

Wiesław Żmuda, Stanisław Budzyń*, Barbara Tora***

BADANIA CHROMATOGRAFICZNE PRODUKTÓW PIROLIZY GRANULATU ZE ZUŻYTYCH OPON***

1. Wprowadzenie

Przemysł gumowy generuje znaczne ilości odpadów poprodukcyjnych i poużytkowych. Ostateczną formę i parametry użytkowe wyrobów uzyskuje się w nieodwracalnym procesie wulkanizacji. Dlatego też ponowne przetworzenie gumy wymaga kosztownych, pracochłonnych i czasochłonnych operacji umożliwiających jej destrukcję. Na ogół uzyskany recykulat posiada gorsze własności fizykomechaniczne i jest niekonkurencyjny w stosunku do oryginalnych materiałów gumowych. Z tego względu odpady gumowe stanowią bardzo poważny problem ekologiczny i ekonomiczny. W jednym samochodzie znajduje się średnio ponad 50 kg różnych elementów z gumy, w tym opony stanowią ok. 66%. Szacuje się, że w Polsce w ciągu jednego roku wycofuje się około 167 tys. Mg odpadów gumowych pochodzących z eksploatacji z różnych pojazdów: około 143 tys. Mg opon i około 24 tys. Mg pozostałych elementów gumowych.

2. Recykling zużytych opon

Podstawowym procesem umożliwiającym recykling zużytych opon jest ich rozdrobnienie; w wyniku rozdrabniania otrzymuje się produkt zawierający gumę, włókna i w większości przypadków kawałki drutu stalowego. W celu wykorzystania tego produktu niezbędne jest oddzielenie włókien i metalu oraz segregacja rozdrobnionej gumy na frakcje o różnej wielkości ziaren i ewentualne dalsze rozdrabnianie.

Sposoby rozdrabniania zużytych opon (w temperaturze otoczenia, metodą kriogeniczną, metodą Berstorffa, metodą „na mokro”, wodą pod wysokim ciśnieniem). Podstawowe maszyny stosowane do rozdrabniania opon: strzeżpiarki, granulatory nożowe, młynki młotkowe, separatory, przesiewacze.

* Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

** Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

*** Praca została wykonana w ramach działalności statutowej AGH na Wydziale Paliw i Energii

3. Metody technik pirolitycznych i technologie pirolizy gumy

Piroliza jest procesem termicznego rozrywania wiązań chemicznych i tworzenia rodników. W wyniku ich wzajemnych rekombinacji tworzą się produkty gazowe, ciekłe oraz zwęglona pozostałość. Piroliza jest procesem endotermicznym, wymagającym doprowadzenia energii cieplnej z zewnątrz; proces przebiega bez dodatku innych substancji chemicznych.

3.1. Skład produktów pirolizy zużytych opon

W wyniku pirolizy niskotemperaturowej (450÷500°C) powstają głównie oleje, które mogą być wykorzystane do produkcji lakierów benzyn oraz olejów napędowych. Produktem pirolizy wysokotemperaturowej (500÷750°C) jest gaz, który po oziębieniu daje frakcję ciekłą. W procesie uwodornienia połączonym z rozkładem termicznym (250÷450°C, ciśnienie 3,5/14 MPa) powstaje gaz, olej oraz sadze techniczne.

Metody technik pirolitycznych:

- piroliza w układzie gaz – ciało stałe,
- piroliza próżniowa,
- piroliza w układzie ciecz – ciało stałe,
- piroliza plazmowa (stosowana przez firmę Plasma Recycling Ltd. z Izraela),
- piroliza z zastosowaniem substancji w stanie nadkrytycznym (np. wody, dwutlenku węgla, toluenu, tetraliny).

Do pirolizy wykorzystuje się następujące urządzenia: obrotowe piece pirolityczne, piece ogrzewane przeponowo, piece z ruchomym złożem, piece ogrzewane bezpośrednio.

3.2. Ekonomia procesu pirolizy gumy

Koszt przetworzenia 1 t opon na paliwo wynosi 53 euro, na sadzę pirolityczną i węgiel aktywny — odpowiednio 40 i 58 euro.

Zwrot kosztów inwestycyjnych następuje w ciągu 3–4 lat.

4. Regeneracja — bieżnikowanie wyeksploatowanych opon

W Polsce w 1988 roku zregenerowano około 2 mln opon. Istniejąca wówczas sieć 359 zakładów, zajmujących się regeneracją, dysponowała zdolnością przerobową wynoszącą 2,6 mln szt. opon w roku. W latach 1991–1992 utrzymało działalność około 150 zakładów, które regenerowały około 150 tys. szt. opon rocznie. Obecnie regeneruje się przeważnie opony do samochodów ciężarowych, ciągników, autobusów i innych pojazdów objętych ograniczoną szybkością jazdy w liczbie ok. 300 tys. szt. W krajach rozwiniętych, jak np. USA, Japonii i Niemczech, regeneruje się do 27% wyeksploatowanych opon.

