

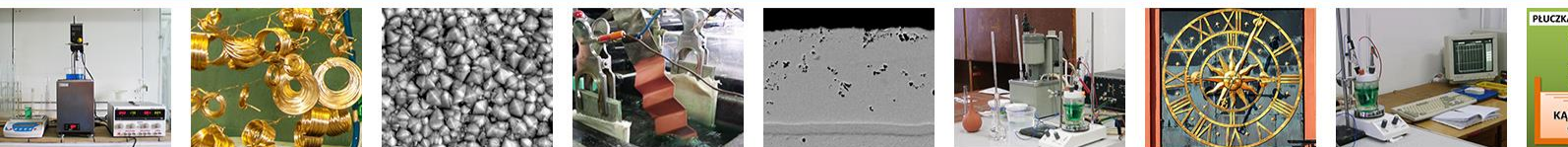
Recykling i odzysk materiałów organicznych w szczególności elastomerów i polimerów



dr hab. inż. Andrzej Wojciechowski prof. IMP/PSNR
mgr inż. Ryszard Michalski - PSNR



Instytut Mechaniki Precyzyjnej
ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa
e-mail: andrzej.wojciechowski@imp.edu.pl
www.imp.edu.pl

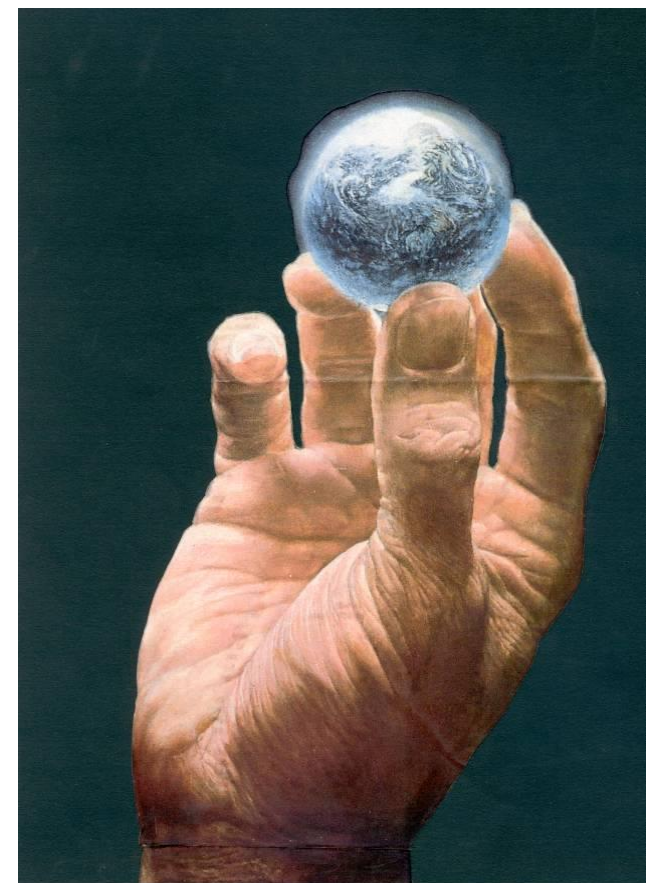


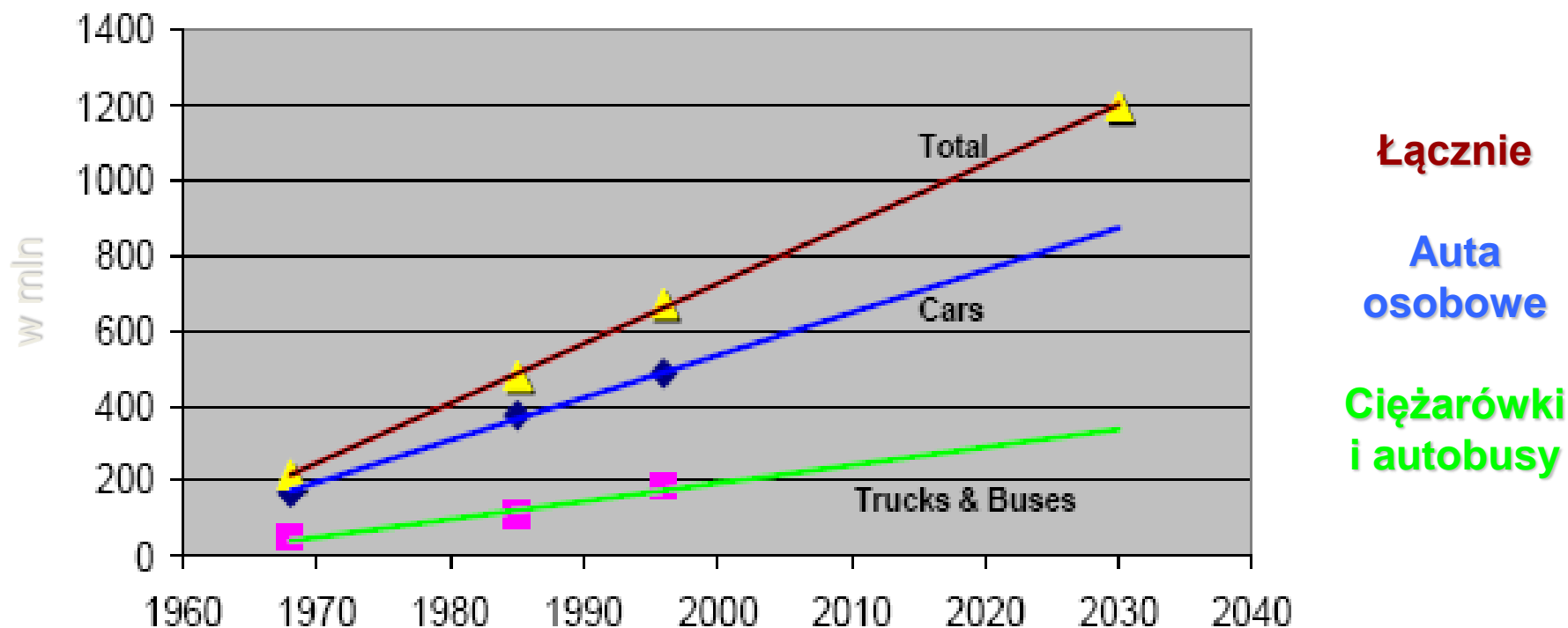
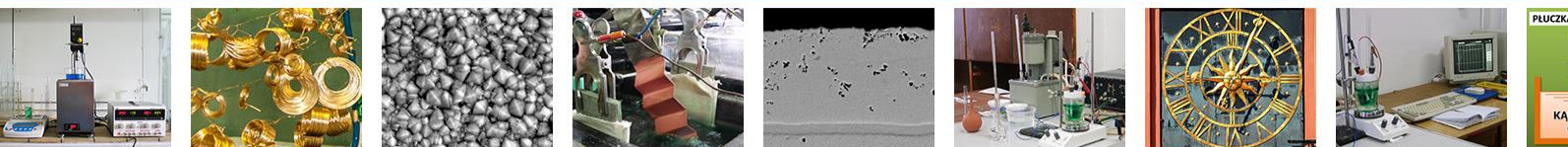
Gospodarka o zamkniętym obiegu materiałowym przyczyni się do:

- **oszczędności surowców i energii**
- **eliminacji materiałów toksycznych**
- **redukcji ilości odpadów**

Nowe, innowacyjne technologie zagospodarowywania odpadów, przyczyniają się do:

- **zmniejszenia ilości emisji gazów cieplarnianych**
- **zmniejszenia zanieczyszczenia i degradacji środowiska m.in. przez minimalizację negatywnego oddziaływania w całym „cyklu życia produktu”**

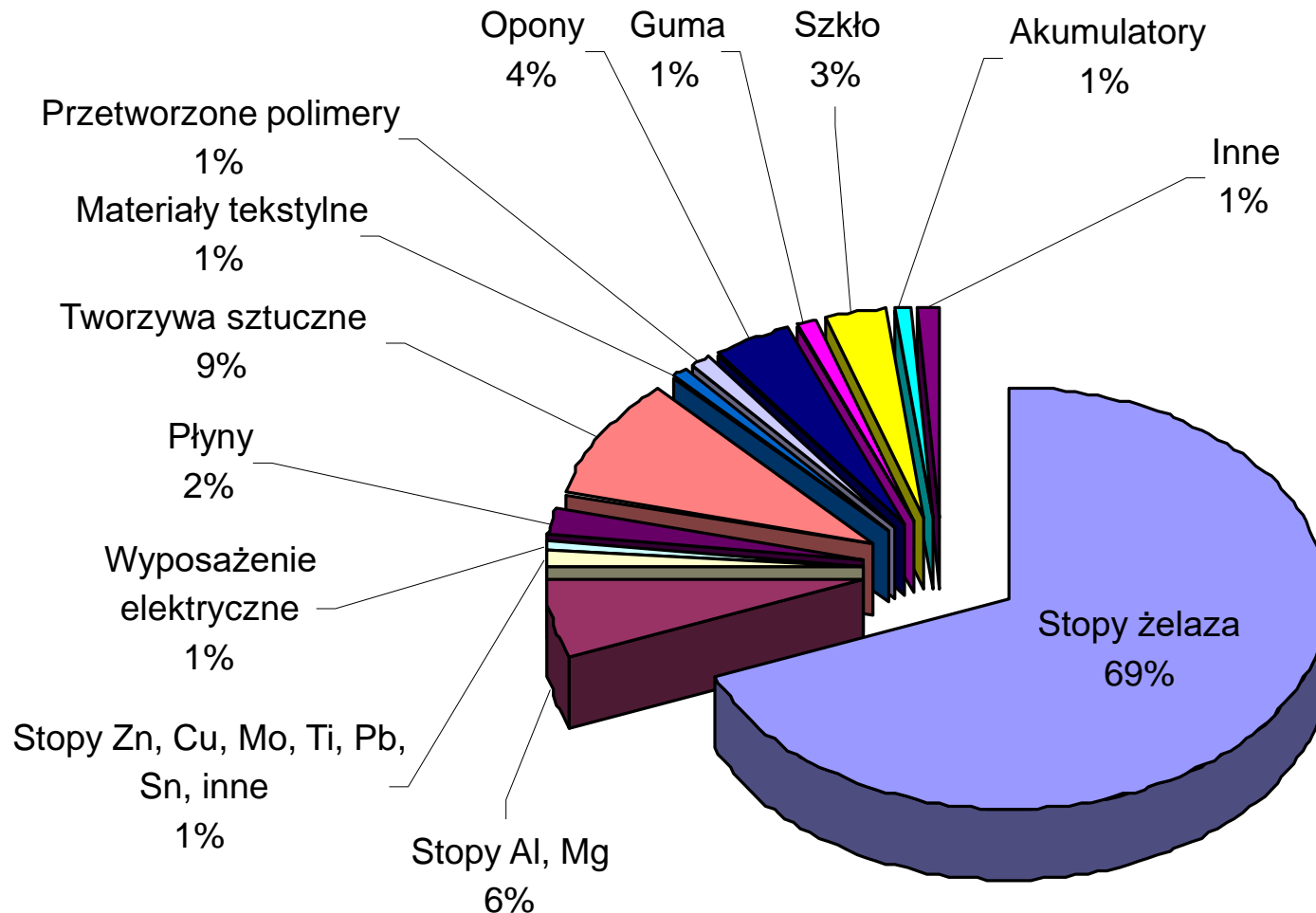
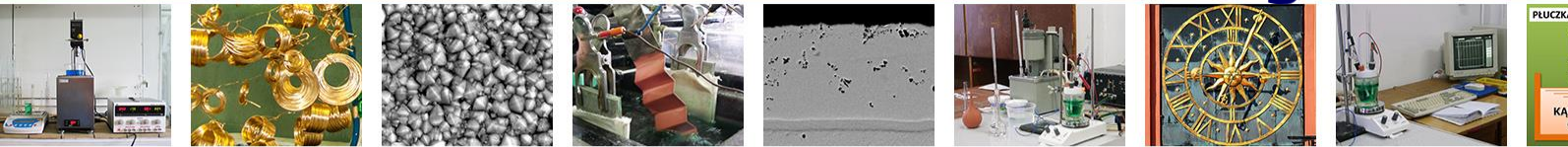


