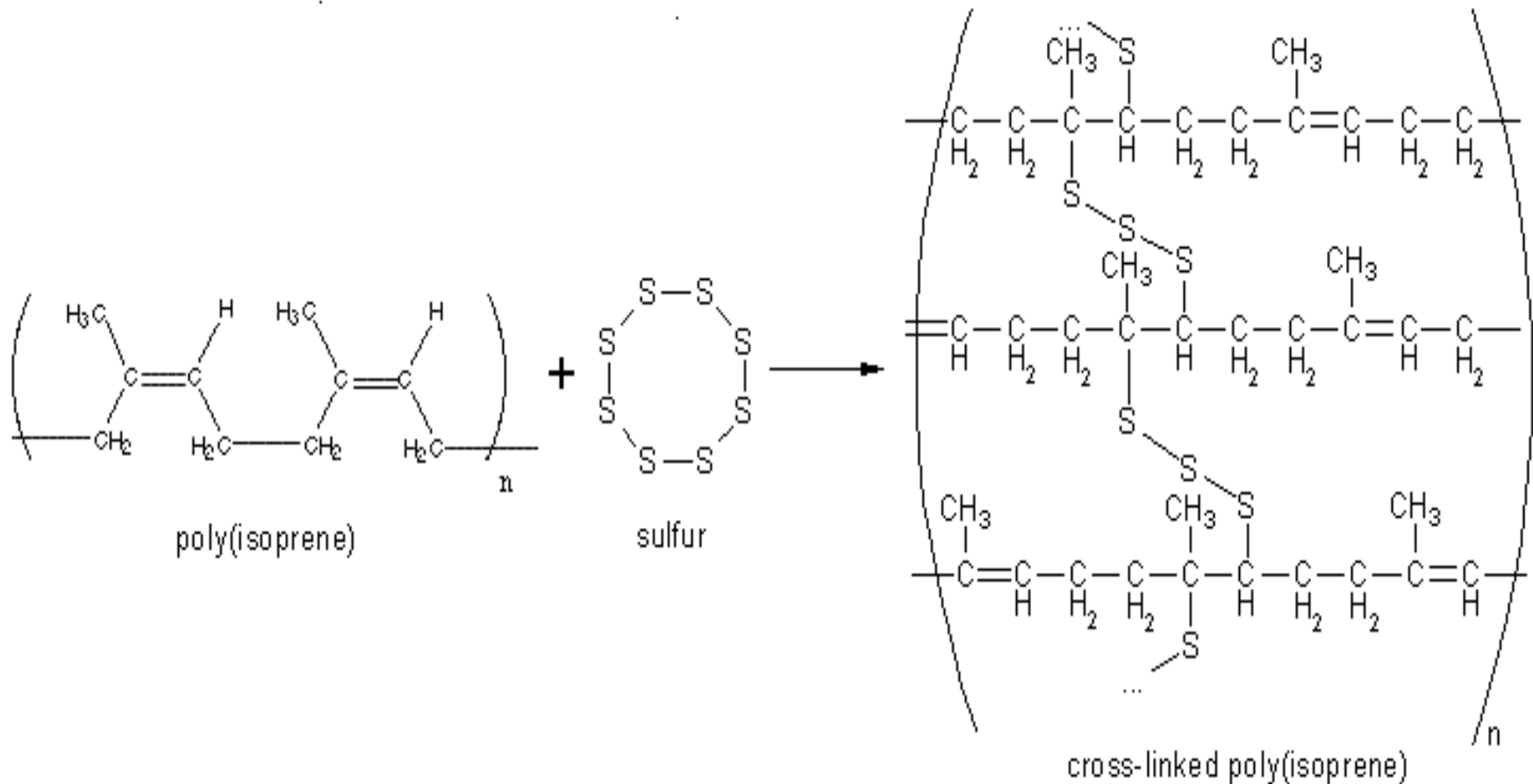
# Od kaučuku k pryži

- **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)
- **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
<b>Primární recyklace plastů, primární recyklování plastů</b> 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	<b>Primary recycling</b>
<b>Sekundární recyklace plastů, sekundární recyklování plastů</b> Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek, jehož vlastnosti jsou značně odlišné od materiálu původního	<b>Secondary recycling</b>

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

# Regenerát a recyklát u pryží

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

# Hlavní zdroje pryže pro recyklaci



# Anorganika X organika v pneumatice

## Skladba průměrné radiální pneumatiky pro osobní vozy

materiál	% (hmot.)
ocelový drát <b>Dnes už hlavně PA nebo PETP</b>	10%
saze	28%
přírodní kaučuk	14%
syntetický kaučuk	27%
olej (změkčovadla) <b>Typicky aromáty, snaha nahradit alifatickými oleji</b>	10%
ostatní petrochemické produkty	4%
organická vlákna	4%
ostatní - oxid zinečnatý a titaničitý <b>SÍRA</b>	3%

