

Gumihulladék mikrohullámú devulkanizációja
Simon D. Á, Tamás-Bényei P., Bárány T.

Accepted for publication in Zöld Ipar Magazin
Published in 2017

DOI:

Gumihulladék mikrohullámú devulkanizációja

Számos kutatás bizonyította, hogy mikrohullámú sugárzással hatékonyan lehet a gumiőrletet devulkanizálni. Kutatásunk célja mikrohullámmal devulkanizált gumiőrlemény érték növelt újrahasznosítása gumikeverékekben, valamint hőre lágyuló polimerekben. A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatja (OTKA K 115949).

Simon D. Á.¹; Tamás-Bényei P.^{1,2}; Bárány T.^{1,2}

A gumi széleskörű elterjedése – ami bő másfél évszázada tart és az előállított mennyiség is évről évre folyamatosan nő – a vulkanizációnak nevezett eljárás felfedezésével indult el [1]. A folyamat során a nyersgumiból (kaucsukból) különböző adalékok, főleg kén vagy kéntartalmú szerek felhasználásával a gumit alkotó makromolekulákat keresztkötések létrehozásával térhálós szerkezetűvé alakítjuk. A gumi-termékek gyártása során a vulkanizálás a végső technológiai lépés, amely során a végső alakjukat és a fizikai, tulajdonságaikat elnyerik [2]. A létrejött gyengén térhálós szerkezetű elasztomer számos előnye mellett természetesen hátrányokkal is rendelkezik, amelyek közül a legfontosabb a gumik nehéz újrahasznosíthatósága.

A folyamat nehézségét az okozza, hogy a keresztkötések miatt a vulkanizált gumit nem lehet hagyományos ömledék alapú polimer feldolgozási technológiákkal (extrúzió, fröccsöntés) közvetlenül újrahasznosítani. Emiatt korábban az elhasznált gumitermékek nagy részét elégették vagy deponálták (1. ábra) [3]. E módszerek azonban jelentős környezetszennyezéssel járnak.

A deponálás elkerülésére, valamint a magas nyersanyag- és a gyártáshoz befektetett energiámmennyiség megőrzése, visszanyerése végett többféle újrahasznosítási módot dolgoztak ki az évek során. A pirolízis vagy hőbontás során a gumihulladék kémiai lebontása történik meg magas hőmérsékleten, oxigénmentes és szabályozott környezetben. A folyamat során pirolízis gáz, olaj és kokszt keletkezik. A pirolízis kokszból lehetsé-



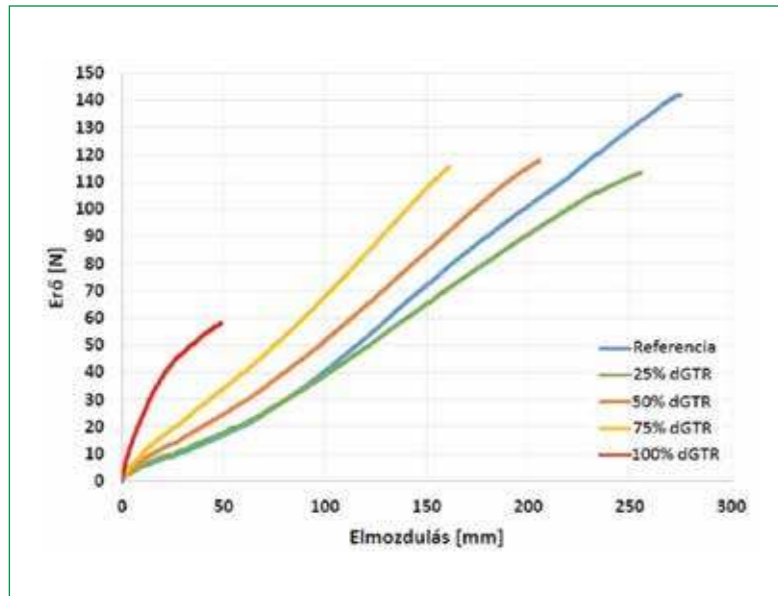
1. ábra
Deponált gumi-
abroncsok [3]

ges a gumiabroncsok koromtartalmának visszanyerése, továbbá a visszamaradt pirolízis olajból megfelelő finomítás után benzint, fűtőolajat vagy kenőanyagot lehet előállítani [4].