5. Wytwarzanie z odpadów gumowych granulatu i jego wykorzystanie

Granulat gumowy jest produktem otrzymywanym w wyniku rozdrabniania odpadów gumowych (tj. bieżników, opon, ochraniaczy). Ma on postać ziaren o nieregularnych kształtach i rozmiarach.

Metody rozdrabniania opon można podzielić na dwie podstawowe grupy:

- 1) mechaniczną, przebiegającą w temperaturze otoczenia;
- 2) kriogeniczną, wykonywaną w niskiej temperaturze.

Metoda mechaniczna polega na rozdrabnianiu tworzywa za pomocą odpowiednich urządzeń (ew. zestawionych w linię technologiczną: krajarka — transporter — granulator — dozownik — sito). Wielostopniowe rozdrabnianie oraz przesiewanie granulatu umożliwia wydzielenie granulatu o określonych wielkościach ziaren. Ocenia się, że mechaniczny przemiał opon w temperaturze otoczenia należy do technologii drogich i energochłonnych.

Metoda kriogeniczna opiera się na zmianie własności mechanicznej gumy pod wpływem temperatury. Do obniżenia temperatury gumy stosuje się ciekły azot. Schłodzeniu poddaje się opony pocięte na kilka części. Kawalki opon o obniżonej temperaturze rozdrabnia się w kruszarce młotkowej i walcowej, w których następuje jednocześnie oddzielenie kordu i drutu stalowego. Granulat segreguje się według stopnia rozdrobnienia. Przykładowo, przedsiębiorstwo „Guma Bolechowo” oferuje następujący asortyment granulatu: 0÷2 mm, 1÷5 mm, 1÷15 mm.

Granulat gumowy może mieć różne zastosowanie, a w szczególności może być wykorzystywany jako:

- dodatek do mieszanek gumowych (do 80% masy mieszanki) do produkcji opon do wózków, śmieciarek itp.;
- granulatu i mączka gumowa (w udziale 30%) do produkcji zelówek i obcasów;
- surowiec do produkcji różnych elementów; np. wykorzystując granulatu wykonano próbne serie płyt podłogowych, dachówek, narożników drogowych itp.

Wymienione elementy mogą być stosowane jako materiał izolacyjny w budownictwie dla podłóg i stropów, jako warstwa elastyczna pod wykładziny tartanowe na placach, boiskach sportowych i terenach rekreacyjnych, na parkingach, w halach przemysłowych i innych miejscach. Granulat o ziarnach 1,0÷4,0 mm znajduje zastosowanie jako dodatek uszlachetniający, w produkcji asfaltu (w USA obowiązuje norma 6% gumy w asfalcie). Ocenia się, że zapotrzebowanie na granulatu o uziarnieniu 1,0÷4,0 mm jest w świecie minimalne, wynosi bowiem ok. 600÷800 Mg rocznie i raczej nie przewiduje się wzrostu popytu. Brak jest popytu na granulatu o uziarnieniu powyżej 4 mm. Istnieje natomiast duże zapotrzebowanie na granulatu o uziarnieniu do 1,0 mm, ze szczególnym zainteresowaniem najdrobniejszym do 0,5 mm, najbardziej nadającym się do produkcji wyrobów gumowych. Ponadto granulatu poniżej 1 mm może być również surowcem do produkcji regeneratu.

Niegumowy składnik opony, tzn. kord, stanowi po zmieleniu sorbent, przeznaczony do likwidacji rozlewisk oleju i ropopochodnych środków na powierzchni wody i podłożu twardym.

6. Wytwarzanie z odpadów gumowych regeneratu i jego wykorzystanie

Podstawowym kierunkiem wykorzystania odpadów gumowych w świecie jest wytwarzanie regeneratu. Stosuje się go jako komponent w produkcji wyrobów gumowych, m.in. opon samochodowych, w ilości 5÷30% wsadu surowcowego. Regeneratem zastępuje się kauczuk w mieszankach gumowych w celu obniżenia ceny mieszanki, a także zmniejszenia ilości środków wulkanizacyjnych i zmiękczaczy.

Oprócz produkcji wyrobów gumowych: dywaników, wykładzin, amortyzatorów, artykułów sanitarnych, osłon itd., regenerat może być na przykład składnikiem środków antykorozyjnych, asfaltów i mas impregnacyjnych.