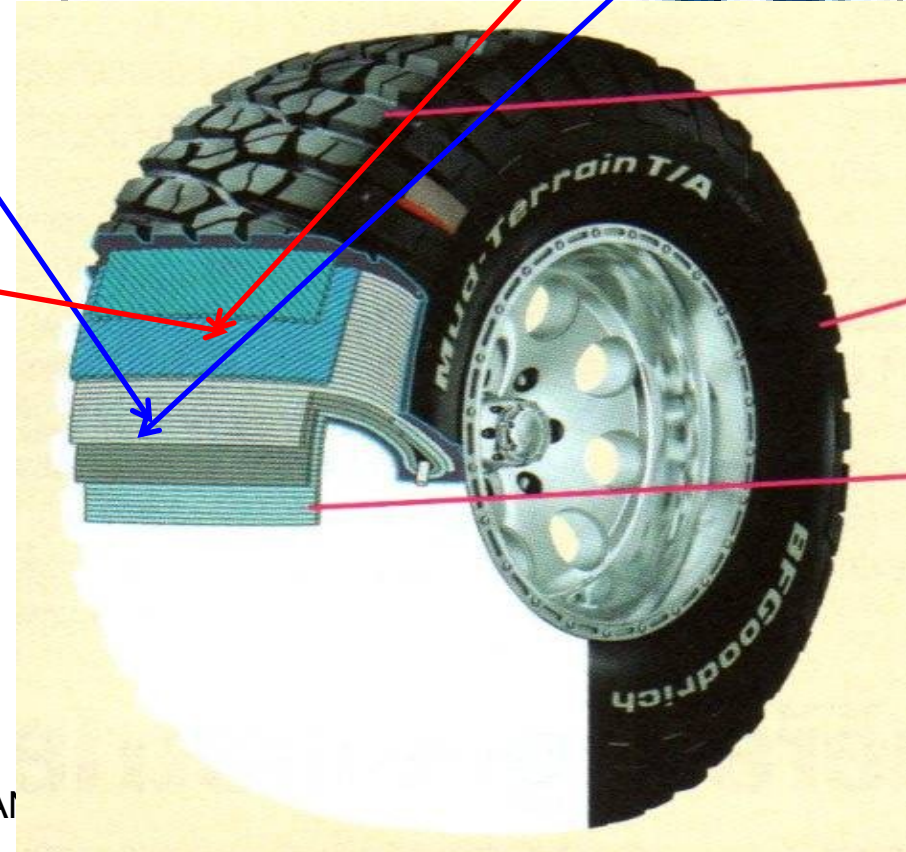


- 1843 – [Charles Goodyear](#) announces [vulcanization](#)**
- 1846 – [Robert William Thomson](#) invented and patented the pneumatic tire**
- 1888 – First commercial pneumatic bicycle tire produced by Dunlop**
- 1889 – [John Boyd Dunlop](#) patented the pneumatic tire in the UK**
- 1890 – Dunlop, and 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**

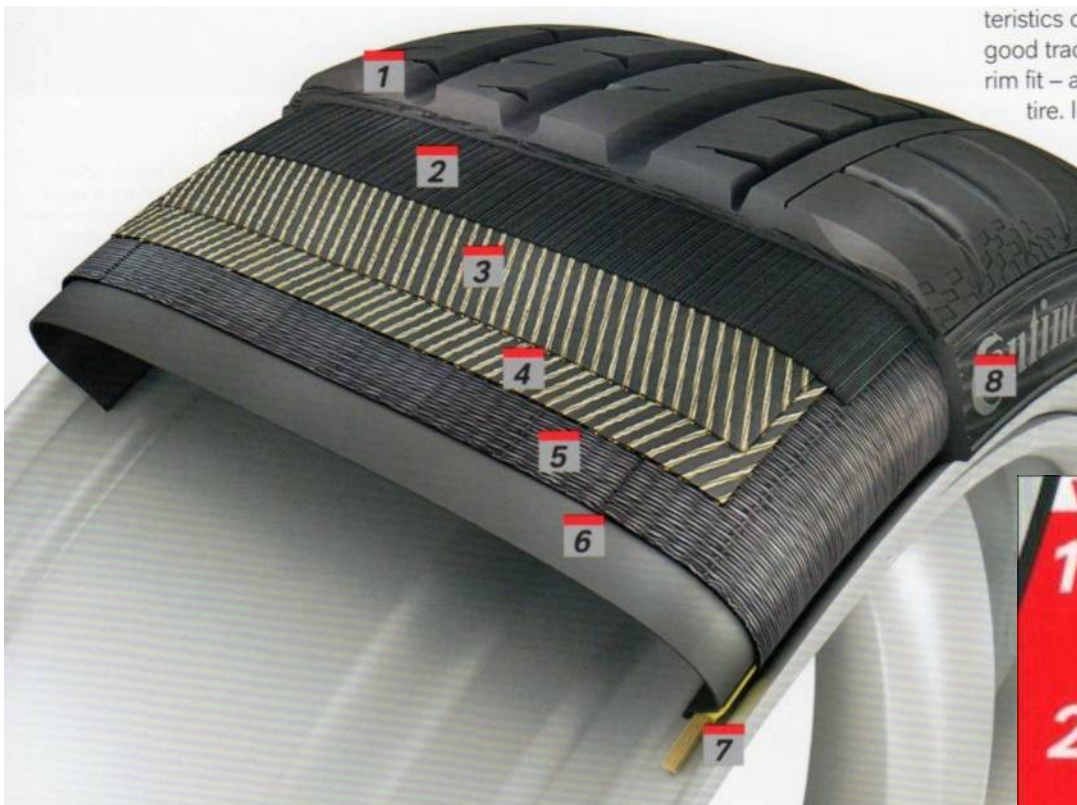
- 1906 – First pneumatic aircraft tire**
- 1908 – [Frank Seiberling](#) invented grooved tires with improved road traction**
- 1910 – BFGoodrich Company invented longer life tires by adding [carbon black](#) to the rubber**
- 1919 – Goodyear and Dunlop announced pneumatic truck tires<sup>[3]</sup>**
- 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  $90^\circ$  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)

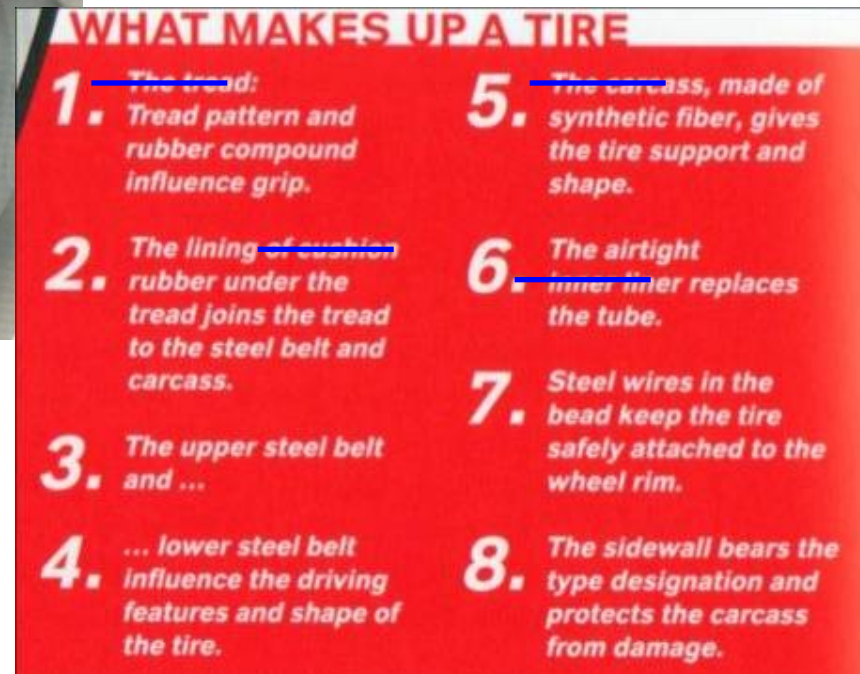


**Tread** – běhoun pneumatiky

**Cushion** – pružný podklad (polštář)

**Tyre Carcass** – kostra pneumatiky

**Inner Rubber Liner** – vnitřní vložka pneumatiky nahrazující duši



**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%**

# Primární recyklace pryže 1

Energetické ekvivalenty nových plášťů a obnovovaných plášťů

Typ pláště	Energetický ekvivalent [MJ na 1 plášť]		Energetický ekvivalent [MJ kg <sup>-1</sup> ]		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  $\mu\text{m}$**
- **Problém v různorodosti pryží (většinou směsi syntetických kaučuků a přírodního kaučuku)**
- **Co se zbytkem pneumatiky?**

