

## **Characteristics of continuous thermomechanical devulcanization of waste rubber with experimental design**

# **Charakterystyka procesu ciągłej dewulkanizacji termomechanicznej odpadów gumowych z zastosowaniem metod doświadczalnych**

Please cite as: *Przem. Chem.* 2013, 92, 3, 342.

Ground tire rubber was devulcanized at 180–280°C and 200–600 rpm in co-rotating twin extruder with a special configuration of the plasticizing unit, enabling generation of considerable shear forces. The devulcanizates were then vulcanized with S at 150°C and studied for mech. properties. Response surface method was used in the study. Math. model was detd. as a function of devulcanization conditions (barrel temp., screw rotational speed, feed rate).

Badano proces termomechanicznej dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych prowadzony przy użyciu wyciączarki dwuślimakowej współbieżnej o specjalnej konfiguracji układu uplastyczniającego, umożliwiającą wywieranie znacznych sił ścinających na miazgę gumy. W badaniach doświadczalnych zastosowano metodę powierzchni odpowiedzi RSM (response surface methodology). Wyznaczono modele matematyczne wyrażające zmienność właściwości mechanicznych wtór-

nie sieciowanych dewulkanizatów w funkcji czynników opisujących warunki prowadzenia procesu dewulkanizacji, a mianowicie temperatury cylindra wyciączarki, prędkości obrotowej ślimaków oraz wydajności wyciączania.

Dewulkanizacja ciągła przy użyciu wyciączarek dwuślimakowych stanowi stosunkowo nową formę recyklingu materiałowego odpadów gumowych. Pierwsze wzmianki na jej temat pojawiły się pod koniec lat 90. XX w., w pracach zespołu badawczego firmy Toyota<sup>1)</sup>. Fukumori i Matsushita<sup>2)</sup> zaproponowali model selektywnego rozpadu siarczkowych wiązań sieciujących pod wpływem działania sił ścinających. Założenia modelu opierają się na wyraźnej różnicy energii wiązań oraz stałych sprężystości między wiązaniem C-C a wiązaniem S-S. Według autorów teorii selektywne rozrywanie siarczkowych wiązań sieciujących, jest możliwe dzięki rozłożeniu sił ścinających przy odpowiednio dobranej konfiguracji układu uplastyczniającego wyciączarki.

Sutanto i współpr.<sup>3)</sup> zwracają uwagę, że selektywny rozpad wiązań siarczkowych wg podanej teorii jest możliwy jedynie wtedy, gdy liczba wiązań C-C jest równoważna z liczbą wiązań C-S oraz S-S.



Mgr inż. Krzysztof FORMELA w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, gdzie kontynuuje pracę badawczą w ramach rozprawy doktorskiej. Obecnie pracuje w firmie mdm NT Sp. z o.o. na stanowisku specjalisty ds. ochrony środowiska i kontroli jakości. Specjalność – recykling materiałowy materiałów polimerowych.

\* Autor do korespondencji:

mdm NT Sp. z o.o., ul. Bestwińska 143, 43-346 Bielsko-Biała, tel.: (33) 479-45-54, fax: (33) 479-45-13, e-mail: k.formela@mdmnt.com



Dr Marcin BOGUCKI w roku 1997 ukończył studia na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (specjalność: fizyka komputerowa). Jest adiunktem w Katedrze Automatyzacji Politechniki Lubelskiej. Specjalność – zagadnienia matematycznego modelowania i optymalizacji procesów technologicznych.

W rzeczywistości, produkty przemysłu gumowego zawierają znacznie większą liczbę wiązań C-C pochodzących od łańcucha głównego węglowodoru kauczukowego, niż wiązań sieciujących C-S czy S-S, co powoduje, że prawdopodobieństwo rozrywania wiązań C-C, jest znacznie większe. W pracy<sup>4)</sup> opisano wpływ sił ścinających oraz czasu przebywania granulatu EPDM dla różnych segmentów układu uplastyczniającego, co umożliwiło określenie zależności między tymi zmiennymi, a stopniem dewulkanizacji kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego. Głównym problemem występującym podczas prowadzonych badań było wyznaczenie dokładnej lepkości pozornej, co wynikało z usieciowanej struktury granulatu gumowego, która zmienia się w zależności od stopnia dewulkanizacji. W przypadku niskiego stopnia dewulkanizacji otrzymane produkty zawierały dwie fazy, na które składały się stałe cząstki usieciowanego granulatu gumowego zanurzone w lepkiem ośrodku dewulkanizatu.