Az anyagában történő újrahasznosítások közül a legelterjedtebb eljárás az elhasznált gumi termékek őrlet formájában való újrahasznosítása. A gumiőrlet (GTR) kereskedelmi forgalomban is kapható, így könnyen elérhető. Az őrlet előállításának számos fajtája létezik, amelyek legelterjedtebb változata a mechanikai őrlés, ahol acélkések aprítják fel a gumit. Ez a technológia kettéosztható aszerint, hogy milyen hőmérsékleten történik a darálás, ami lehet szobahőmérsékletű vagy a gumik üvegesedési hőmérséklete (-70°C) alatti, úgynevezett kriogén őrlés. Az alacsony hőmérsékleten a gumik kellően merevvé és törékennyé válnak, így könnyítve meg az aprítást [5]. Egy viszonylag újfajta, magyar cég által kifejlesztett eljárás során ultra nagy nyomású vízszugár segítségével történik az őrlet előállítása, így nem szükséges a hűtött környezet.

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudomány Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

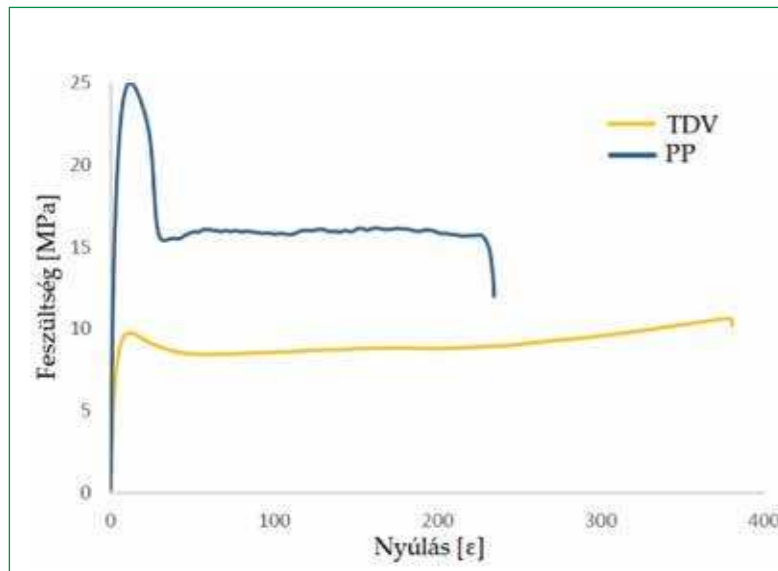
² MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.



2. ábra
Szakítógörbék
különböző dGTR
tartalom mellett [10]

A fenti eljárások valamelyikével előállított gumiőrlet vagy granulátum további kezelés nélkül újrafelhasználható, például játszótéri gumiszőnyegekben vagy aszfaltba keverve töltőanyagként. Vulkanizálatlan kaucsukkeverékekben, illetve hőre lágyuló polimerekhez másodlagos nyersanyagként adagolva azonban a mechanikai tulajdonságok jelentős mértékű romlása következik be. Ezzel az eredetnél kisebb értékű és rosszabb minőségű terméket kapunk (downcycling), azonban ezen alkalmazások nem képesek a folyamatosan növekvő mennyiségű újrahasznosítandó gumit befogadni.