Regenerat to plastyczny produkt o właściwościach zbliżonych do kauczuków, otrzymywany z odpadów gumowych w procesach termochemicznych. Wytwarza się go z gum opartych zarówno na kauczuku naturalnym, jak i kauczuku syntetycznym.

Proces produkcji regeneratu polega na zmianie struktury wewnętrznej gumy, powstałej podczas wulkanizacji kauczuków.

Regenerat można otrzymać m.in. następującymi trzema metodami:

- olejowo-parową z rozdrabnianiem mechanicznym,
- olejowo-parową z rozdrabnianiem kriogenicznym,
- termiczno-mechaniczną.

Pierwszy etap przetwórstwa opon polega na ich rozdrobieniu metodami wcześniej opisanymi. W metodzie olejowo-parowej rozdrobnioną gumę, po podgrzaniu, miesza się z olejem talowym do momentu uzyskania jednorodnej masy. Tę jednorodną masę wylewa się do odpowiednich form i w autoklawie poddaje działaniu nasyconej pary wodnej pod ciśnieniem 0,9 MPa w ciągu jednej godziny. Następnie mieszanina przechodzi przez walcarkę, a w końcowym procesie nawijana jest na walec w postaci cienkiej taśmy. Taśma pocięta na prostokątne płyty może być gotowym wyrobem (np. jako płyty izolacyjne w budownictwie) lub materiałem do produkcji wyrobów gumowych.

W wielu krajach dość powszechnie stosowano technologię opartą na metodzie wysokociśnieniowej. W metodzie tej proces dewulkanizacji jest prowadzony w obrotowych kulistych kotłach w atmosferze pary o ciśnieniu do 4,0 MPa. Zapewnia ona znacznie wyższą wydajność, obniżenie pracochłonności, energochłonności i kosztów produkcji.

Regenerat zawiera wszystkie składniki, znajdujące się w mieszance gumowej, które są ze sobą powiązane, a ponadto środki chemiczne dodawane w procesie jego wytwarzania. Właściwości technologiczne i użytkowe regeneratu są nieco niższe niż kauczuków, przy czym z opon wytwarzanych z jednego rodzaju kauczuku (zwłaszcza z kauczuku naturalnego) otrzymuje się regenerat jednolity, o wyższych właściwościach.

Należy podkreślić, iż wprowadzenie do produkcji opon wielu rodzajów syntetycznych kauczuków i ich mieszanin, środków sieciujących oraz ochronnych obniża jakość regeneratu.

Ze względu na bardzo duże rezerwy surowców w odpadach gumowych w wielu krajach systematycznie pracuje się nad doskonaleniem technologii produkcji i jakości regene-

ratu, jest to bowiem podstawowa forma recyklingu odpadów gumowych. Dąży się do zwiększenia udziału regeneratu w produkcji nowych opon, szerszego jego wykorzystania do wytwarzania różnych elementów samochodu (np. osłon silników), do produkcji asfaltu stosowanego w budownictwie autostrad itp.

W Polsce produkcją regeneratu zajmuje się m.in. PZ „Unicom” w Zielonce, gdzie dewulkanizacja prowadzona jest w sposób ciągły w urządzeniach typu wyłaczarka. Temperatura dewulkanizacji (kontrolowana w kilku strefach linii technologicznej) wynosi 200±220°C. Zakład ma duże doświadczenie w stosowaniu regeneratów w mieszankach gumowych.

7. Wytwarzanie i wykorzystanie destruktu z odpadów gumowych

W Japonii opracowano nową technologię przerobu starych opon. W technologii tej opony ulegają rozpuszczeniu za pomocą tzw. nadkrytycznej wody oraz wodorotlenku sodu. Kawałki gumy podgrzewa się w piecu do 400°C pod ciśnieniem 40 atmosfer i poddaje działaniu 4-procentowego roztworu wodorotlenku sodu. Woda rozpuszcza organiczne składniki materiału, zaś guma zmienia się w oleistą maź — węglowodory. Można z niej wówczas usunąć kawałki drutu i tkanin. Zaletą tej technologii jest uzyskiwanie — w porównaniu z innymi metodami — większej ilości produktów, które można ponownie wykorzystać. Ponadto skutecznie usuwana jest z gumy siarka.

W Polsce w 1991 roku uruchomiono prototypową instalację do utylizacji odpadów gumowych przez ich rozpuszczanie w rozpuszczalnikach organicznych. Proces rozpuszczania gumy przebiega w temperaturze 300°C. Surowcem do przerobu jest granulata gumowy, który może pochodzić z mechanicznego lub kriogenicznego sposobu rozdrabniania opon. W wyniku tego procesu uzyskuje się destruktu gumowy w postaci ciągliwej masy, barwy czarnej, o konsystencji od gęstopłynnej do półstałej (w temperaturze pokojowej).