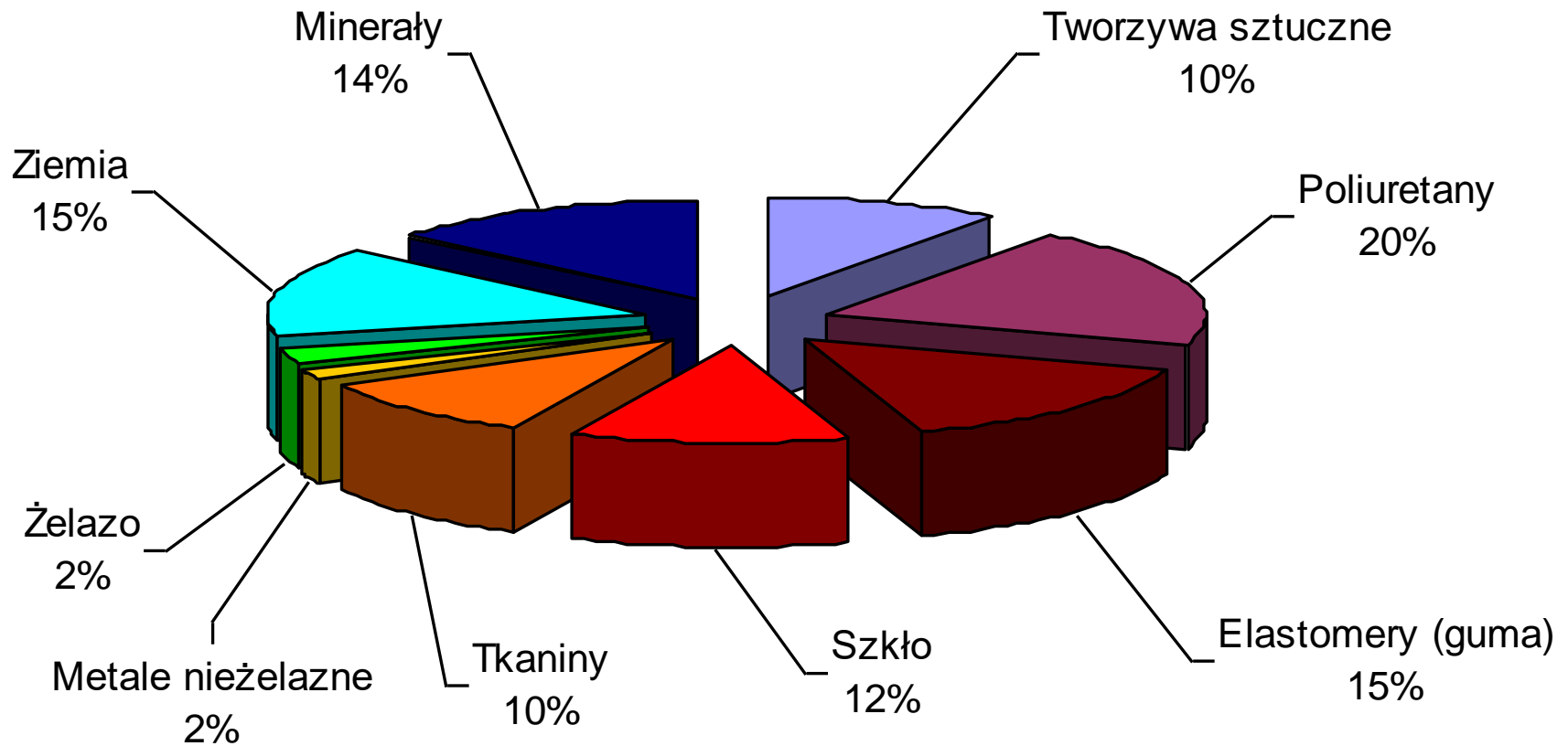
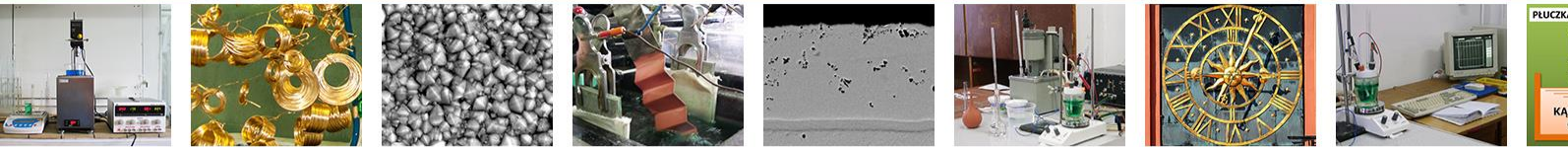


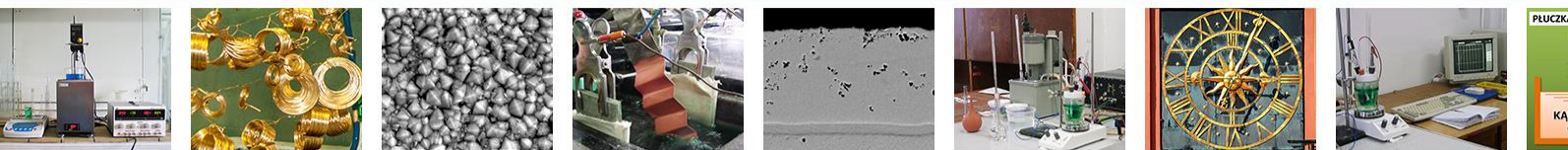
Recycling samochodów wycofanych z eksploatacji:

Ultranowoczesne rozwiązania odzyskiwania zasobów z pozostałości z rozdrabniaczy

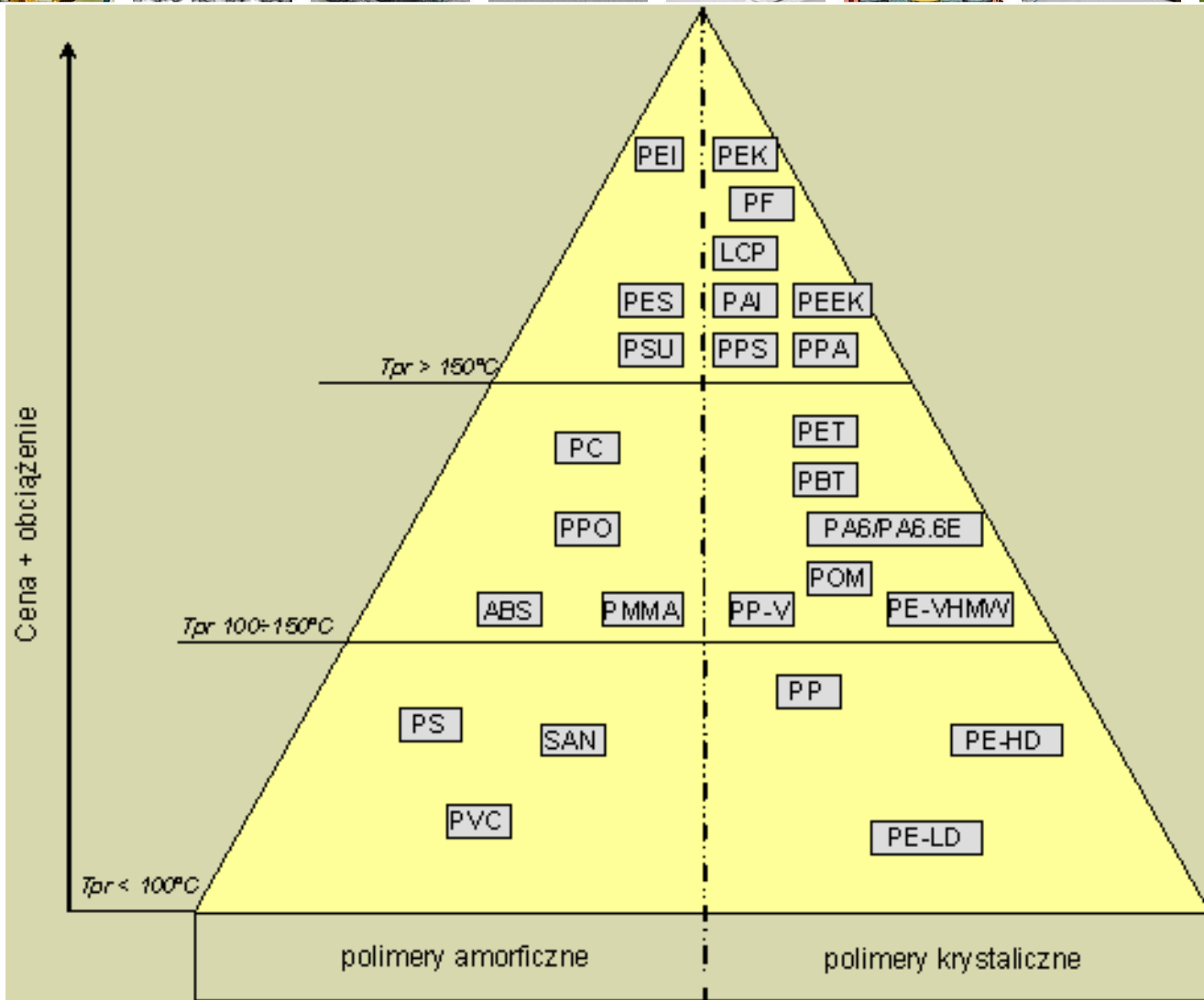
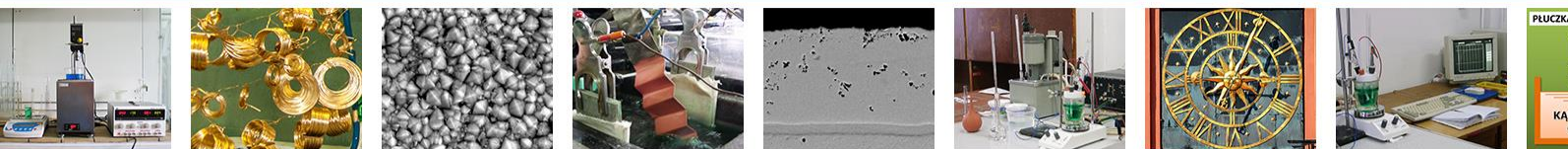
Autorzy: B.J. Jody, E.J. Daniels, C.M. Duranceau, J.A. Pomykala, Jr., and J.S. Spangenberg
 Center for Transportation Research Energy Systems Division, Argonne National Laboratory