3. ábra
Tipikus szakítógör-
bék tiszta PP és TDV
esetén [14]



ket kapjunk. Az értéknövelt újrahasznosítás (up-cycling) megvalósításához a legkézenfekvőbb megoldás az lenne, ha a gumit teljes egészében vissza lehetne alakítani kaucsukká, vagyis vulkanizáció előtti állapotba. Ezt célozza meg a devulkanizáció folyamata, amelynek számos típusa létezik: termomechanikai, kémiai, mikroorganizmusok, ultrahang vagy mikrohullámú sugárzás segítségével történő bontás. A termomechanikai devulkanizációnál nyíróerő segítségével szakítják fel a keresztkötéseket ikercsigás extruderben vagy hengerszékekkel. A kémiaiánál különböző oldószerek, reagensek, amíg az ultrahangos devulkanizációnál magas frekvenciájú hanghullámok segítségével érik el ugyanezt [6].

Számos kutatás bizonyította, hogy mikrohullámú sugárzással hatékonyan lehet a gumiőrletet devulkanizálni. A módszer lehetővé teszi a gumiőrlet gyors és nagy energiájú besugárzását, emellett nem szükséges a folyamathoz kémiai reagensek hozzáadása, így az eljárás környezetbarátnak tekinthető. Az elnyelt energia a gumi felhevítését szolgálja, ami elősegíti a szén-kén és kén-kén keresztkötések felbontását, ezzel a gumi-szemcsék felületi molekuláinak mozgékonyosságát növelve. Az ilyen molekulák képesek kötések létrehozására, akár egymással, akár az elsődleges nyersanyag, a mátrix molekuláival, így jelentősen megnövelve az adhéziót [7-10].

A mikrohullámú sugárzás a karakterisztikájából adódóan csak a poláros molekulákra van hatással, mint például a víz-, zsír-, cukor- vagy korommolekulák. A gumiabroncsok nagy mennyiségben tartalmaznak kormot, így az ebből előállított gumiőrlemény is.

Számos kutató ért el pozitív eredményt mikrohullámú devulkanizációval és megvizsgáltak több paramétert is, amelyek az eljárás hatásosságát növelik. Az egyik a gumiőrlet szemcsenagyságával függ össze: minél finomabb szemcséjű az őrlet, így nagyobb a fajlagos felület, annál sikeresebb a devulkanizáció. További fontos tényező a folyamat során a gumiőrlet keverési sebességének nagysága, az atmoszféra (levegő vagy N₂) és a hevítés maximális hőmérséklete is. Az ideális paraméterek megválasztásával a másodnyersanyagként használt devulkanizált gumiőrlet (dGTR) aránya folytonosan növelhető anélkül, hogy a mechanikai tulajdonságok jelentősen csökkennének [7-10].

A 2. ábrán SBR (sztirol butadién gumi) és a hozzá különböző tömeg%-ban adagolt dGTR minták szakítóvizsgálatának eredményei látha-

tók. A devulkanizációhoz használt berendezés működési elve és felépítése is szinte teljesen megegyezik a háztartásokban használatos mikrohullámú sütőkkel, azonban tartozik hozzájuk felülről a burkolaton átvezetett mechanikus keverőelem, ami biztosítja a gumiőrlet egyenletes keveredését, ezáltal a hőeloszlását is, továbbá szükség esetén inert gáz bevezetésére is lehetőség nyílik.

A vizsgálatok eredményei azt mutatták (2. ábra), hogy a nyers kaucsukkeverékhez 25 tömeg%-ban adagolt devulkanizált gumiőrlet hatására a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás csak kis mértékben, mindösszesen 10-15%-kal romlott. Nagyobb gumiőrlet tartalom mellett (50 és 75 tömeg%) már nagyobb mértékű csökkenés figyelhető meg, de ez csak a szakadási nyúlás értékekben nyilvánul meg. Azonban csak devulkanizált gumiőrletből készült mintáknál a mechanikai tulajdonságok értékei ugrásszerűen csökkentek több mint a felére [10].