Główne kierunki zagospodarowania destruktu gumowego to produkcja:

- asfaltów przemysłowych i izolacyjnych,
- mas asfaltowo-gumowych powłokowych i impregnacyjnych,
- mas zalewowych i pól kablowych,
- lepików asfaltowych i pakoasfaltów,
- asfaltów do produkcji farb graficznych oraz różnych gatunków lakierów asfaltowych.

Uważa się, że proces termicznego upłynniania odpadów gumowych w węglodorach naftowych jest procesem przyszłościowym, korzystnym zarówno dla jakości asfaltów i mas asfaltowych, jak zwłaszcza dla ochrony środowiska.

8. Wykorzystanie wyeksploatowanych opon do wytwarzania energii cieplnej

Ze względu na ograniczone możliwości wykorzystania opon jako surowca oraz ich wysoką wartość opałową, w wielu krajach opony są stosowane jako uzupełniające paliwo,

przede wszystkim w cementowniach. Na przykład w Niemczech spala się w cementowniach ok. 100 tys. Mg opon rocznie, w Austrii — w jednej z cementowni odpady gumowe zastępują 18% paliwa podstawowego, w Japonii — dla odzyskania energii cieplnej — spala się 35% wyeksploatowanych opon itd.

Zawartość siarki i tlenku cynku w oponach sprawia, że w normalnych warunkach spalania wydzielają się gazy toksyczne. Dlatego w spalarniach opon muszą być stosowane odpowiednie urządzenia redukcyjne. Gumowy złom wykorzystuje się niekiedy w ciepłownictwie i energetyce jako dodatek do węgla, np. w elektrowniach USA. W Polsce wykorzystuje się opony jako dodatek do pyłu węglowego w Zakładach Cementowo-Wapienniczych „Góraźdże” S.A. Spala się około 40 000 Mg/rok opon o średnicy do 1250 mm. Również Cementownia „Strzelce Opolskie” sygnalizuje wykorzystywanie opon w charakterze paliwa (ok. 50 tys. Mg rocznie), podobnie jak Zakłady Cementowo-Wapiennicze „Nowiny”. Spalanie opon w piecach obrotowych do wypału klinkieru daje pozytywne wyniki: nie odnotowano wzrostu emisji pyłów, węglowodorów, dioksyn, furanów i gazów SO₂, NO_x.

9. Piroliza wyeksploatowanych opon

Piroliza jest procesem rozkładu wysokocząsteczkowych związków organicznych na produkty lżejsze. Proces ten przebiega pod wpływem wysokiej temperatury (350÷1250°C) bez dostępu tlenu z otaczającej atmosfery.

W tabeli 1 pokazano ilości produktów otrzymywanych z 5000 Mg złomu opon w zależności od stosowanej technologii.

TABELA 1

Ilości produktów otrzymanych z 5 tys. ton opon

Produkt	Piroliza w piecu gazowym	Piroliza w piecu szybowym
Koks pogumowy, Mg	1790	1450
Produkty ciekłe, Mg	880	1370
Gaz, m ³	1,4 × 10 ⁶	5 × 10 ⁶

Koks pogumowy jest produktem, który może mieć zastosowanie m.in. jako surowiec do produkcji węgla aktywnego lub wysokokaloryczne paliwo w metalurgii cynku. Produkty ciekłe — po rozdestylowaniu — mogą być użyte do reprodukcji rozpuszczalników oraz jako dodatki do paliw lub w stanie surowym — jako olej opałowy. Powstające gazy mogą być zwracane do ogrzewania procesu, bowiem otrzymywane w procesie pirolizy metan i etylen, sprężone w kompresorach, są nośnikami energii. Według jednej ze stosowanych technologii 60% gazu zapewnia kontynuowanie pirolizy, natomiast pozostały gaz, przetworzony na energię elektryczną, służy do destylacji substancji ciekłych. W ten sposób zakład utylizacji jest samowystarczalny pod względem energetycznym, czerpiąc energię z przetwarzanych odpadów.

Istnieje kilka technologii pirolizy gumy, a jedną z nich jest piroliza w piecu gazowniczym. Operacjami wstępnymi tego procesu są: wycinanie obrzeży i cięcie opon na kawałki o wymiarach ok. 10 × 10 cm. Wprowadzone do pieca kawałki opon podlegają pirolizie w warunkach zbliżonych do termicznej destrukcji węgla kamiennego. Produkty gazowe kierowane są następnie do zbiornika gazu, a produkty ciekłe — do zbiorników smołowych. Średnia temperatura procesu wynosi ok. 1000°C.