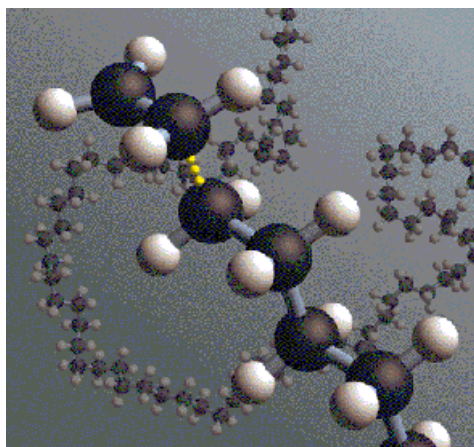
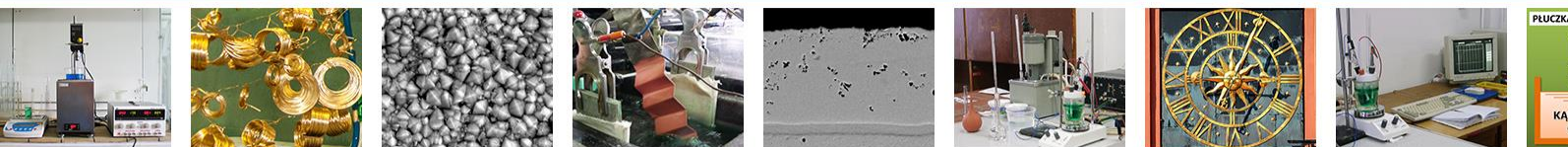




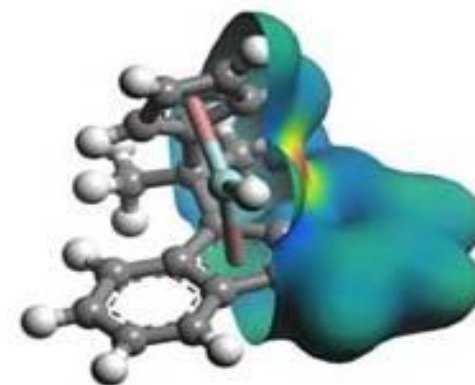


Elastomery wulkanizujące	Elastomery niewulkanizujące	Plastomery termoplastyczne (termoplasty)	Plastomery termoplastyczne (termoplasty)	Plastomery termoutwardzalne i chemoutwardzalne (duropasty)
<p>Kauczuk:</p> <ul style="list-style-type: none"> - naturalny NR - butadienowy BR - butadienowo-styrenowy SBR - nitylowy NBR - fluorowy FPM - silikonowy MVQ - Chloroprenowy CR - etylenowopropylenowy EPDM 	<ul style="list-style-type: none"> - poliuretan (PUR) - pianki (PUR) - plastyfikowany poli/chlorek winylu (PVC) 	<ul style="list-style-type: none"> - policzterofluoroetylen (PTFE), - polieteroketon (PEEK) - żywice ciekłokrystaliczne (LCP) - poliamidoimid (PAI) - polieteroimid (PEI) - poliftalamid (PPA) - polisiarczek fenylenu (PPS) - polisulfon (PSU) - polistyren (PS) - politereftalan etylenowy (PET) 	<ul style="list-style-type: none"> - poliamid (PA) - akrylonitryl-butadienstyren (ABS) - akrylonitryl-styren (SAN) - poliwęglan (PC), - mieszanina-blend (ABS/PC) - politereftalan butylenowy (PBT) - politlenek fenylu (PPO) - polipropylen (PP) - polietylen (PE) - nieplastyfikowany polichlorek winylu (PVC) - poli(metakrylan metylu) (PMMA) - poliformaldehyd (POM) 	<ul style="list-style-type: none"> - tłoczywo fenolowe (PF) (np. z mączką drzewną, mika, bawełną, azbestem, poliamidem), - tłoczywo mocznikowe z celulozą, (UF) - tłoczywo melaminowe (MF) (np. z celulozą, minerałami, włóknem szklanym) - tłoczywo poliestrowe (UP) - tłoczywo epoksydowe (EP), - żywica poliestrowa, - żywica epoksydowa 6



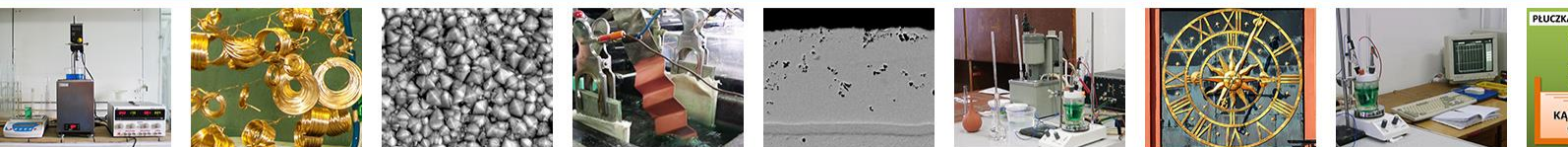


POLIMERY



Tworzywa wielkocząsteczkowe stanowią 10 do 15% masy średniolitrażowego samochodu osobowego tj. 100 do 150 kg.

Najwięcej zastosowań, około 60% występuje we wnętrzu pojazdu, w nadwoziu występuje 30% tworzyw, pozostałe 10% znalazło zastosowanie pod pokrywą silnika i pod podłogą.



Pojazd demonstracyjny Hunday Qarma Q

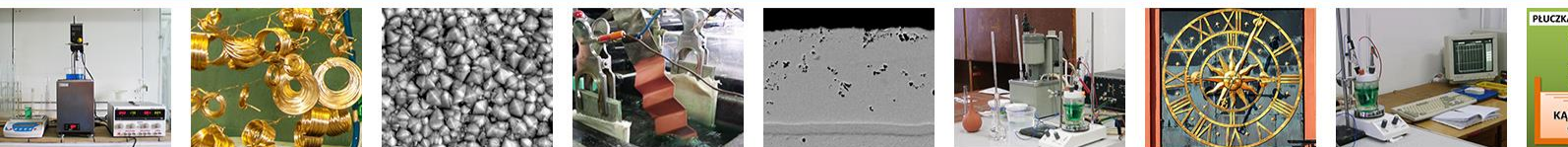


Firma General Electric Plastics wraz z firmą Hyundai wystawiły na Targach Motoryzacyjnych w Genewie

Wykorzystano nowe materiały kompozytowe i termoplastyczne w postaci 30-tu rozwiązań konstrukcyjno-technologicznych

Z kompozytów i polimerów wykonano m.in. następujące elementy:

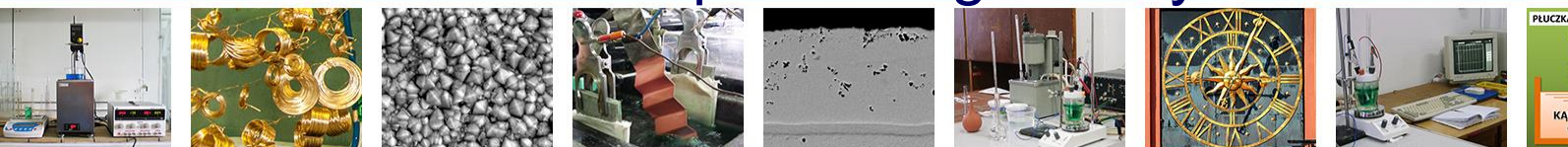
- ✓ elastyczny przód i tył,
- ✓ wykładziny wnętrza,
- ✓ pokrywa silnika,
- ✓ błotniki,
- ✓ tylne drzwi,
- ✓ dach,
- ✓ elementy pod maską,
- ✓ izolacje kabli.