Subito i współpracownicy<sup>5)</sup> za pomocą metod doświadczalnych scharakteryzowali wpływ temperatury, prędkości obrotowej ślimaków oraz wydajności na jakość dewulkanizatu EPDM otrzymanego przy użyciu wyciarki dwuślimakowej współbieżnej. W przeprowadzonym eksperymencie wykorzystano dwa rodzaje odpadów poprodukcyjnych, w postaci membran dachowych oraz profili. Wzrost temperatury i prędkości obrotowej ślimaków wpłynął znacząco na stopień dewulkanizacji odpadów poprodukcyjnych. Wpływ wydajności na stopień dewulkanizacji zależał od rodzaju odpadów poprodukcyjnych (składu wulkaniatów), co wynikało z różnej szybkości dewulkanizacji odmian EPDM stosowanych do wyrobu membran i profili.

Parasiewicz i współpracownicy<sup>6)</sup> badali wpływ rozkładu temperatury cylindra na proces dewulkanizacji miалу gumowego. Badania prowadzono w skali półtechnicznej na prototypie wyciarki dwuślimakowej współbieżnej, produkcji Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, charakteryzującej się zróżnicowaną konfiguracją ślimaków, zapewniającą różne naprężenia ścinające na poszczególnych strefach.

Yazdani i współpracownicy<sup>7)</sup> scharakteryzowali wpływ temperatury i prędkości obrotowej na jakość otrzymanych dewulkanizatów. Proces dewulkanizacji ciągłej prowadzono, wykorzystując laboratoryjną, dwuślimakową wyciarkę współbieżną, o specjalnej konstrukcji ślimaków, stanowiących kombinację segmentów ugniatających oraz rozcierających. Zastosowany układ uplastyczniający umożliwił wywieranie znacznych sił ścinających na miał gumowy podczas dewulkanizacji. Na podstawie przedstawionych wyników wykazano wyraźny wpływ prędkości obrotowej ślimaków (sił ścinających) na stopień dewulkanizacji, prowadzonej w temp. 220–280°C.

Maridass i Gupta w pracach<sup>8–11)</sup> badali wpływ temperatury cylindra oraz prędkości obrotowej ślimaków wyciarki dwuślimakowej przeciwbieżnej na proces dewulkanizacji miálu gumowego. W badaniach zastosowano metodę powierzchni odpowiedzi RSM (*response surface methodology*), której celem było ustalenie ilościowej lub jakościowej zależności, między czynnikami niezależnymi a zmiennymi charakteryzującymi badany proces (kryteriami jakości). Warto zaznaczyć, że metody doświadczalnego badania procesu wytłaczania, w połączeniu z symulacjami komputerowymi, zyskują obecnie coraz większe znaczenie<sup>12)</sup>, umożliwiając sporą redukcję ilości kosztownych i czasochłonnych prac eksperymentalnych.

## Część doświadczalna

### Materiały

Miał gumowy o frakcji do 1,5 mm, uzyskany w wyniku rozdrobnienia opon samochodowych w temperaturze otoczenia, z firmy ABC Recykling z Krosna Odrzańskiego. Siarka, przyspieszacz TBBS (*N-tert*-butylo-2-benzotiazolosulfonamid), stearyna, tlenek cynku, z firmy Standard Sp. z o.o. z Lublina.

### Metodyka badań

Zastosowano metody doświadczalne<sup>13)</sup> w celu wyznaczenia modeli matematycznych (tzw. modeli empirycznych) opisujących zmienność właściwości mechanicznych rewulkanizowanego dewulkanizatu gumowego w funkcji czynników badanych. W przeprowadzonym eksperymencie, do zmiennych niezależnych (tu: zmiennych nastawczych procesu) zaliczono m.in. temperaturę cylindra  $T$ , °C, prędkości obrotowej ślimaków  $n$ , min<sup>-1</sup> oraz wydajność  $Q$ , kg/h procesu dewulkanizacji prowadzonej przy użyciu wyciarki dwuślimakowej współbieżnej. Z kolei, zbiór zmiennych zależnych (zmiennych poddanych obserwacji) stanowiły właściwości mechaniczne rewulkanizatu gumowego: wytrzymałość na rozciąganie  $TS$ , MPa, wydłużenie względne  $E_b$ , %, twardość  $H$ , °ShA oraz odbojność  $R$ , %.