Piroliza opon w piecu szybowym umożliwia utylizowanie opon w całości lub pociętych na kilka części. Przez otwór wsadowy opony trafiają do pieca w atmosferę spalin o temperaturze ok. 950°C. Produkty lotne odprowadzane są do wieży kondensującej. W dalszej części pieca powstaje koks poreakcyjny, który w miarę gromadzenia się jest zgarniany do zbiornika z wodą.

Szereg firm na świecie prowadzi badania nad technologiami pirolizy gumy, pod kątem odzyskania użytecznych produktów oraz zapewnienia czystości ekologicznej. Na przykład angielska firma Meadow Vale Ventures oferuje instalację przetwarzającą zużyte opony na olej, gaz, karbonizat i złom stalowy. Wszystkie produkty pirolizy mogą być zagospodarowane.

Amerykańska firma Seco Warwick proponuje natomiast technologię pirolizy opartą na piecu przepychowym. Standardowa instalacja ma przepustowość ok. 30 Mg opon dziennie (1 mln opon rocznie). Z 1 Mg opon uzyskuje się:

- 400 l oleju,
- 360 kg węgla,
- 40 kg stali,
- ok. 130 m³ gazu opałowego wykorzystywanego do ogrzewania pieca.

W Polsce utylizację odpadów gumowych techniką pirolizy opracowywano w Gliwickich Zakładach Chemicznych Carbochem. Pozytywne wyniki badań pozwoliły na uzyskanie kilku patentów i zaproponowanie technologii, obejmującej kilka faz. Odpady gumowe umieszcza się w reaktorze (na ruchomych wózkach), w którym zachodzi piroliza w temperaturze 480÷500°C. Produkty lotne są frakcjonowane w kolumnie destylacyjnej, w wyniku czego otrzymuje się karbonizat, oleje i gaz.

10. Wykorzystanie wyeksploatowanych opon do innych celów

Wyeksploatowane opony mogą być wykorzystane do budowy ekranów akustycznych, instalowanych zarówno przy autostradach i liniach kolejowych, jak i w zakładach przemysłowych. Ekran takie mają wiele korzystnych właściwości, a m.in.:

- pod względem funkcji: wysoki stopień amortyzowania fal dźwiękowych i wibracji oraz dużą odporność na działanie czynników atmosferycznych;
- pod względem konstrukcji: łatwa budowa i naprawa ekranów (modułowa konstrukcja ekranów z połówek opon);
- pod względem ekonomicznym: oszczędność materiałów pierwotnych, niskie koszty budowy i eksploatacji.

11. Badania własne

Do badań przyjęto gumę pochodzącą ze zużytych opon samochodowych, w której zawartość popiołu wynosiła: A — 5,6%, a zawartość części lotnych wynosiła: V — 64,8%.

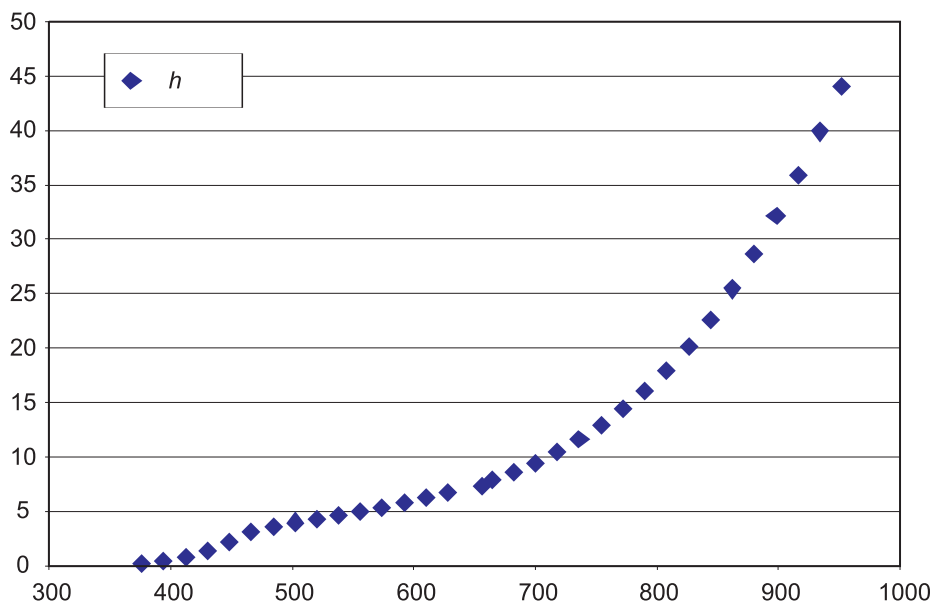
Przeprowadzono laboratoryjne próby pirolizy granulatu otrzymanego ze zużytych opon. Granulat ogrzewano przeponowo w retorcie stalowej o pojemności 0,45 kg. Pirolizę prowadzono w temperaturach do maks. 600°C przy różnych szybkościach ogrzewania z jednoczesną aktywacją otrzymanego karbonizatu.