Wnętrze

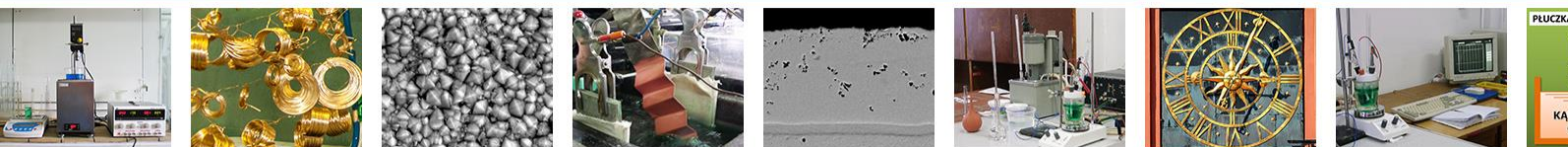
Volvo i Ford przy współpracy Instytutu Badawczego w Goteborgu pracują nad zbrojeniami z włókien roślinnych (konopie, juta, rzepak, len, bawełna i inne), które to włókna mają zastąpić zbrojenia konwencjonalne z materiałów nieodnawialnych.

Zastosowanie zbrojeń z materiałów odnawialnych może przyczynić się do zmniejszenia zużycia ropy i obniżenia kosztów produkcji



W procesach recyklingu materiałowego rozróżnia się metody odzysku:

- **metody fizyko-mechaniczne** - rozdrabnianie, stosowane do wszystkich materiałów konstrukcyjnych, uzyskane proszki, granulat, ściny, drobiny, kawałki służą do dalszego wykorzystania surowca lub materiału,
- **metody fizyko-chemiczne** - destylacja, rektyfikacja, elektroliza, utlenianie, dotyczy wszystkich materiałów eksploatacyjnych i konstrukcyjnych, w wyniku otrzymuje się surowce, paliwa płynne i gazowe,
- **metody rozkładu termicznego** – termoliza, piroliza, przetapianie, zgazowanie, stosowne dla wszystkich materiałów konstrukcyjnych, otrzymuje się surowce (karbonizat, metale), paliwa (ciekłe i gazowe),
- **inne metody** - ultradźwięki, mikrofałe, biodegradacja, stosuje się do materiałów konstrukcyjnych, uzyskuje się materiały rozdrobnione lub zdegradowane.



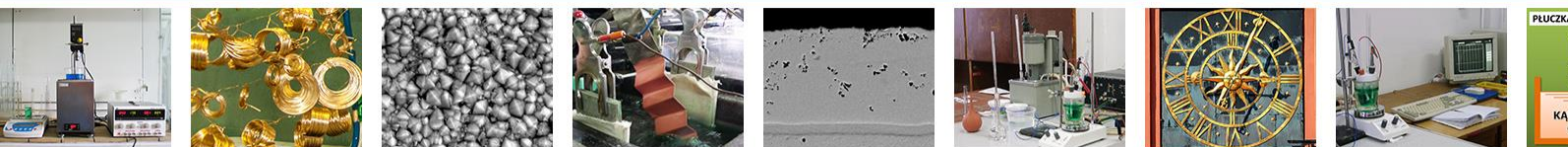
Wymagania w zakresie ochrony środowiska powodują, że producent wyrobu, dostawca surowca/materiału, konstruktor wyrobu i technolog muszą podporządkować swoje działania w celu minimalizacji negatywnych skutków ich eksploatacji i likwidacji.

W procesie recyklingu rozróżnia się rodzaje odzysku ze względu na uzyskane końcowe efekty:

- **produkty,**
- **materiałowy,**
- **energetyczny (spalanie/współspalanie).**

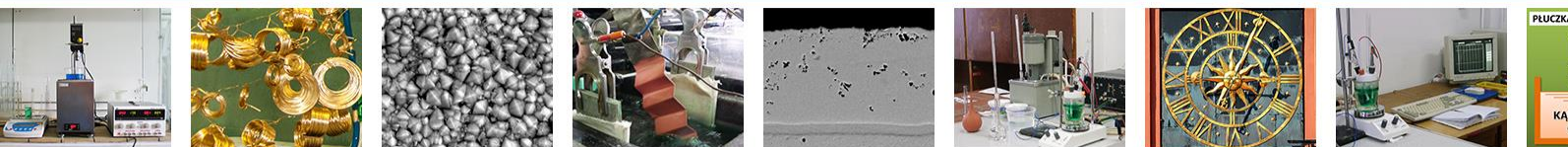
ze względu na technologię prowadzenia recyklingu rozróżnia się metody mechaniczne:

- przez demontaż,
- rozdrabnianie w strzępiarkach.



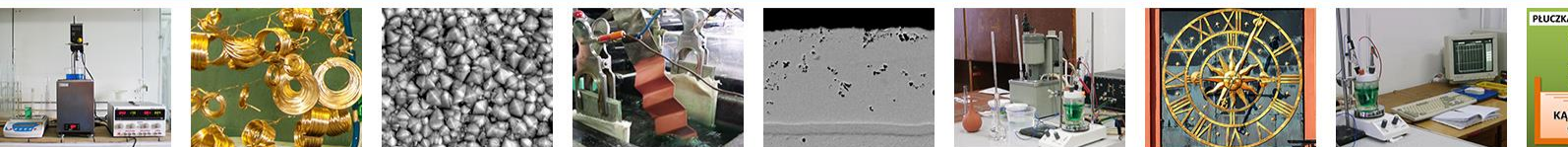
NAJPOWSZECHNIEJ STOSOWANE TECHNOLOGIE RECYKLINGU ODPADÓW ORGANICZNYCH (polimerowych i elastomerowych)

- najbardziej znane to: dewulkanizacja mikrofalowa i ultradźwiękowa, granulowanie czy mielenie.
- Metoda rozkładu termicznego odpadów organicznych,
- Neutralizacja szlamów, skażonej ziemi, substancji pogalwanicznych i innych materiałów oraz odpadów niebezpiecznych - chemiczna, biologiczna itp.,
- Odzysk materiałowy z procesu segregacji/separacji oraz zagospodarowanie pozyskanych surowców z odpadów,
- Dywersyfikacja źródeł energii pochodzących z recyklingu odpadów organicznych głównie gumy i tworzyw sztucznych (olej, gaz - paliwa z odzysku).



Metody recyklingu polimerów, podstawowe:

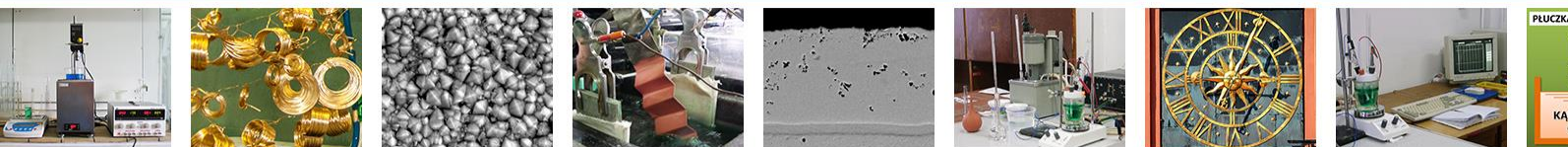
- **recykling mechaniczny**, który polega na ponownym, bezpośrednim przetwarzaniu odpadów, bez stosowania procesów chemicznych i dotyczy on elastomerów niewulkanizujących i termoplastów,
- **recykling chemiczny** polega na degradacji łańcuchów polimerowych metodami chemicznymi i otrzymaniu związków małocząsteczkowych, które służą do wytwarzania innych produktów,
- **recykling termiczny** polega na konwersji polimerów do związków małocząsteczkowych (frakcja gazowa i cieple-paliwa, frakcja stała-karbonizat i różnorodne materiały).



Recykling materiałowy - do bardziej znanych metod recyklingu gumy/opon można zaliczyć: mielenie, granulowanie, regenerację, termolizę, pirolizę, dewulkanizację mikrofalową i ultradźwiękową czy biologiczną.

Mechaniczny recykling gumy:

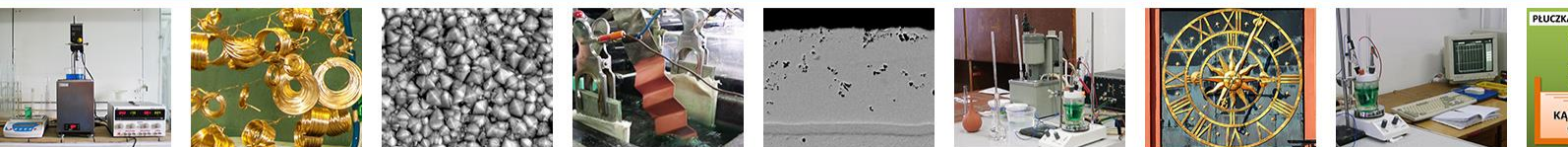
- rozdrabnianie w temperaturze otoczenia,
- rozdrabnianie w niskich temperaturach,
- rozdrabnianie na mokro w różnych temperaturach.



Metoda olejowo – parowa – polegająca na zmieszaniu granulatu gumowego z olejem/olejami, następnie załadowaniu do autoklawu i poddaniu działaniu pary wodnej. Proces przebiega pod ciśnieniem 1 MPa do 2 MPa, w temperaturze 175°C – 205°C w czasie 5 h do 12 h.

Metody mechaniczne i chemiczne regeneracji gumy zwane dewulkanizacją, polegają na poddaniu granulatu lub miazgi działaniu sił ścinających na walcach i przy jednoczesnym dodaniu związków chemicznych rozrywających wiązania typu węgiel – siarka i/lub siarka – otrzymuje się regenerat zwany dewulkanizatem.

Metoda biotechnologiczna dewulkanizacji gumy polega na działaniu bakteriami asymilującymi siarkę. Proces przebiega w temperaturze 65 °C w ciągu kilku dni, a bakterie po zakończeniu procesu giną.



Fizyczny recykling gumy

Recykling za pomocą mikrofal polega na dewulkanizacji gumy przez periodyczne nagrzewanie mikrofalami o częstotliwościach 915 MHz i 2450 MHz i intensywności grzania 91Wh/h i 392,5 Wh/h.