Egy másik lehetséges mód, hogy a devulkanizált gumiőrletet hőre lágyuló polimerrel társítják, így termoplasztikus vulkanizátum (TPV) jön létre. Ezek kétfázisú rendszerek, amelyek statikus és dinamikus vulkanizációval (TDV) is előállíthatók [11]. A TDV-k gyártása során a vulkanizálatlan gumit nagy nyírás mellett - ami legegyszerűbben belső keverőben vagy ikercsigás extruderben érhető el - hőre lágyuló polimerrel keverik. A nyírás és a hőmérséklet együttes hatására az elasztomer tartományok „in situ” vulkanizálódnak. E folyamat elindulásával keresztkötések jönnek létre, ami miatt a fázis viszkozitása gyorsan nő. A fellépő nagy nyírófeszültség hatására a gumitartományok megnyúlnak, mikrorészecskékre szakadnak, majd eloszlanak a hőre lágyuló mátrixban. Ennek eredményeként 1-2 µm-es elasztomerszemcsék keletkeznek, amit csakis dinamikus vulkanizációval lehet elérni. A finom részecskeszervezetnek köszönhetően a TDV-k kiemelkedően jó fáradási tulajdonságokkal, nagy szakadási nyúlással és szakítószilárdsággal rendelkeznek. Újrahasznosításuk során mechanikai tulajdonságaik is csak kis mértékben csökkennek, így akár több életcikluson keresztül is felhasználhatók lehetnek [12, 13].

Ezen kedvező tulajdonságok miatt a TDV-k alkalmasnak tűnnek devulkanizált gumiőrlettel való társításra. Az erre irányuló kutatások első lépése ezért az volt, hogy a gumiabroncsok összetételéhez hasonló kaucsukkeverék alapú TDV-t hozzanak létre. A gumifázis 70 tömeg%

természetes kaucsukból (NR) és 30 tömeg% SBR-ből állt. Mátrixanyag pedig polipropilén (PP) volt. A 3. ábrán a szakítóvizsgálatok jellemző görbéi láthatók. A létrehozott TDV-k szakítószilárdsága és szakadási nyúlása megközelíti az egyik legsikeresebb kereskedelembe kapható TDV, a Santoprene tulajdonságait [14].

Így ez a nagyon jó minőségű PP alapú TDV kiváló alapul szolgál a további kutatások során, amelyeknél a gumifázis devulkanizált gumiőrlettel való, akár teljes kiváltását célozzák meg. Az eddig elért eredmények biztatóak, azonban a mikrohullámú devulkanizáció még nem teljesen kiforrott technológia, a cél a hatásosság, a felbontott keresztkötések számának növelése, amely eredményeként eredményesebben újrahasznosíthatóvá válnának. •

Irodalomjegyzék

- Bartha Z.: Gumiipari kézikönyv I. OMIKK Taurus, Budapest (1988).
- Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai. Műegyetemi kiadó, Budapest (2000).
- <http://www.olahgumirecycling.hu/en/norway-grants>
- A pirolízis elve és folyamata, pirolízis technológiák. Konzorcium. Szent István Egyetem (2013).
- Herczeg I. Műanyag és Gumi, 42, 267-269 (2005).
- Adhikai B., De D., Maiti S. Prog Polym Sci, 25, 909-948 (2000).
- Fix S. R. Elastomerics, 7, 38-40 (1980).
- Garcia P. S., et al. Express Polym Lett, 9, 1015-1026 (2015).
- de Sousa, F. D. B., et al. Polym Degrad and Stabil, 138, 169-181 (2017).
- Papp D. MSc diplomater. BME Polimertechnika Tanszék (2017).
- Holden G., et al. Thermoplastic Elastomers, 3rd Edition, München, Hanser Publishers. (2004).
- Drobny J. G.: Handbook of thermoplastic elastomers, 2nd Edition, Elsevier Inc., Oxford, (2014).
- Wu H., et al. ACS Sust Chem & Eng, 3, 26-32 (2015).
- Kocsis D. MSc diplomater. BME Polimertechnika Tanszék (2016).