Średni bilans materiałowy otrzymanych produktów procesu pirolizy przedstawiał się następująco:

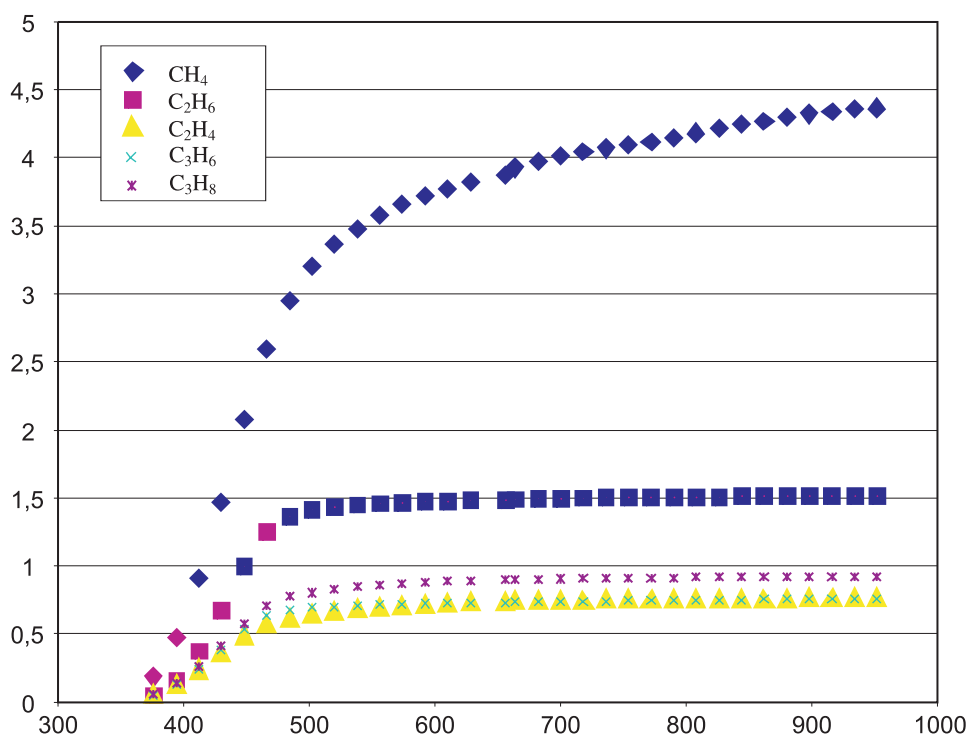
- karbonizat (substytut sadzy) — 38÷42%,
- olej — 43÷47%,
- gaz — 13÷17%.

Próbki gumy poddane zostały procesowi sterowanej pirolizy w retorcie reakcyjnej ze stałym przyrostem temperatury 3 deg/min a wydobywający się w trakcie podgrzewania gaz popirolityczny dozowano do układu chromatograficznego analizując podstawowe składniki gazu: H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 .

Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Na rysunku 1 przedstawiono wykresy wydajności wodoru w zależności od temperatury natomiast na rysunku 2 wydajności CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 w zależności od temperatury.



Rys. 1. Zależność ilości powstającego wodoru od temperatury



Rys. 2. Zależność wydajności CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈ od temperatury

Jak widać z przeprowadzonych badań początek procesów rozkładowych, związanych z pirolizą gumy zachodzi w temperaturach powyżej 350°C.

W przypadku węglowodorów grupy C₁–C₃ największe przyrosty wydajności poszczególnych, badanych składników gazowych obserwuje się w przedziale temperatur od początku procesu pirolizy do temperatury 500°C. Największe przyrosty wydajności wykazuje metan (CH₄). Węglowodory grupy C₂–C₃ wykazują zdecydowanie mniejsze wartości przyrostów. W temperaturach powyżej 500°C jedynie metan wykazuje jeszcze wyraźne tendencje wzrostowe, natomiast węglowodory grupy C₂–C₃ praktycznie wykazują minimalny wzrost wydajności wraz ze wzrostem temperatury.