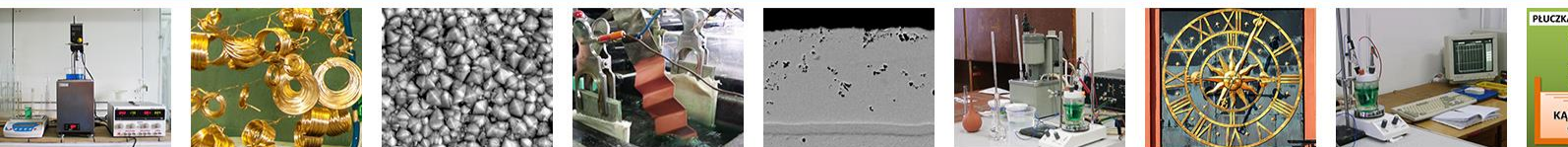
W takich warunkach temperatura gumy osiąga 232°C do 427°C.

Recykling za pomocą ultradźwięków

Wytłaczarka jednoślimakowa z zamontowanym generatorem ultradźwięków oraz konwerterem akustycznym, pozwala uzyskiwać drgania głowicy wzdłuż ślimaka o częstotliwości 20 kHz i regulowanej amplitudzie drgań. Uzyskiwany jest w sposób ciągły miękki dewulkanizat.

Termiczny recykling gumy

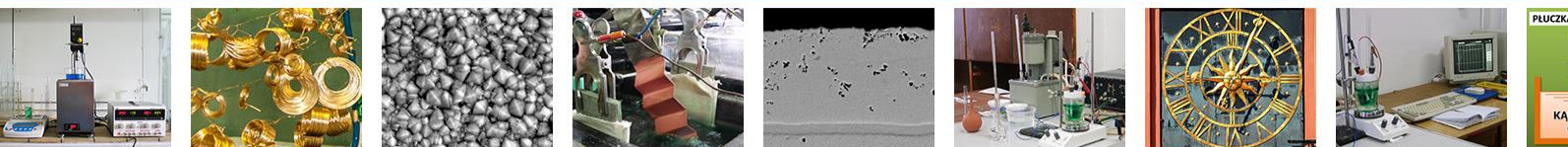
W wyniku zastosowania energii mechanicznej, cieplnej lub chemicznej w procesie recyklingu odpadów gumowych ma miejsce zjawisko degradacji struktury, polegające na rozerwaniu wiązań tworzących sieć, takich jak węgiel-węgiel, węgiel-siarka i/lub siarka-siarka (C-C, C-S, S-S).



Główną ideą recyklingu jest stworzenie takich mechanizmów i rozwiązań technicznych oraz nowych technologii, aby efektywność zapobiegania degradacji środowiska była możliwie największa. Obecny tryb życia i stosowane metody produkcji zagrażają środowisku naturalnemu. W recyklingu powinno się zastosować proekologiczne i ekonomiczne technologie odzyskiwania materiałów do ponownego wykorzystania.

Składowanie na wysypiskach i spalanie są najczęściej stosowanymi metodami przetwarzania i pozbywania się odpadów niebezpiecznych. Problem ten zostanie jednak ograniczony i został uregulowany przepisami przez Dyrektywy Unii Europejskiej, m.in.:

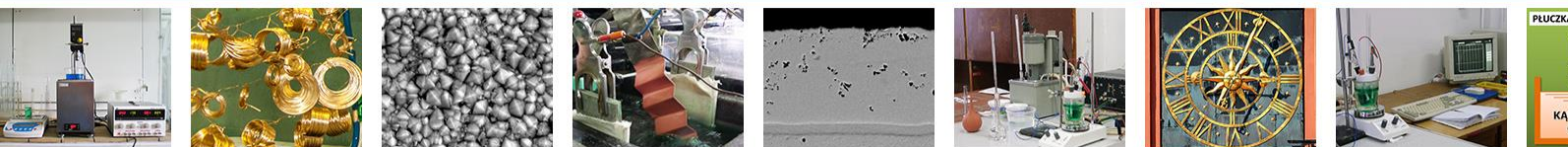
- Dyrektywa Rady Europy 75/442/EEC z dnia 15 lipca 1975r. w sprawie odpadów,
- Dyrektywa Rady Europy 91/689/EEC z dnia 12 grudnia 1991r. w sprawie odpadów niebezpiecznych,
- Dyrektywa Rady Europy 1999/31/EC z dnia 26 kwietnia 1999r. w sprawie ziemnych składowisk odpadów,
- Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/EC z dnia 18 września 2000r. w sprawie wycofanych z użytkowania samochodów,
- Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/76/EC z dnia 4 grudnia 2000r. w sprawie spalania odpadów.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z 4.07.2012 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) (Dz.Urz.UE L 197 z 24.07 2012 r. s. 38;
- Ustawa o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (ZSEE) (Dz.U. z 2013 r. poz. 1155 z póź. zm.)



Nowa unijna dyrektywa ma zapobiec negatywnym skutkom dla środowiska wskutek wzrostu tego strumienia odpadów.

W Polsce tak jak w pozostałych krajach Unii Europejskiej przyjęto zasadę odpowiedzialności producentów i importerów m.in. **opon** za ich zagospodarowanie po zakończeniu procesu eksploatacji.

- Dyrektywa 2000/53/CE w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji oraz
- Ustawa z 20 stycznia 2005 r. o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji nakazują demontaż i wykorzystanie opon do unieszkodliwiania.



Termiczne przekształcanie odpadów

Ustawa o odpadach (Art.3 punkt 9) „Ilekcroć w ustawie jest mowa o: **termicznym przekształcaniu odpadów** – rozumie się przez to **proces rozkładu organicznych składników odpadów przebiegający w temperaturze powyżej 600 °C**”.

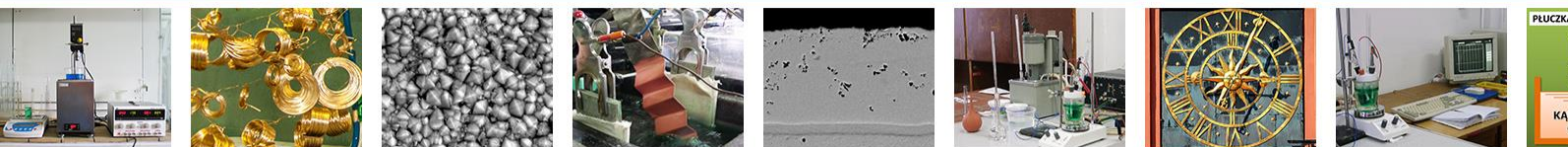
W ścisłym związku z ustawą pozostaje rozporządzenie określające szczegółowe zasady usuwania wykorzystania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych.

Rozporządzenie to precyzuje procesy przekształcania termicznego jako:

- procesy spalania odpadów niebezpiecznych nie zawierających związków chlorowcopochodnych ani związków cynku, kadmu, miedzi, niklu, kobaltu i rtęci w ilości przekraczającej 0,5% wagowych suchej masy odpadów łącznie w przeliczeniu na masę pierwiastków;
- procesy spalania odpadów niebezpiecznych zawierających związki chlorowcoorganiczne, w tym PCB, przy zawartości metali ciężkich jak poprzednio,
- procesy spalania odpadów niebezpiecznych w obrotowych piecach do produkcji cementu lub wapna;
- procesy pirolitycznego rozkładu odpadów niebezpiecznych.

Proces termicznej utylizacji (franc. utilisation wykorzystanie surowców odpadowych) interpretować należy jako takie przetwarzanie odpadów realizowane za pomocą procesu termicznego w wyniku którego powstają zarówno surowce użyteczne (np. osad jako paliwo suche- proces suszenia, lub substancja nawozowa), gaz, substancja uwęglona przeznaczona jako paliwo lub sorbent

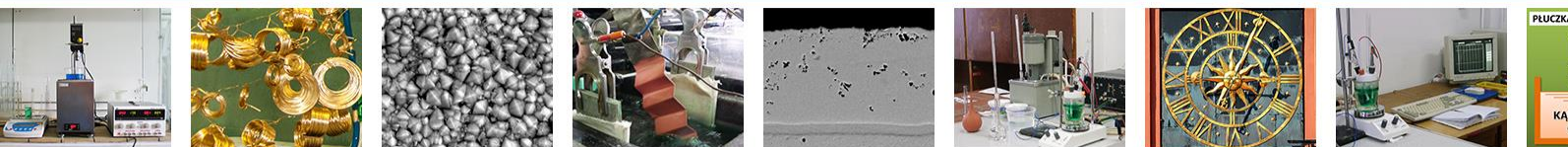
- procesy uwęglania, energia cieplna wykorzystywana w postaci pary, gorącej wody lub pracy
- procesy spalania) jak i odpady wtórne wymagające dalszych technologii ich przetwarzania.



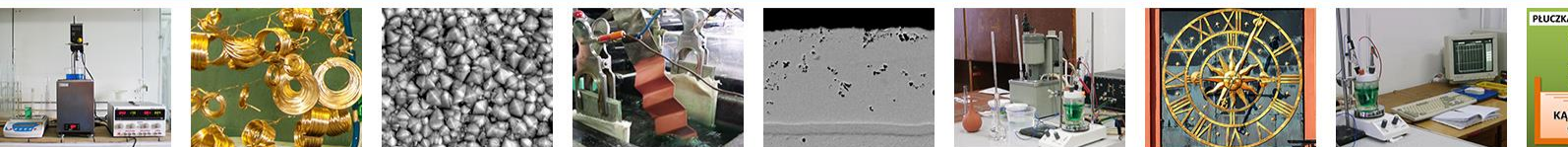
- Szacuje się, iż każdego roku powstaje **na świecie ok. 1 mld Mg zużytych opon samochodowych.**
- W Polsce, podobnie jak w innych krajach Unii Europejskiej, ok. 80% zużytych wyrobów gumowych stanowią opony.
- **W Polsce w procesie rozkładu termicznego metodą termolizy rocznie można przerobić ok. 200.000 Mg odpadów gumowych,** z których uzyska się **ok. 100 000 Mg oleju i ok. 20 000 Mg gazu.** Mogą one znaleźć zastosowanie jako paliwo do pozyskiwania energii cieplnej lub elektrycznej (dywersyfikacja źródeł energii).