W badaniach doświadczalnych wykorzystano plan doświadczalny dwuwartościowy zupełny, uzupełniony o powtórzenia wykonane w układzie centralnym<sup>14)</sup>. Układy doświadczalne eksperymentu zestawiono w tabeli. Na podstawie przyjętych założeń związanych z wyborem planu oraz pomiarów właściwości mechanicznych,

Table. Effect of devulcanization conditions on mechanical properties of revulcanizate rubber

Tabela. Wpływ warunków dewulkanizacji na właściwości mechaniczne rewulkanizatów

Nazwa próbki	$n$ , min <sup>-1</sup>	$T$ , °C	$Q$ , kg/h	$TS$ , MPa	$E_b$ , %	$H$ , °ShA	$R$ , %
P1	200	180	0,54	7,5±0,3	184±7	57	16
P2	600	180	0,54	6,±0,6	172±12	54	15
P3	200	280	0,54	2,59±0,02	98±1	50	6
P4	600	280	0,54	3,1±0,2	70±7	56	6
P5	200	180	1,62	8,1±0,4	198±12	55	16
P6	600	180	1,62	6,8±0,3	200±10	51	16
P7	200	280	1,62	3,0±0,04	55±5	60	5
P8	600	280	1,62	3,17±0,06	74±3	57	6
P9	400	230	1,08	5,4±0,3	180±9	50	13
P10	400	230	1,08	5,7±0,2	185±5	51	13
P11	400	230	1,08	6,25±0,03	172±4	52	14
P12	400	230	1,08	5,52±0,06	189±1	50	12

$TS$  – wytrzymałość na rozciąganie,  $E_b$  – wydłużenie przy zerwaniu,  $H$  – twardość,  $R$  – odbojność



Mgr inż. Andrzej STASIEK w roku 1991 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy. Jest asystentem w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu. Specjalność – procesy przetwórstwa tworzyw polimerowych.



Mgr inż. Magdalena CYSEWSKA jest absolwentką międzywydziałowego kierunku Inżynieria Materiałowa na Politechnice Gdańskiej. Obecnie jest doktorantką na I roku studiów trzeciego stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność – inżynieria materiałów polimerowych.





wego otrzymanych dewulkanizatów gumowych. Na rys. 2 przedstawiono wyniki statystycznej analizy wpływu warunków dewulkanizacji na wytrzymałość na rozciąganie. Wykazano mianowicie, że wraz ze wzrostem temperatury wytrzymałość na rozciąganie ulega zmniejszeniu, co potwierdzają wyniki wcześniejszych prac<sup>15)</sup>. Czynniki takie jak

prędkość obrotowa oraz wydajność, choć znamienne statystycznie, nie wykazują znaczącego wpływu na zmienność wytrzymałości. Na rys. 3 zaprezentowano wyniki badań wpływu warunków dewulkanizacji termomechanicznej na wydłużenie przy zerwaniu. Zaobserwowano istotną zależność pomiędzy warunkami prowadzenia procesu dewulkanizacji,