# Pryžová moučka může být:

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

**Česky**

**anglicky**

**Primární recyklace plastů, primární recyklování plastů**

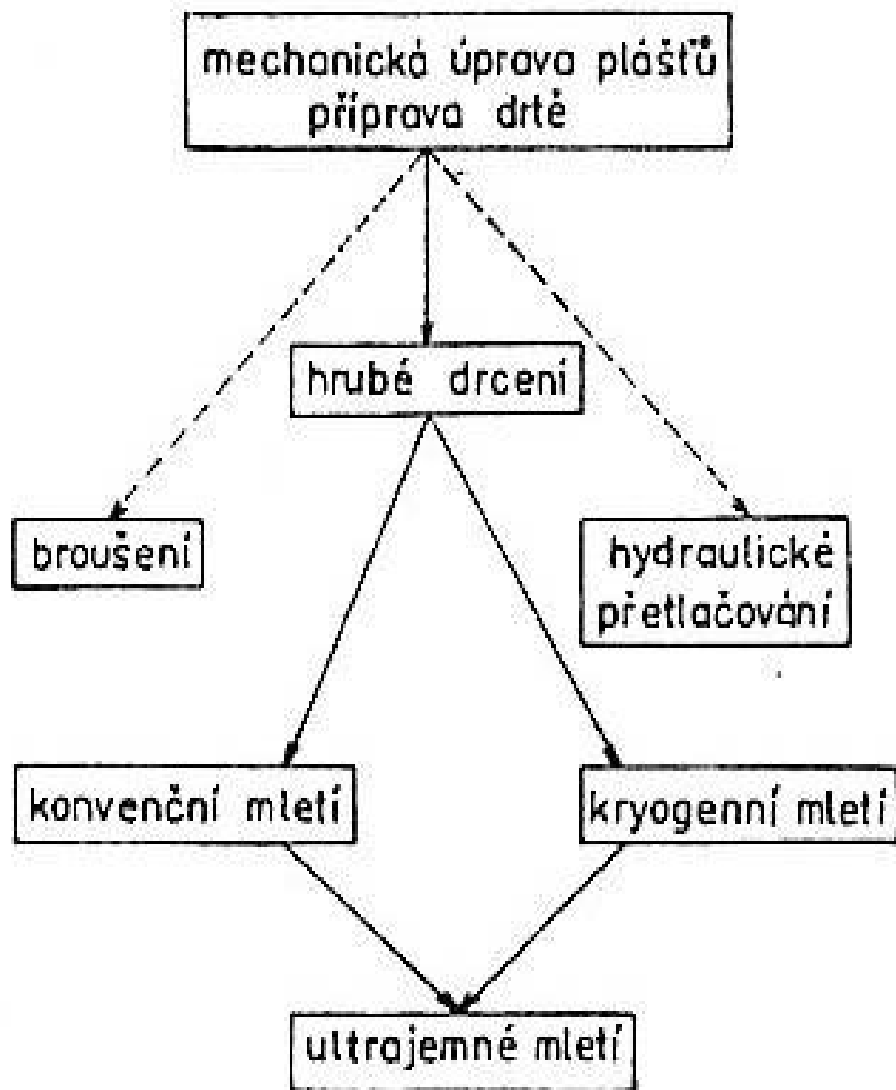
Proces, při němž se z plastového odpadu získává materiál či výrobek z tohoto materiálu, který má stejné nebo podobné vlastnosti jako materiál či výrobek původní

**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**



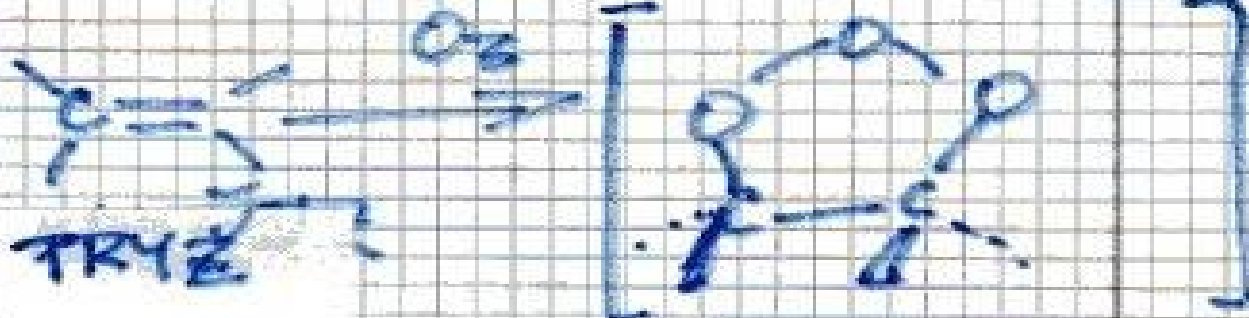
*Obr. 6. Různé způsoby přípravy drtě z ojetých plášťů*

Postup	Rozšíření
Fyzikální (materiálová) recyklace	Minoritní záležitost

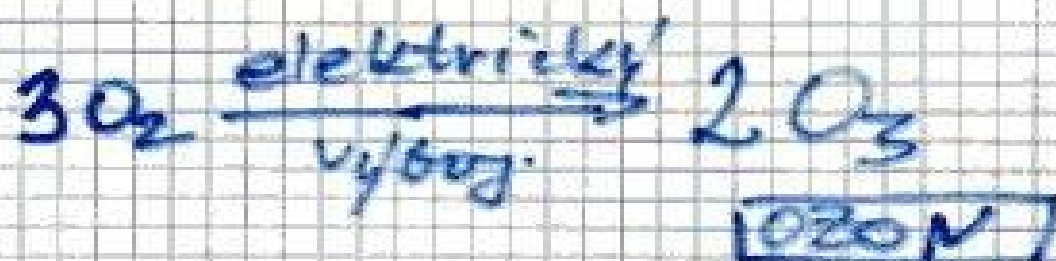
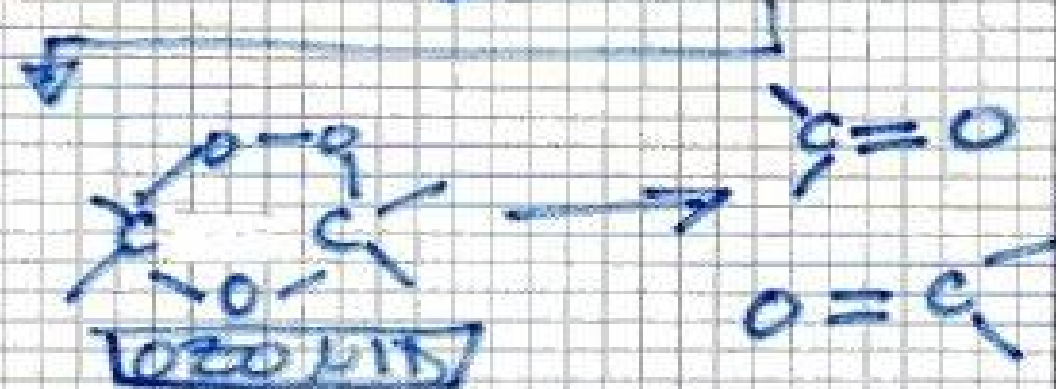
## PROČ?