Przykładowe składowiska opon:

- **Góry starych opon zalegające na składowisku w Sesena Nuevo niedaleko Madrytu. 5 mln szt. starych opon stanowi duże zagrożenie dla środowiska (pow. ok. 11 hektarów).**
- **Największe na świecie składowisko opon w Al Jahra – Kuwejt.**

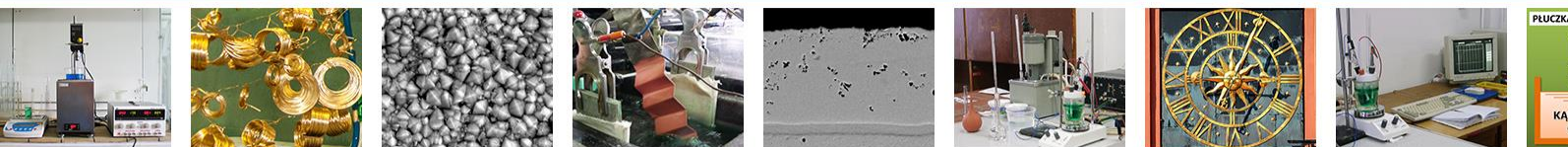


Materiały i komponenty	Opony samochodów osobowych	Opony samochodów ciężarowych
Kauczuk	47	45
Sadza	21,5	22
Tlenek cynku	1	2
Siarka	1	1
Dodatki chemiczne	7,5	5
Kord tekstylny	5,5	-
Kord stalowy	16,5	25



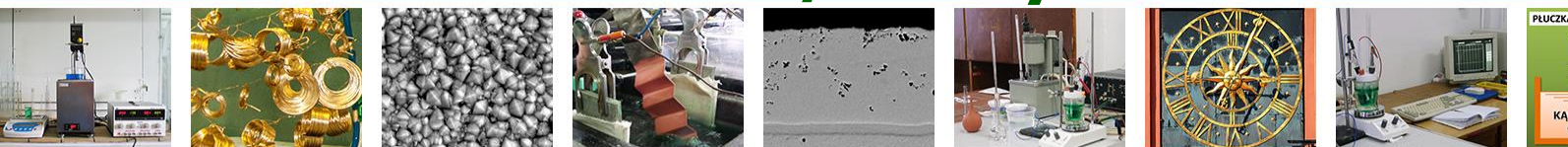
Problemy środowiskowe generują dodatki występujące w gumie, takie jak:

- **środki wulkanizujące** np. siarka, tlenki metali, nadtlenki organiczne,
- przyspieszacze wulkanizacji,
- substancje utleniające,
- **napełniacze** nadające gumie określone, **właściwości mechaniczne** lub obniżające koszt mieszanki gumowej np. sadza, krzemionka, kreda.



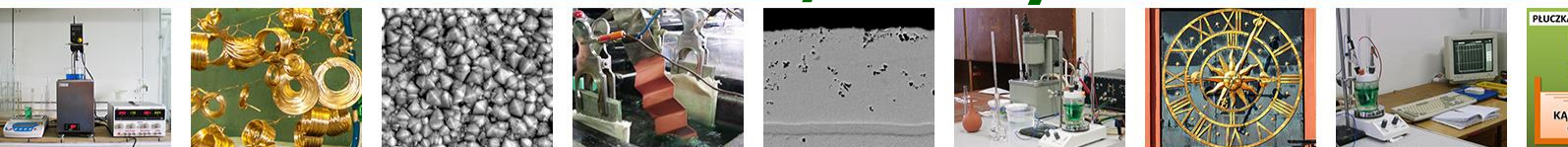
Zawartość energetyczna i emisja CO₂ z wymienionych paliw

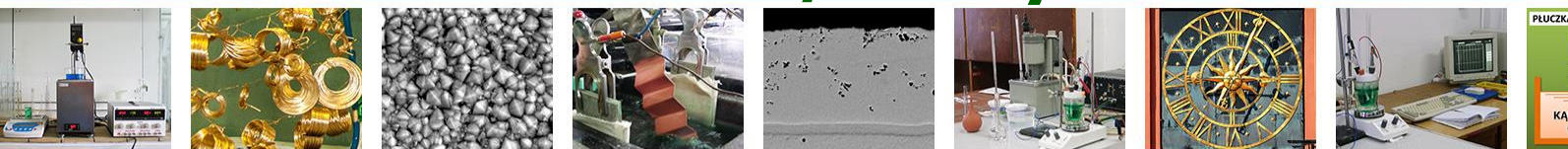
Paliwo	Energia [GJ/t]	Emisja CO ₂ [kg CO ₂ /t]	Emisja [CO ₂ /GJ]
Opony	25,0–35,0	2,72	85
Węgiel	27,0	2,43	90
Koks naftowy	32,0	3,24	100
Ropa naftowa	46,0	3,22	70
Gaz ziemny	39,0	1,99	51
Drewno	10,2	1,12	110

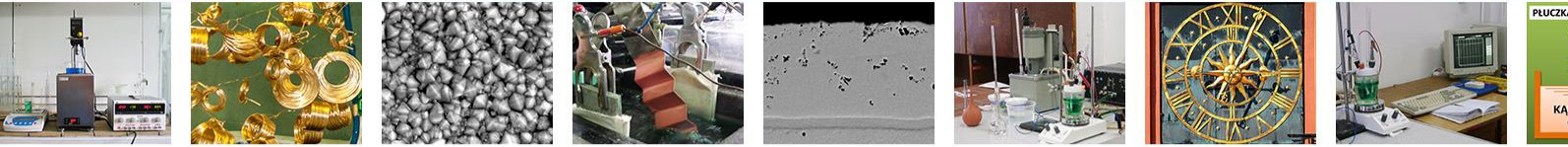


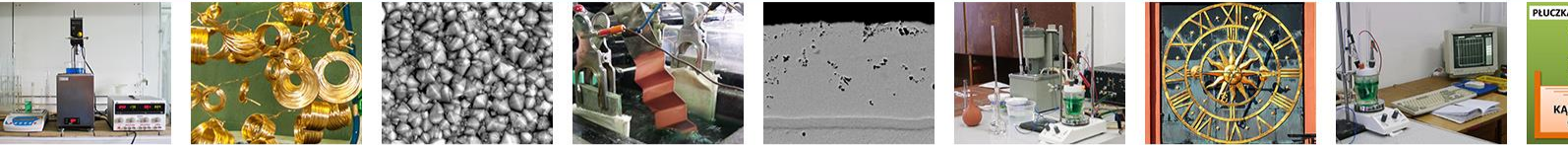


Składowisko opon w Sesena Nuevo k/Madrytu



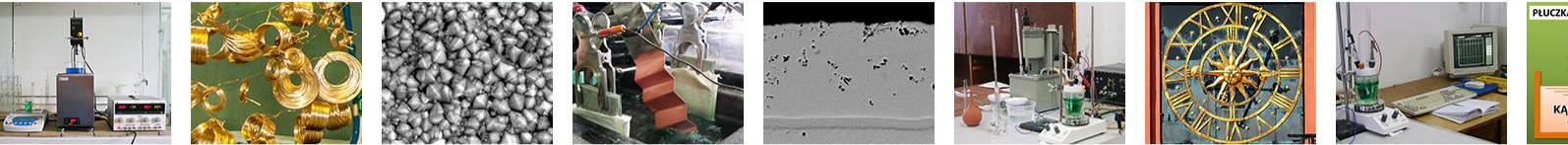


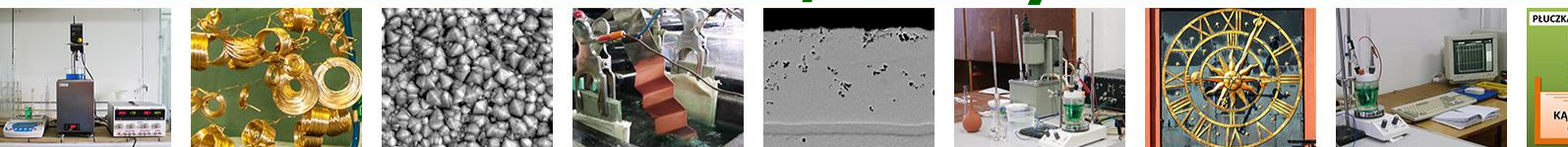






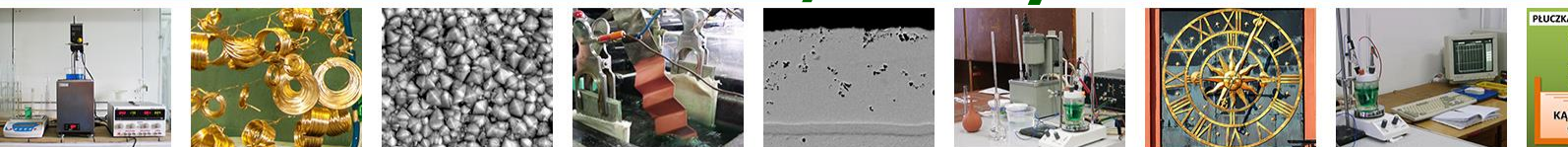
Składowisko opon w Sesena Nuevo k/Madrytu