W przypadku wodoru od początku procesu pirolizy do temperatury 700°C obserwuje się łagodniejszy wzrost intensywności wydzielania się tego składnika. Od temperatury 700°C przyrost wydajności wodoru wraz ze wzrostem temperatury intensywnie wzrasta aż do końca procesu pomiarowego, czyli do temperatury 950°C.

Przeprowadzony bilans procesu pirolizy odpadu gumowego wykazuje, że wydajność frakcji gazowej po oddzieleniu frakcji olejowej wynosi około 15%. W tym przypadku uzyskujemy wartości około 300 metrów sześciennych gazu z jednej tony odpadu gumowego. Ta ilość gazu daje podstawy do uzyskania autotetmiczności procesu pirolizy odpadów gumowych w przypadku opalania instalacji pirolitycznej gazem pochodzącym z procesu pirolizy.

12. Podsumowanie

Każdego roku z pojazdów wycofanych z eksploatacji w UE powstaje ok. 8÷9 mln ton odpadów. Aby wprowadzić w życie środki zapobiegawcze i ochronne w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami, 18 września 2000 r. została przyjęta Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2000/53/WE w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji. Dyrektywa określa środki, których celem jest przede wszystkim zapobieganie powstawaniu odpadów z pojazdów, ponowne ich użycie, recykling lub inne formy odzysku. Ich celem osiągnięcie, nie później niż do 1 stycznia 2015 r., poziomu ponownego użycia i odzysku co najmniej 95% w odniesieniu do wszystkich pojazdów wycofanych z eksploatacji.

W Polsce ustawa o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji została ogłoszona 20 stycznia 2005 r. Według niej przedsiębiorca prowadzący stację demontażu jest zobowiązany osiągać poziom odzysku i recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji w wysokości odpowiednio 95% i 85% masy pojazdów rocznie, a dla pojazdów wyprodukowanych przed 1 stycznia 1980 r. odpowiednio 75% i 70%.

Wysokie koszty zbiórki i recyklingu zużytych opon spowodowały konieczność wprowadzenia odpowiednich regulacji prawnych wymuszających ich zagospodarowanie. Dyrektywa 1999/31/EC, wprowadzając zakaz składowania całych (od lipca 2003 r.) i rozdrobnionych (od lipca 2006 r.) opon, zobowiązała rządy krajów członkowskich do stworzenia warunków umożliwiających realizację tego zamierzenia. W ostatnich trzech latach w „starej” UE ilość niezagospodarowanych zużytych opon zmniejszyła się z 39 do 26%.

Wprowadzona w Polsce w 2002 r. ustawa o obowiązkach przedsiębiorców zobowiązała producentów do uzyskania określonych, co roku wyższych poziomów odzysku i recyklingu opon (docelowo w 2007 r. odpowiednio do 75 i 15% ilości opon wprowadzonej na rynek). Poziom zagospodarowania opon w kolejnych latach funkcjonowania ustawy podano w tabeli 2.

TABELA 2

Odzysk i recykling opon w Polsce w latach 2002–2004

Rok	Wskaźnik odzysku		Wskaźnik recyklingu		Opłaty produktowe, zł
	plan	wykonanie	plan	wykonanie	
2002	25	27,5	0	0	600 000
2003	35	43,5	0	0	526 210
2004	50	43,5	6	10	832 527

13. Najbardziej ekonomiczne rozwiązania

Wdrożono wiele rozwiązań technicznych umożliwiających odzysk materiałów i energii z zużytych opon, a podmioty gospodarcze, zobowiązane do odzysku i recyklingu, na ogół

wybierają najbardziej opłacalne ekonomicznie rozwiązanie. Ważniejsze z nich to bieżnikowanie, rozdrabnianie, regeneracja, dewulkanizacja, piroliza i wykorzystanie jako paliwa alternatywnego.

Bieżnikowanie pozwala na dalszą bezpieczną eksploatację i ponowne wykorzystanie 75% materiału, z którego wykonuje się opony. Koszt wymiany bieżnika w przybliżeniu stanowi 40% nakładów materiałowych, energetycznych i robocizny w stosunku do kosztu produkcji nowej opony.

Rozdrabnianie jest podstawowym procesem umożliwiającym dalsze przetwarzanie zużytych opon. Można je prowadzić jedno- lub wieloetapowo, otrzymując produkty o rozmiarach od 300 do poniżej 0,5 mm, wykorzystywane do zastosowań inżynierskich — jako lekkie wypełnienia, materiał na powierzchnie boisk sportowych, placów zabaw i terenów rekreacyjnych, dodatek do mieszanek gumowych (zamiast kauczuku w matach, płytach podłogowych, wycieraczkach, kółkach pełnych do wszelkiego rodzaju wózków itp.) oraz jako dodatek do asfaltu drogowego, co pozwala na zmniejszenie hałasu i zwiększenie trwałości nawierzchni drogowych. To ostatnie zastosowanie jest jednak, niestety, wykorzystywane w niewielkim stopniu.