- **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

**OZONIDY**



**MOLOZONID**



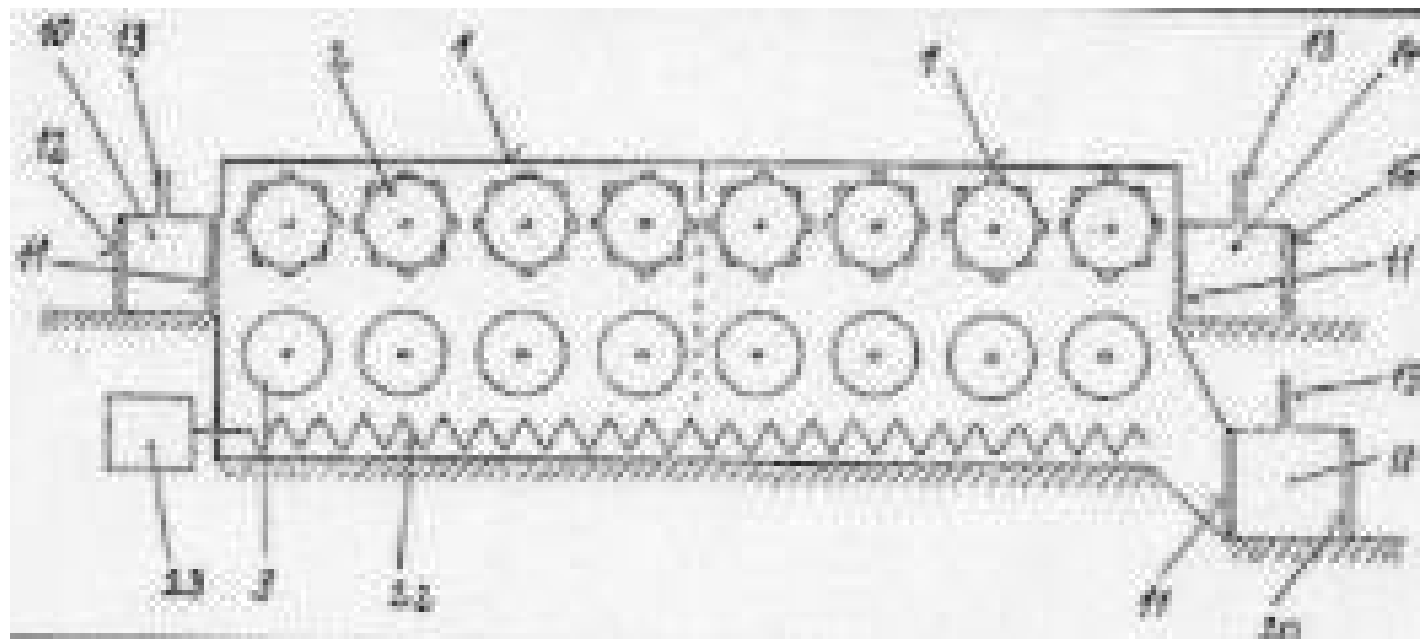
# Ozónová degradace pneumatik

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](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