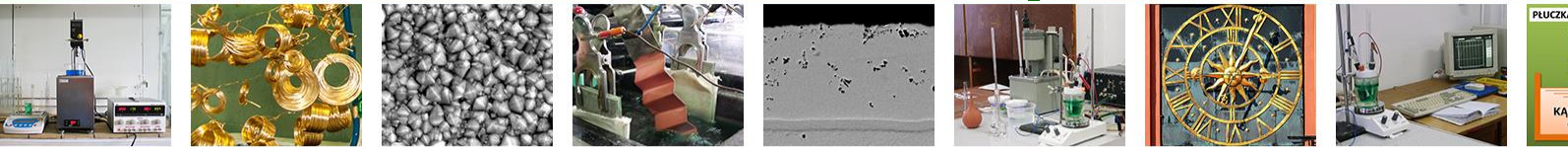


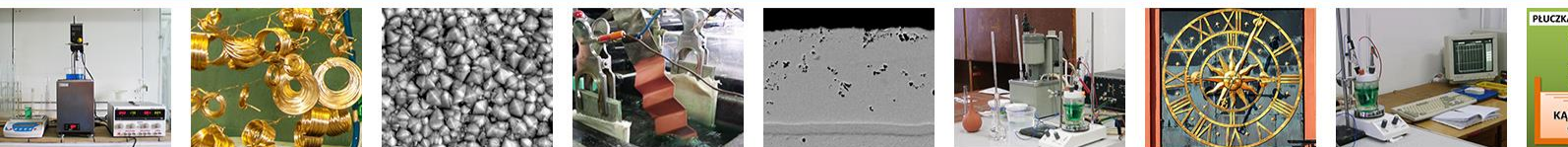


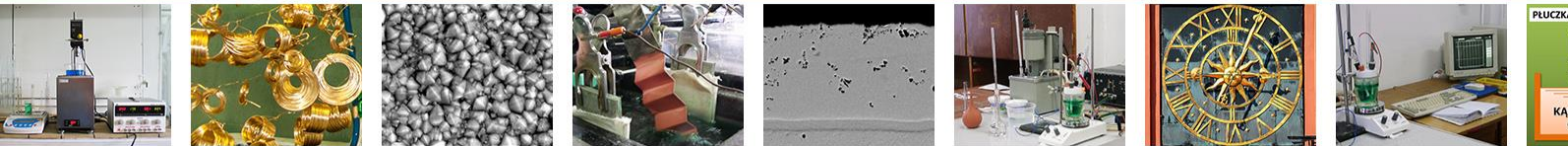


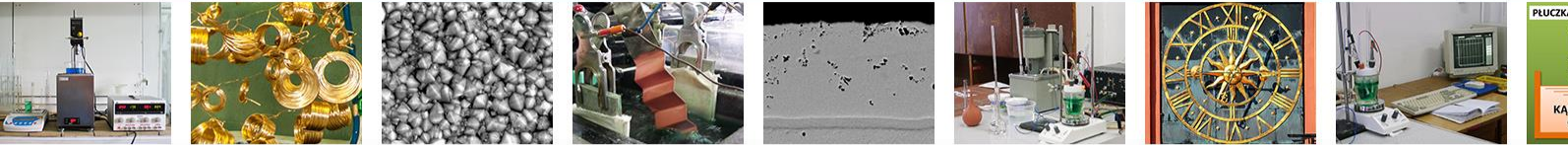
Składowisko opon w Sesena Nuevo k/Madrytu

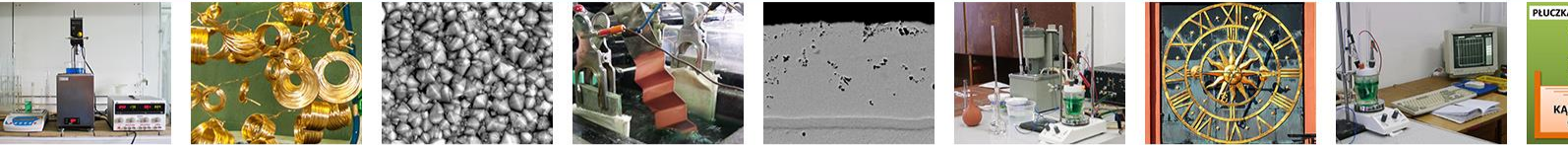














elastomery - różnorodne odpady gumowe i zużyte produkty użytkowe, w szczególności opony samochodowe, pasy transmisyjne i uszczelki,
tworzywa polimerowe - różnorodne odpady z tworzyw sztucznych oraz wykonane z nich zużyte produkty użytkowe, w tym opakowania, obudowy, tekstylia itd.,
biomasa - odpady drzewne i poużytkowe mieszane, celuloza (tektura, papier itp.), płyty MDF, itp.
odpady ropopochodne np. zużyty olej, filtry oleju, szlamy, zanieczyszczone olejami i smarami materiały
inne odpady organiczne i mieszane takie jak materiały wielowarstwowe i wieloskładnikowe np. elektronika, opakowania, sprzęt AGD/RTV/IT, elementy i części z PWzE, ZSEE itp.

Odpady niebezpieczne
chemiczne, biologiczne, medyczne, promieniotwórcze



termoliza

piroliza

Kraking katalityczny

350-570 °C

Dezynfekcja/
sterylizacja
(160°C)

zgazowanie

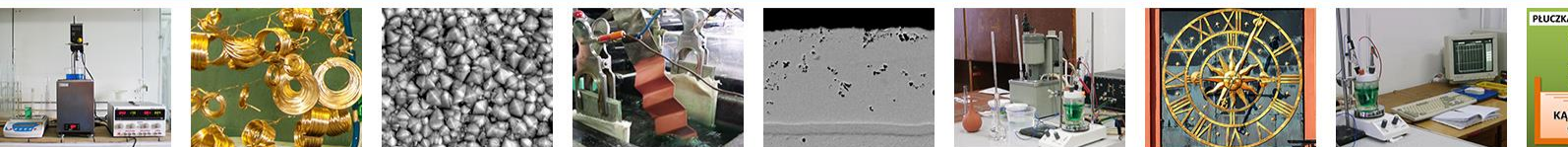
witryfikacja (zeszklenie)

Obr. kriogeniczna
(-70 °C)

S p a l a n i e

Pozyskiwane produkty:

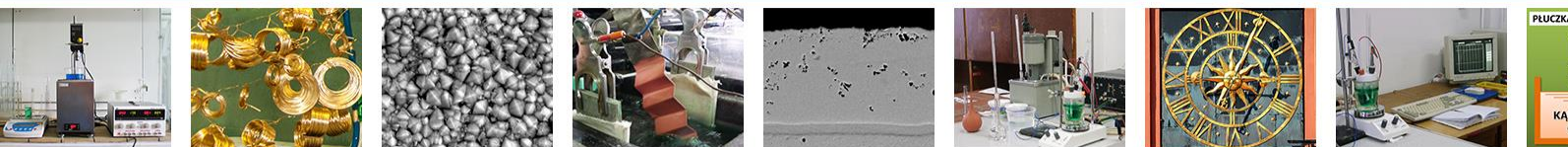
Fracja ciekła - oleje, **Fracja stała** – karbonizat, złom, ceramika, **Fracja gazowa** – gaz palny
Energia cieplna, Energia elektryczna



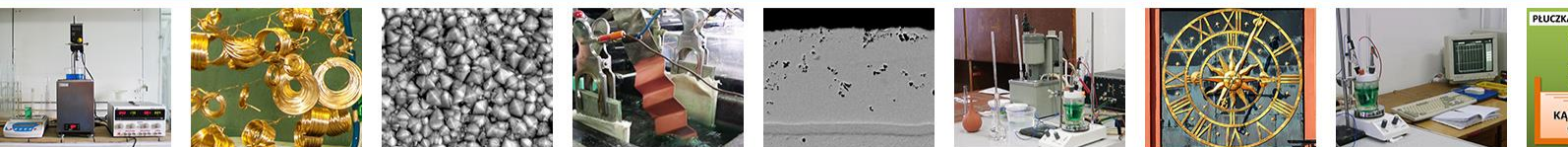
Nowoczesną instalację oraz technologię do rozkładu termicznego odpadów organicznych i mieszanych metodą termolizy proponuje firma WGW Green Energy Poland Sp z o.o.

- Produkowana instalacja służy do odzysku energii i surowców w szczególności z wyrobów wykonanych z gumy np. opon (elastomery) oraz tworzyw sztucznych (tworzywa polimerowe), a także z różnorodnych odpadów organicznych użytkowych i poprodukcyjnych wieloskładnikowych.
- Przykładowo tworzywa wielkocząsteczkowe stanowią 10 do 15% masy średniolitrażowego samochodu osobowego, tj. 100 do 50 kg.

Najwięcej zastosowań, około 60% występuje we wnętrzu pojazdu, w nadwoziu występuje 30% tworzyw, pozostałe 10% znalazło zastosowanie pod pokrywą silnika i pod podłogą.



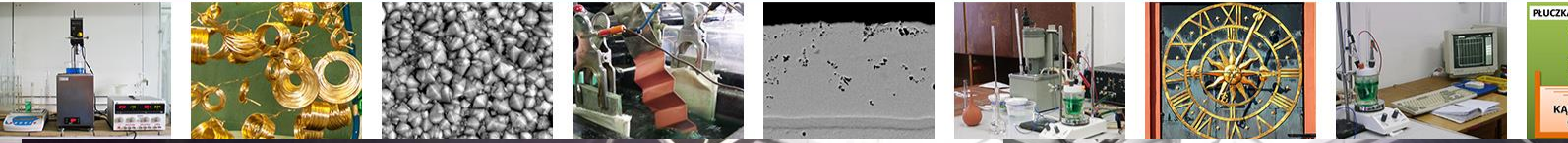
RODZAJ ROZŁADU TERMICZNEGO	NISKOTEMPERATUROWY (320°C ÷ 500°C) TERMOLIZA		WYSOKOTEMPERATUROWY (500°C ÷ 800°C i powyżej) PIROLIZA		
SUROWIEC, WSAD, ODPADY	Biomasa, Odpady drzewne		Odpady polimerowe i elastomerowe (tworzywa sztuczne, guma)		Organiczne odpady komunalne
POZYSKIWANY PRODUKT	FRAKCJA OLEJOWA		FRAKCJA GAZOWA		FRAKCJA STAŁA
PRODUKTY KOŃCOWE	ENERGIA ELEKTRYCZNA		ENERGIA CIEPLNA		

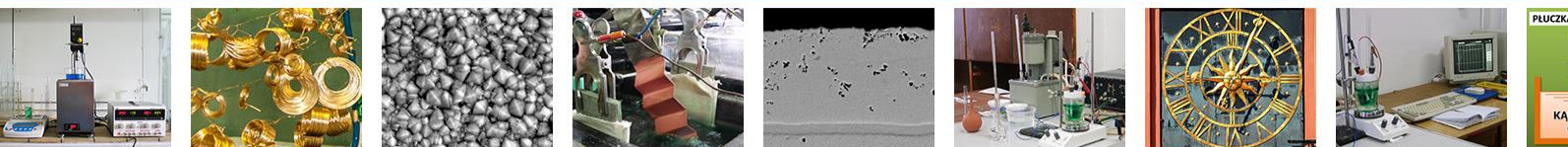


Urządzenie badawczo-półprzemysłowe służące do opracowywania technologii (laboratorium firmy WGW- IMP)