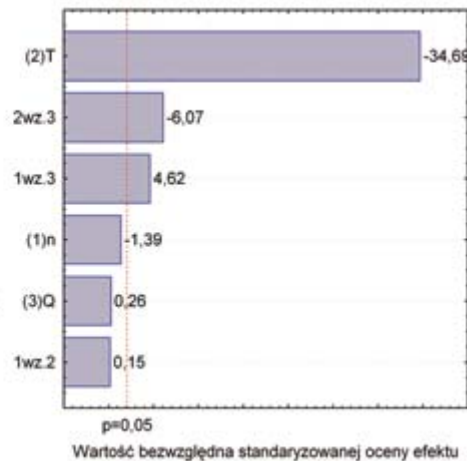
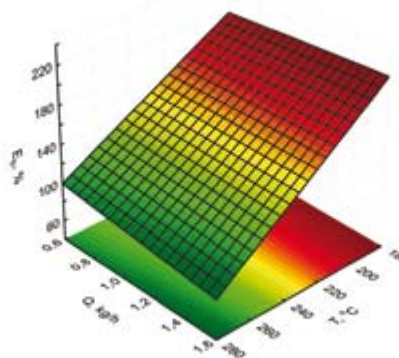
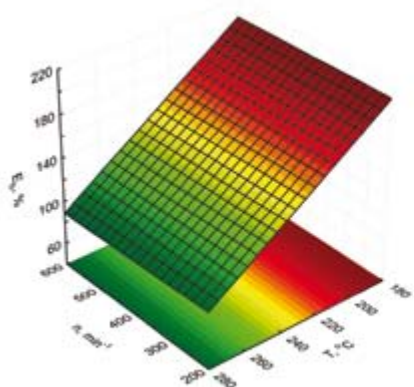


Fig. 3. Effect of devulcanization conditions on elongation at break

Rys. 3. Wpływ warunków dewulkanizacji na wydłużenie przy zerwaniu

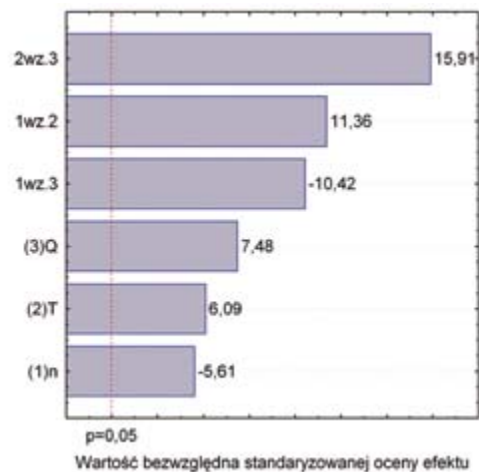
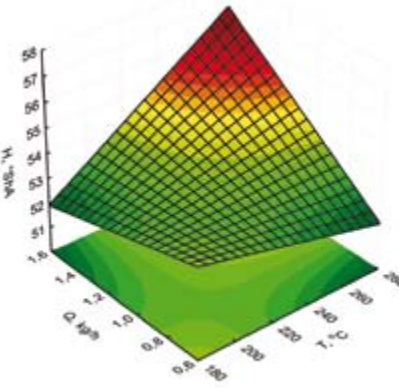
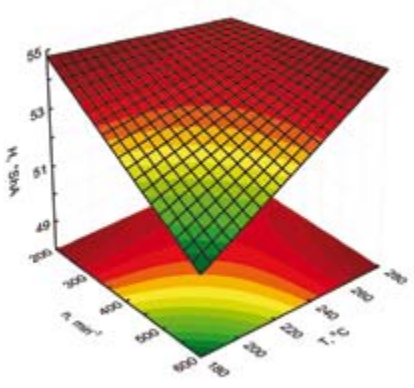


Fig. 4. Effect of devulcanization conditions on hardness

Rys. 4. Wpływ warunków dewulkanizacji na twardość

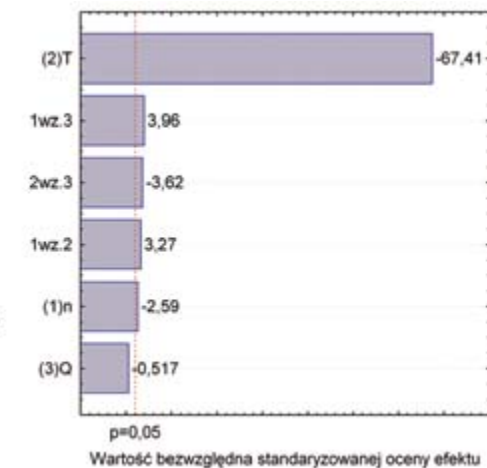
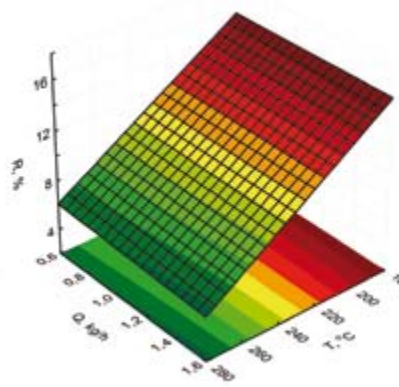
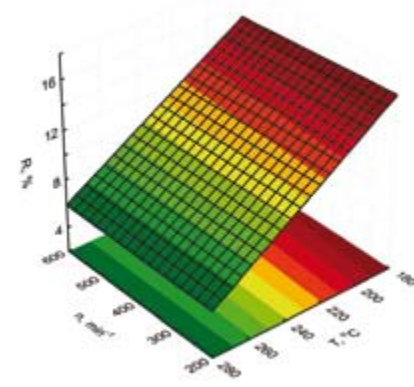