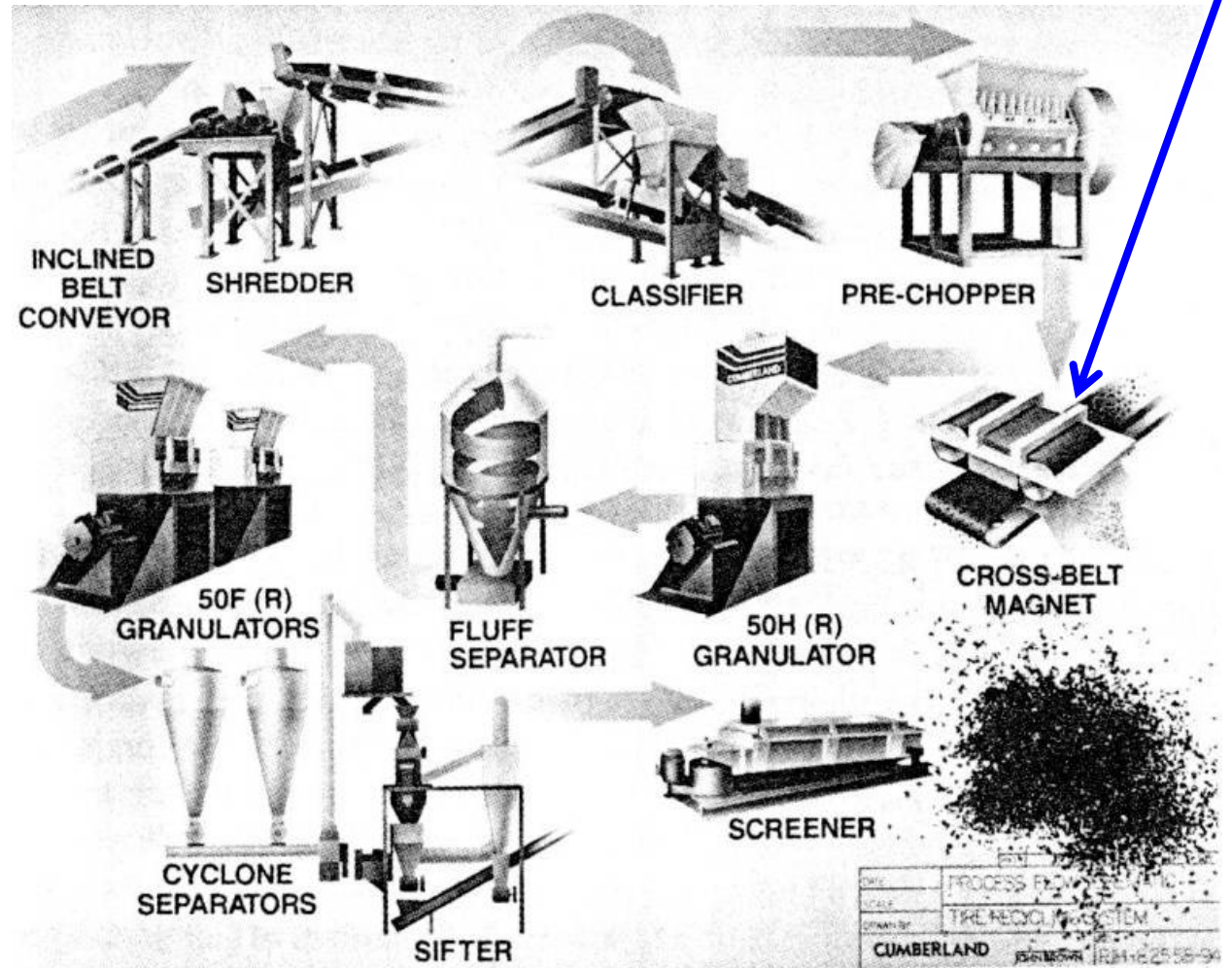
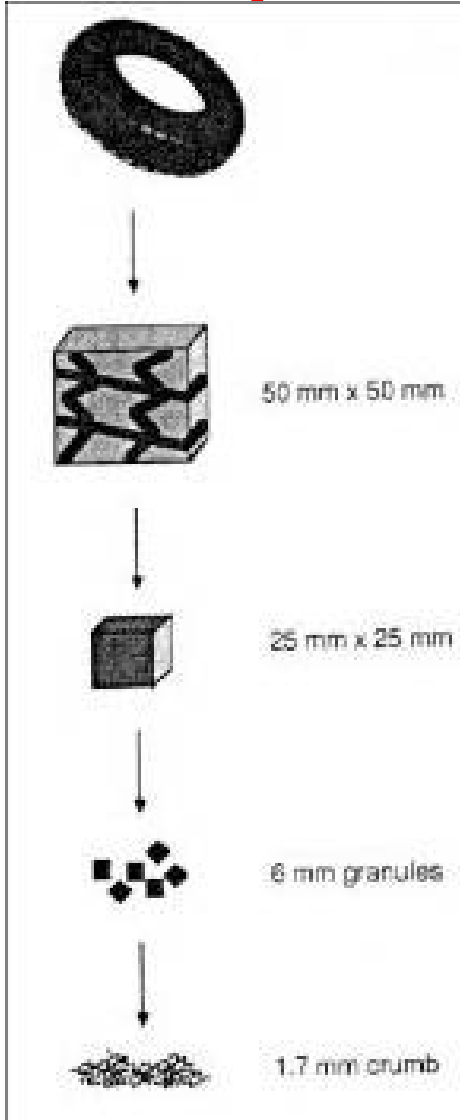
[ 6 ] KAHL  
*Recycling Plants  
for Waste Tyres.*  
[online]. [cit. 2008-  
04-15].

URL:

[http://www.akahl.de/inc/opendoc.php?id=159&type=t\\_documents](http://www.akahl.de/inc/opendoc.php?id=159&type=t_documents) >

# Mletí pneumatik

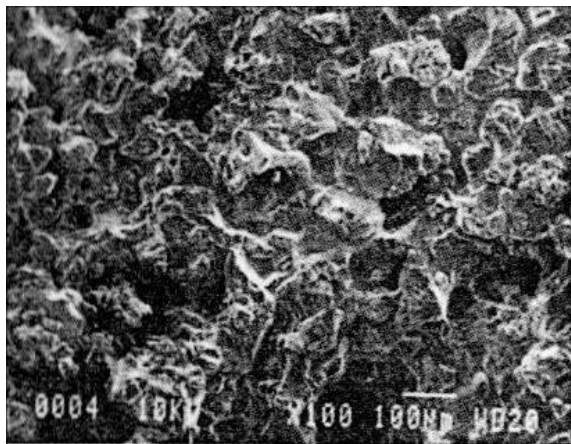
**Magnetický separátor**  
(účinnost až 90 - 95 %)