Instalacja przemysłowa

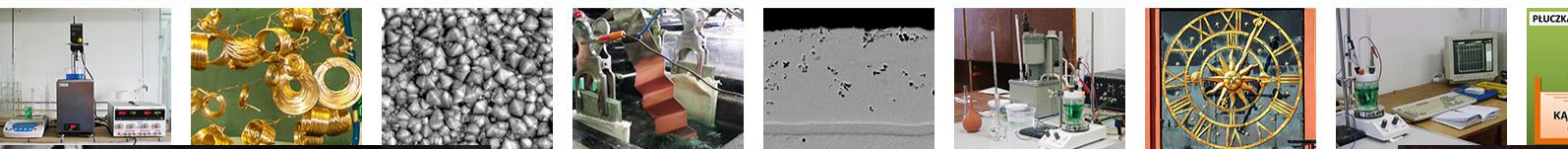


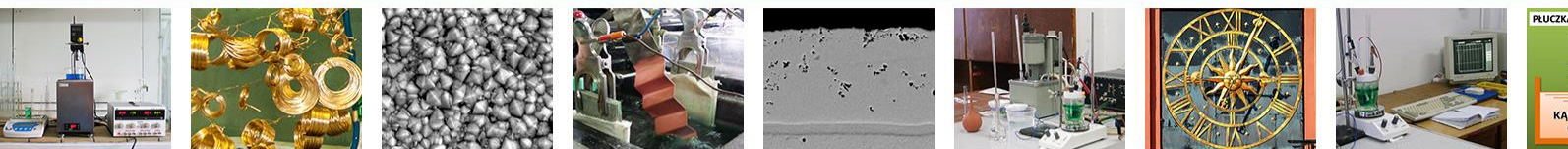


Rozkład termiczny odpadów organicznych

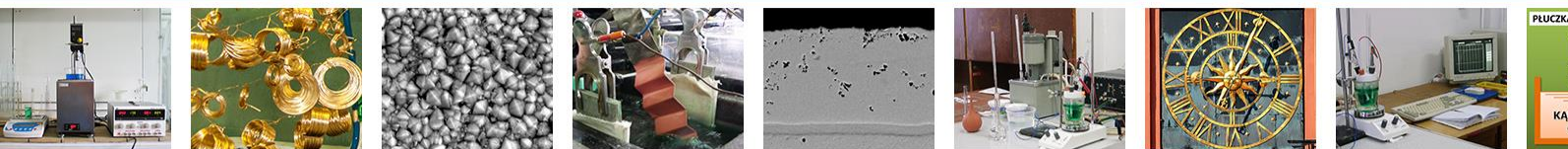
- załadunek opon samochodowych
- rozładunek kordu stalowego

Poprzez rozkład termiczny opon można uzyskać około 20÷35% karbonizatu, 35÷65% oleju poprocesowego oraz 10÷25% frakcji gazowej i 10÷20% złomu stalowego.





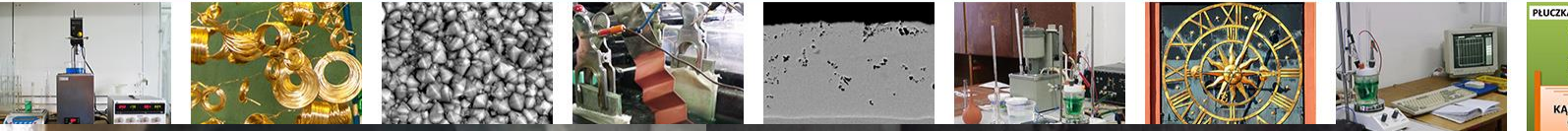
Sposób badania/Właściwość	LP5/2022/2013 ORLEN	R2/1941/2015/U/1 ORLEN	Nr 041/2015 PaChemTech	Wymagania wg Rozporządzenia MG
Gęstość w temp. 15°C [kg/m ³]	PN-EN ISO 3675 875,0	PN-EN ISO 12185 913,2	PN-EN ISO 12185 916,7	820-845
PN-ISO 6296 - Zawartość wody [% m/m)]	0,098	powyżej 0,100	PN-EN ISO 3733 <0,03	max. 200 mg/kg
PN-EN ISO 3104 - Lepkość kinematyczna w temp. 50°C [mm ² /s]	1,494	-	3,524	1,5-4,5
PN-EN ISO 2592 - Temp. zapłonu [°C]	pon. 79	pon. 79 (44°C)	pon. 79 (23,5 °C)	pow. 55
PN-EN ISO 2592 - Temp. płynięcia [°C]	pon. - 57	-	pon. - 57 (-16 °C)	-
PN-86/C-04062 -Wartość opałowa [kJ/kg]	40 444	38 328	40 690	-
PN-86/C-04062 - Ciepło spalania [kJ/kg]	42 709	39 704	-	-
PN-EN ISO 6245 - Pozostałość po spopieleniu [% m/m)]	-	0,004	0,002	-
UOP 779-98 - Zaw. chlorków [mg/kg]	-	196	-	- 45

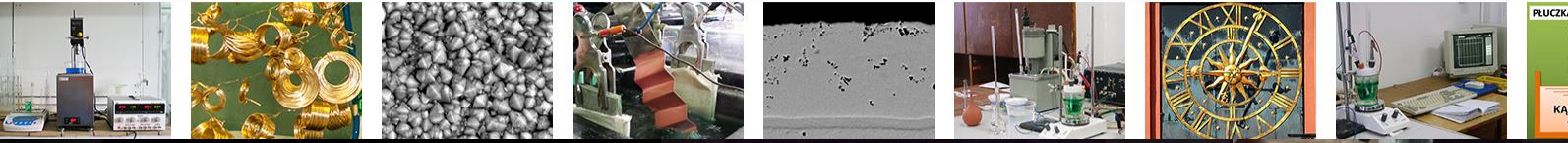


Skład gazu	Typowy skład biogazu [%]	Badany skład gazu potermolitycznego [%]
Węglowodory	55-75	57,7
Dwutlenek węgla	25-45	16,7
Tlenek węgla	n.s.	6,7
Azot	0-0,3	n.s.
wodór	1-5	n.s.
siarkowodór	0-3	n.s.
tlen	0,1-0,5	n.s.



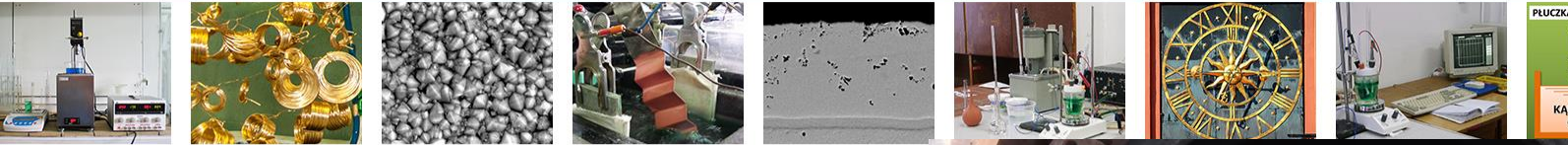
Przykładowe próby procesu termolizy





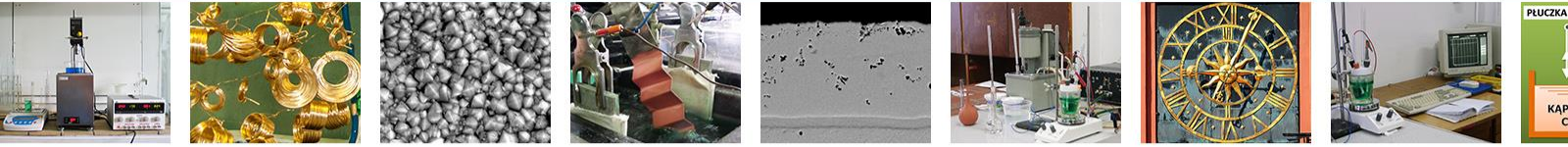


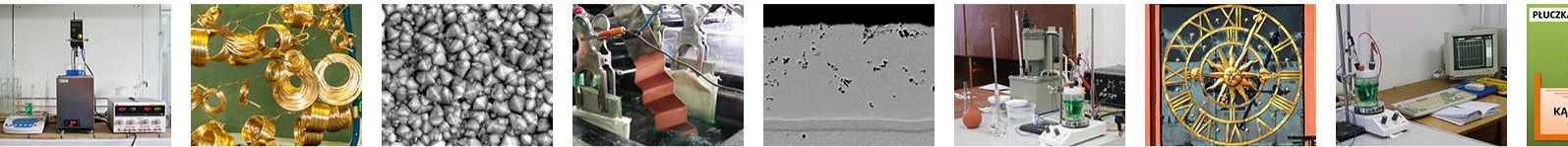
Przekładki PA z akumulatorów, nawierzchnie z bieżni sportowych



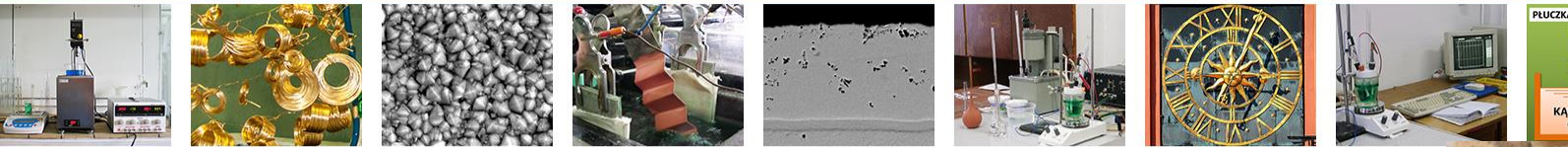


Produkty w tym opakowania wielowarstwowe, wieloskładnikowe





Po co wywozić ją do lasu?
Można z nią jeszcze wiele
zrobić!!



**Pamiętajmy!!!
GUMA to surowiec, który podlega
procesowi recyklingu i odzysku**



Dziękuję za uwagę

dr hab. inż. Andrzej Wojciechowski, prof. IMP/PSNR
mgr inż. Ryszard Michalski - PSNR



Instytut Mechaniki Precyzyjnej
ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa
e-mail: andrzej.wojciechowski@imp.edu.pl
www.imp.edu.pl