Fig. 5. Effect of devulcanization conditions on resilience

Rys. 5. Wpływ warunków dewulkanizacji na odbojność

a wartością uzyskanych wydłużeń, przy czym podobnie jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie, największy wpływ na tę zmienną miała temperatura cylindra. Na rys. 4 przedstawiano zmiany twardości rewalkanizatów w funkcji warunków dewulkanizacji. Zauważalny jest bardzo znaczący efekt interakcji trzech par zmiennych niezależnych ( $T$ ,  $Q$ ), ( $n$ ,  $T$ ) oraz ( $n$ ,  $Q$ ). Twardość rewalkanizatów zwiększa się, gdy prędkość obrotowa przyjmuje małe wartości, przy jednoczesnym utrzymywaniu wysokiej temperatury i wysokiej wydajności dewulkanizacji. Produkty otrzymane w temp. 180°C oraz 280°C, poddane wtórnej wulkanizacji, charakteryzowały się zbliżonymi wartościami tego parametru, natomiast najniższą twardością charakteryzowały się próbki rewalkanizatów na bazie dewulkanizatów otrzymanych w temp. 230°C (patrz tabela). Efekt ten można tłumaczyć tym, że produkty dewulkanizacji miały gumowego prowadzonej w temp. 180°C, zawierały w swojej matrycy struktury usieciowane, które nie uległy dezintegracji podczas ścinania w wyciągarkę dwuślimalikowej. Wzrost temperatury procesu dewulkanizacji do 280°C, oprócz degradacji węglowodoru kauczukowego, sprzyjał również reakcji cyklizacji kauczuku butadienowo-styrenowego<sup>16)</sup> (stosowanego w produkcji opon samochodowych), co sprawia, że zaczynał on twardnieć.

Na rys. 5 zaprezentowano charakterystykę wpływu warunków dewulkanizacji na odbojność otrzymanych dewulkanizatów. Z zamieszczonych ilustracji wynika, że przyrost odbojności zależy przede wszystkim od temperatury cylindra wyciągarki podczas dewulkanizacji.

## Podsumowanie

Dewulkanizacja ciągła przy użyciu wyciągarek dwuślimalikowych współbieżnych jest stosunkowo nową formą recyklingu materiałowego, która wymaga określenia zależności między parametrami przetwórstwa a jakością otrzymanych produktów. Określenie wpływu dewulkanizacji na właściwości mechaniczne wtórnie sieciowanych dewulkanizatów jest niezmiernie istotne zwłaszcza z punktu ich dalszej aplikacji.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że w badanym przedziale warunków dewulkanizacji, najistotniejszym czynnikiem wpływającym na jakość otrzymanych produktów jest temperatura cylindra, której wzrost powodował spadek właściwości mechanicznych, wywołany spadkiem gęstości usieciowania oraz degradacją łańcucha głównego węglowodoru kauczukowego. Prędkość obrotowa

ślimalików oraz wydajności wpłynęła nieznacznie na wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz odbojność otrzymanych rewalkanizatów. Na podstawie wyników analiz statystycznych stwierdzono, że twardość zależy w dużej mierze od wszystkich rozważanych w doświadczeniu czynników badanych.