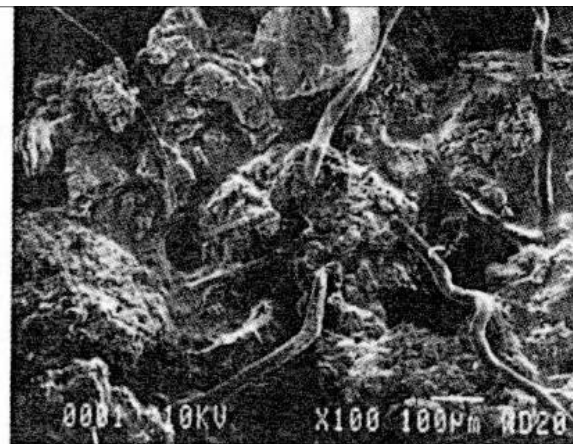
# Mletí pneumatik

## KRYOGENNÍ X ZA NORMÁLNÍ TEPLoty

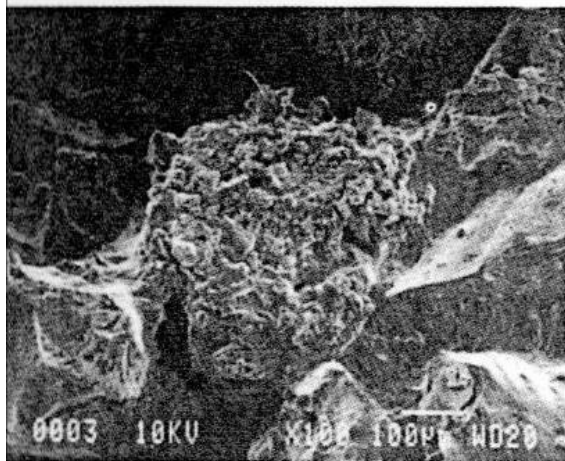
Tažný řez, fibrilární tvar



Wet-ambient ground crumb



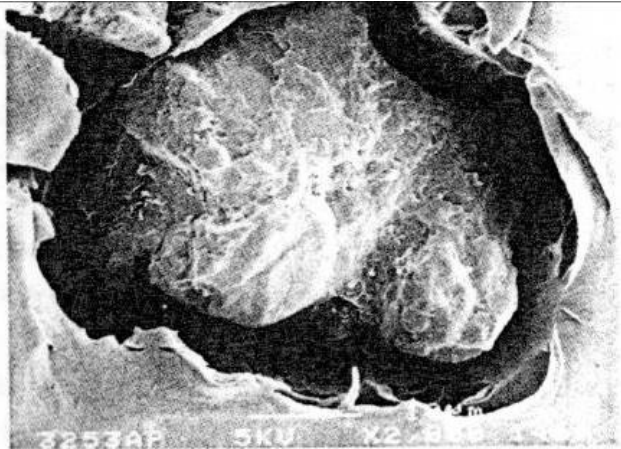
Ambient ground crumb



Cryo ground crumb

Hladší řez, kubický tvar

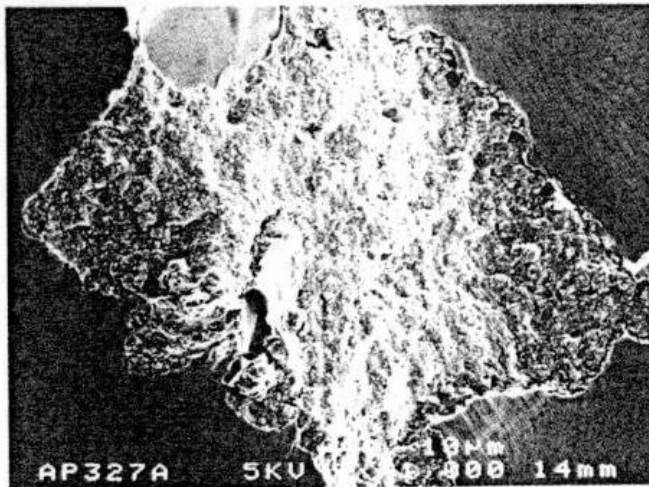
# Povrchové úpravy částic pryže I



untreated

NEfunkcionalizovaný  
povrch v epoxidové  
matrici

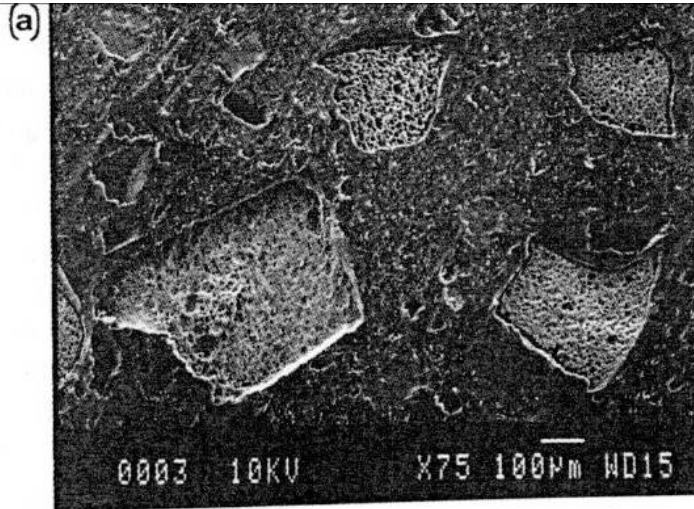
(b)