Dewulkanizacja i regeneracja mają na celu przywrócenie pierwotnych właściwości materiału. W ich wyniku uzyskuje się produkt podobny do pierwotnej mieszanki gumowej. Podobne rezultaty można uzyskać poprzez modyfikację powierzchniową granulatu gumowego. Poprawia się w ten sposób kompatybilność granulatu z matrycą polimerową, do której wprowadza się granulaty.

Piroliza polega na rozkładzie termicznym zużytych opon i otrzymaniu (w zależności od warunków procesu) mieszaniny gazów, ciekłych węglowodorów oraz pozostałości węglowej. Produkty te mogą być wykorzystywane jako paliwo w urządzeniach do wytwarzania energii cieplnej lub po dodatkowej obróbce jako surowce chemiczne. Rozwiązanie to jest jednak mało opłacalne.

Odzysk energii stanowi obecnie najkorzystniejsze ekonomicznie rozwiązanie problemu zużytych opon. Wartość energetyczna opon jest wyższa niż węgla i wynosi 31,4 kJ/kg. Spalanie opon może jednak odbywać się tylko w specjalnie do tego celu skonstruowanych piecach, zapewniających temperaturę spalania powyżej 1000°C, np. w piecach obrotowych w cementowniach. Spalanie w tych piecach nie powoduje wzrostu emisji głównych zanieczyszczeń gazowych: SO₂, NO_x i CO, a nawet można uzyskać mniejsze stężenie NO_x.

Na świecie jako paliwo wykorzystuje się 20% zużytych opon. W „starej” UE w 2003 r. wykorzystano jako paliwo średnio 24,4% opon (najwięcej w Austrii — 61%). Wynikające z tzw. ustawy wrakowej wskaźniki recyklingu i odzysku mogą być osiągnięte, jeżeli zapewniony zostanie demontaż zużytych opon i części zamiennych możliwych do ponownego wykorzystania oraz odzysk i recykling metali, które stanowią ponad 70% masy samochodu.

Recykling materiałowy, zalecany przez ekologów jako najbardziej korzystny, pozwalający na zmniejszenie wytwarzania nowych materiałów, wymaga dalszego doskonalenia technologii i waloryzacji pozyskiwanych materiałów.

Być może piroliza rozwiązałaby problem. Instalacje pilotowe pracują w USA, Anglii i Niemczech. Firmy oferujące technologię starają się przekonać do opłacalności tej metody. Firma amerykańska ATR określa swój dochód na 2 dolary od opony, z czego połowę uzys-

kuje ze sprzedaży sadzy. Tosco-Goodyer przerabia 10 mln opon rocznie. Firma określa swoje koszty w przeliczeniu na 1 tonę przerobionych opon (przy 10% amortyzacji) jako 106 USD, a ze sprzedaży produktu uzyskuje 111 USD (49 USD za olej, 60 za sadze i 2 za stal).

LITERATURA

- [1] *Dierks W.*: Incorporating the Use of Recycled Rubber, Robert Snyder: Scrap Tire Disposal and Reuse,
- [2] *Żmuda W., Budzyń S.*: Pirolityczne zagospodarowanie odpadów gumowych (rękopis)
- [3] www.ipgum.pl — Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”
- [4] *Żmuda W., Budzyń S., Tora B.*: Rubber recycling — pyrolysis of the waste scrab tires. X International Conference Environment and Mineral Processing, Ostrava, 2006
- [5] *Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J.*: Poradnik — Recykling zużytych opon samochodowych 2005
- [6] Wprowadzenie do Recyklingu Opon Materiały Stowarzyszenia Przemysłu Gumowego „Ekoguma”, 2004
- [7] *Mężyński J., Magryta J., Maciejewski D.*: Maszyny i urządzenia stosowane w przemyśle recyklingu opon Materiały konferencji: Odzysk i recykling opon w Polsce. Ekonomia — legislacja — technologia”, EKO-GUMA i Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów, 2005
- [8] *Olędzka E., Pyskło L.*: Technologie pirolizy gumy. Materiały konferencji: Odzysk i recykling opon w Polsce. Ekonomia — legislacja — technologia”, EKO-GUMA i Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów, 2005
- [9] *Jurasz F.*: Kompleksowa gospodarka odpadami w gminie. Warszawa, 1998
- [10] www.odpady.org.pl