*Praca została wykonana w ramach projektu badawczo-rozwojowego RX-03/46/2011 dofinansowanego przez WFOŚiGW w Gdańsku.*

*Praca badawcza realizowana w ramach projektu systemowego „InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, IV edycja”. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII, Działanie 8.2, Poddziałanie 8.2.2: „Regionalne Strategie Innowacji”)*

*Otrzymano: 10-05-2012*

## LITERATURA

1. M. Mouri, A. Usuki, A. Murase, N. Sato, Y. Suzuki, M. Owaki, K. Watanabe, H. Honda, K. Nakashima, K. Takeuchi, M. Ichikawa, EP Patent, 0,887,372 (1998).
2. K. Fukumori, M. Matsushita, *R&D Review of Toyota CRDL* 2003, **38**, 39.
3. P. Sutanto, F.L. Laksmana, F. Picchioni, L.P.B.M. Janssen, *Chem. Eng. Sci.* 2006, **61**, 6442.
4. P. Sutanto, F. Picchioni, L.P.B.M. Janssen, *Chem. Eng. Sci.* 2006, **61**, 7077.
5. P. Sutanto, F. Picchioni, L.P.B.M. Janssen, *J. Appl. Polymer Sci.* 2006, **102**, 5028.
6. W. Parasiewicz, J. Mężyński, K. Niciński, U. Ostaszewska, *Elastomery* 2011, **15**, 16.
7. H. Yazdani, M. Karrabi, I. Ghasmi, H. Azizi, G.H. Bakhshandeh, *J. Vinyl. Add. Technol.* 2011, **17**, 64.
8. B. Maridass, B.R. Gupta, *Polimery* 2007, **52**, 456.
9. B. Maridass, B.R. Gupta, *Polymer Test.* 2004, **23**, 377.
10. B. Maridass, B.R. Gupta, *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2003, **56**, 232.
11. B. Maridass, B.R. Gupta, *Polym. Comp.* 2008, **29**, 1350.
12. J. Stasiak, K. Bajer, A. Stasiak, M. Bogucki, *Przem. Chem.* 2012, **91**, 224.
13. R.H. Myers, D.C. Montgomery, *Response surface methodology, process and product optimization using designed experiments*, J. Wiley & Sons, New York 2002 r.
14. D.C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, J. Wiley & Sons, New York 2001 r.
15. K. Formela, K. Kołacka, P. Stankiewicz, J. Haponiuk, A. Stasiak, *Przem. Chem.*, 2012, **91**, 1770.
16. J. Hacıoğlu, T. Ersen, N. Ertugrul, M. M. Fares, S. Suzer, *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 199.

Dr hab. inż. Andrzej Kołodziej, prof. PAN i PO  
Inst. Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice  
Wydz. Budownictwa Politechniki Opolskiej

Gliwice, 06.02.2013

## Oświadczenie

Upieramnie informuję wszystkich zainteresowanych, że w czasopiśmie **Przemysł Chemiczny 91/10 (2012) str. 2074–2078 ukazał się artykuł:**

**Transport masy i opory przepływu dla krótkokanałowych sinusoidalnych wypełnień katalitycznych**

autorstwa:

Andrzej Kołodziej<sup>a, b, \*</sup>, Joanna Łojewska<sup>c</sup>, Marzena Iwaniszyn<sup>b</sup>, Przemysław Jodłowski<sup>c</sup>, Joanna Ochońska<sup>a</sup>, Anna Rogulska<sup>a</sup>, Anna Gancarczyk<sup>b</sup>, Aneta Matuszek-Chmurowska<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Politechnika Opolska; <sup>b</sup>Uniwersytet Jagielloński, Kraków; <sup>c</sup>Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice

W druku podano błędnie afiliację poszczególnych autorów. Zgodnie z poniższym wykazem, autorzy są afiliowani jak następuje:

Andrzej Kołodziej – Politechnika Opolska, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice;

Joanna Łojewska – Uniwersytet Jagielloński, Kraków;

Marzena Iwaniszyn – Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice;

Przemysław Jodłowski – Uniwersytet Jagielloński, Kraków;

Joanna Ochońska – Uniwersytet Jagielloński, Kraków;

Anna Rogulska – Uniwersytet Jagielloński, Kraków;

Anna Gancarczyk – Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice;

Aneta Matuszek-Chmurowska – Politechnika Opolska.

Za powyższe jako wiodący autor publikacji zaświadczam własnoręcznym podpisem.