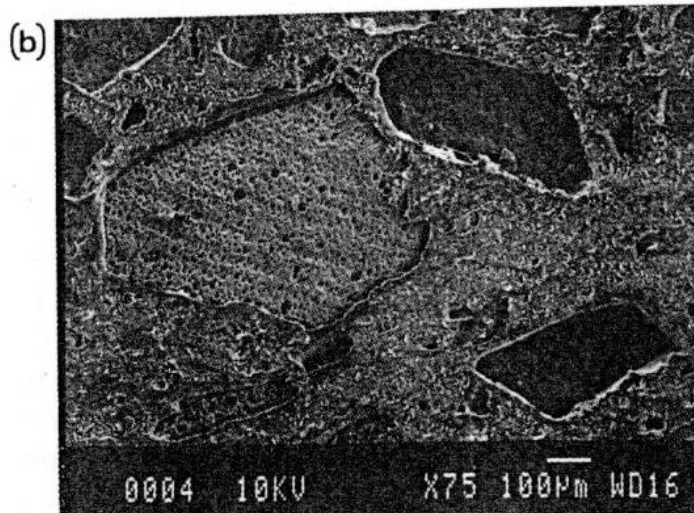
treated

Funkcionalizovaný  
povrch v epoxidové  
matrici

# Povrchové úpravy částic pryže II

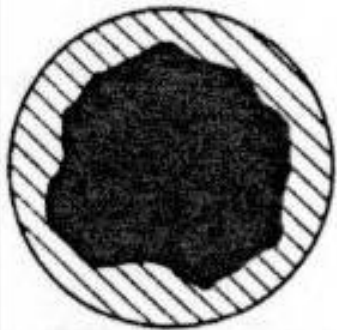


NEfunkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici

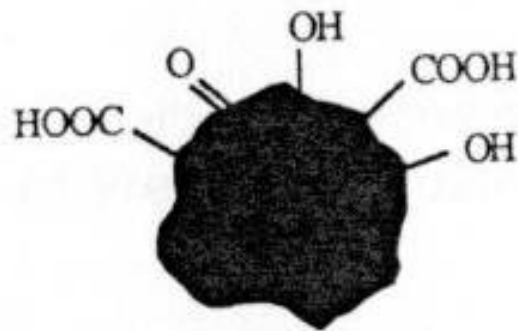


Funkcionalizovaný povrch v LLDPE matrici

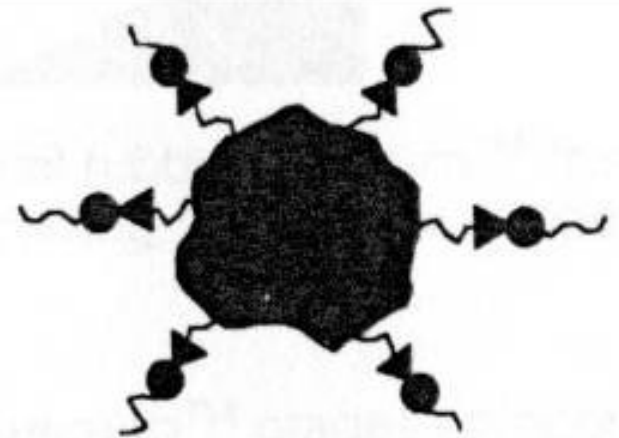
# AKTIVACE POVRCHU částic namleté pryže



latex surface treatment

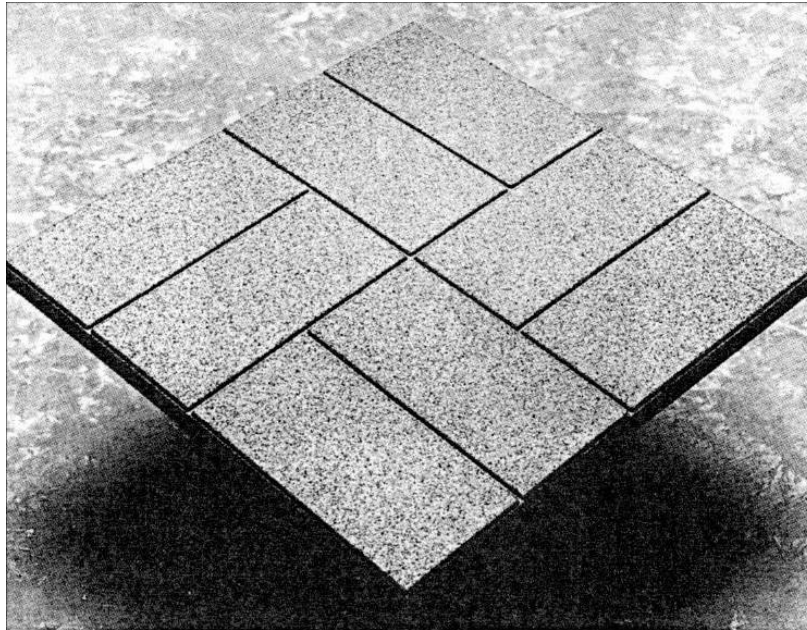


reactive gas treatment



interfacial compatibilizer

# Aplikace lisovaných desek s mletou pryží



21. 10. 2013

Recyklace VULKANIZÁTŮ 6 2013

40



# Rekonstituce částic namleté pryže

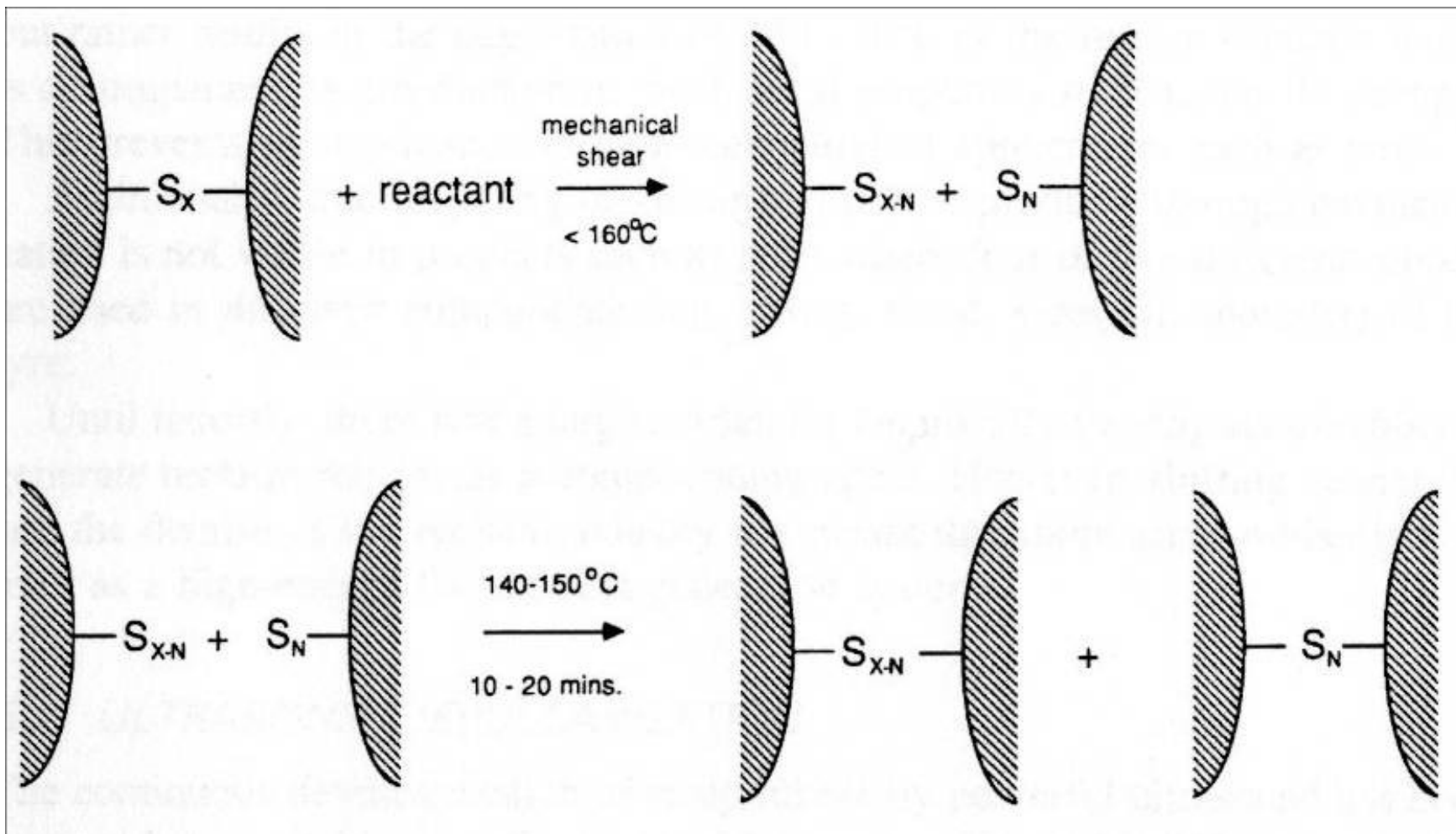
## VORAMER (DOW, [www.dow.com](http://www.dow.com)):

- 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
<b>Chemická recyklace plastů, chemické recyklování plastů, rekonstituce plastového odpadu</b>	<b>Reconstitution of plastic waste, <u>Chemical recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u></b>
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>

# DEVULKANIZACE částic namleté pryže (vulkanizované sírou)



## 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.**

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>
<b>Surovinové zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na suroviny, surovinové využití plastového odpadu</b>	<b>Transformation of plastic waste into raw materials</b> <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	souproudá šachtová pec	domovní odpad s plasty i pryží	laboratorní	
Garret	vertikální trubkový reaktor	domovní odpad s plasty i pryží	4 t d <sup>-1</sup> (200 t d <sup>-1</sup> )	
Mitsubishi	tavicí reaktor – retorta	plasty	100 kg h <sup>-1</sup>	
Mitsui	tavicí reaktor	ataktický PP	1 t h <sup>-1</sup>	
Bergbau	komorová pec	drcené pláště	200 kg h <sup>-1</sup>	
Takuma	dehydrochlorační reaktor s navazující spalovací komorou	plasty	5 t d <sup>-1</sup>	
Sanyo	pyrolýzní šnek	plasty	5 t d <sup>-1</sup>	dvoustupňový mikrovlnný ohřev
Kobe Steel	rotační bubnová pec	drcené pláště	100 kg h <sup>-1</sup>	
Herko-Kiener	rotační bubnová pec	drcené pláště	50 kg h <sup>-1</sup>	
Tosco	rotační bubnová pec	drcené pláště	15 t d <sup>-1</sup>	
Intenco		drcené pláště	50 t d <sup>-1</sup> (00 t d <sup>-1</sup> )	
Nippon-Zeon	fluidní reaktor	drcené pláště	t h <sup>-1</sup>	parciální oxidace
vývojový	fluidní reaktor	plasty, celé pláště	10 kg h <sup>-1</sup> (70 kg h <sup>-1</sup> )	parciální oxidace
Sumitomo	fluidní reaktor	plasty	3 t d <sup>-1</sup>	parciální oxidace
Hitachi	fluidní reaktor	plasty, domovní odpad	20 kg h <sup>-1</sup>	parciální oxidace



Tabulka 30

Produkty pyrolýzy plastů a ojetých plášťů

Produkt	Obsah [kg t <sup>-1</sup> ]	
	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 <sub>8</sub>	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

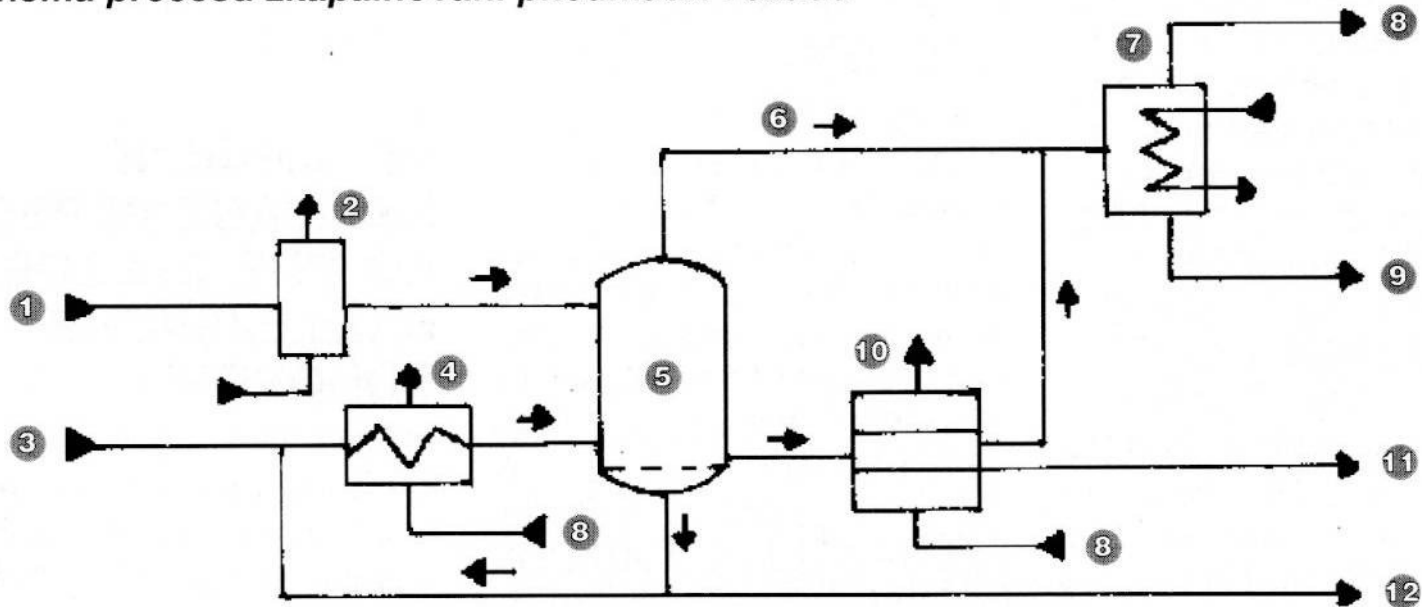
Složka	Obsah [hmotn. %]
benzen	2,7 až 6,0
toluen	12,8 až 22,6
ethylbenzen	5,4 až 11,9
<i>p</i> -xylen	1,7 až 1,9
<i>m</i> -xylen	4,3 až 7,9
<i>o</i> -xylen	2,8 až 3,6
kumen	0,8 až 1,3
styren	3,3 až 8,4
propylbenzen	1,1 až 1,3
<i>m</i> -ethyltoluen	3,0 až 5,6
mesitylen	0,5 až 1,4
isobutylbenzen	1,6 až 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
sypná hmotnost/kg m <sup>-3</sup>	420
výhřevnost/MJ kg <sup>-1</sup>	30,2
specifické spalné teplo/MJ kg <sup>-1</sup>	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

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

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

# ENERGETICKÉ zhodnocení odpadních pryží? CEMENTÁRNY!



21. 10. 2013

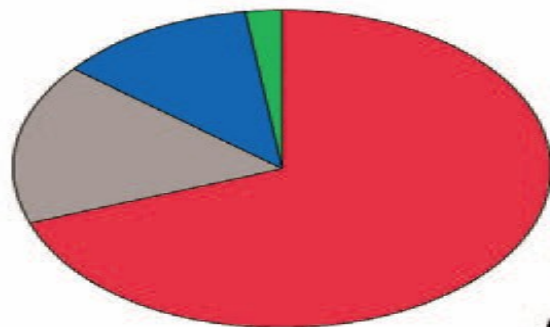
Recyklace VULKANIZÁTŮ 6 2013

56

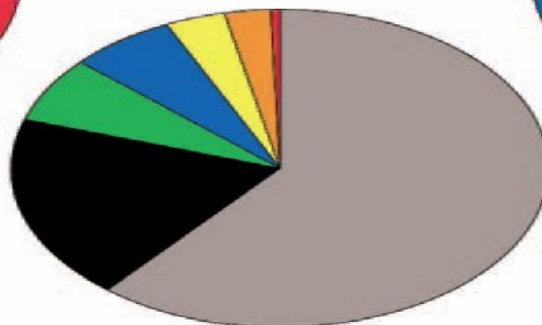


## Paliva používaná při výrobě cementu *Fuels used in cement production*

**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)**

# 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)

# Co dominuje u využití odpadních pryží?

## SHRNUTÍ

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

# SHRNUTÍ

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

# ŠANCE PRO VÁS!