Recikliranje otpadne gume devulkanizacijom

Šokman, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

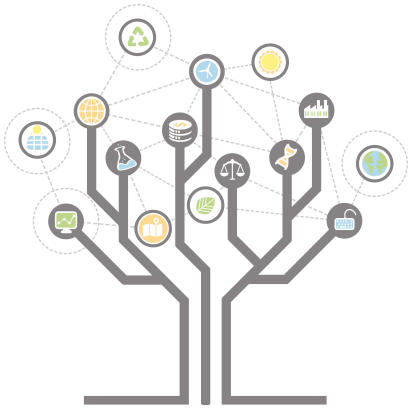
2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:296871

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Recikliranje otpadne gume devulkanizacijom

Šokman, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:296871

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-10-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MAJA ŠOKMAN

RECIKLIRANJE OTPADNE GUME DEVULKANIZACIJOM

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

RECIKLIRANJE OTPADNE GUME DEVULKANIZACIJOM

KANDIDAT:
Maja Šokman

MENTOR:
doc.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

VARAŽDIN, 2018.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

Recikliranje otpadne gume devulkanizacijom

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc. Anite Ptiček Siročić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 05.07.2018.

Maja Šokman

(Ime i prezime)

Maja Šokman

(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Elastomeri su najrašireniji polimeri koji se koriste u različitim industrijskim granama. Zbog vrlo raširene upotrebe elastomera, nastaju velike količine gumenog otpada, što predstavlja opterećenje za okoliš te zahtijeva posebne mjere zbrinjavanja kako bi se smanjio njihov negativan utjecaj na okoliš.

Uzorci polimernih mješavina pripremljeni su u dvije serije s ciljem ispitivanja njihovih svojstava i krajnje upotrebe u proizvodnji gumenih pružnih prijelaza. Prva serija uzoraka pripremljena je s recikliranom gumenom prašinom (mljevena auto guma), a u drugu seriju umiješana je devulkanizirana gumena prašina (mljevena i devulkanizirana auto guma). Uzorci su promiješani na laboratorijskom mikseru te homogenizirani na laboratorijskom dvovaljku, a proces prešanja proveden je na hidrauličkoj preši. Uzorcima su ispitana reološka i mehanička svojstva, odnosno prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, daljnje zarezivanje, tvrdoća te odbojna elastičnost. Dobiveni rezultati su pokazali da je za smjesu koja bi se koristila za pružne prijelaze puno bolja opcija reciklirani gumeni materijal koji je nakon mljevenja dodatno još i devulkaniziran.

KLJUČNE RIJEČI: polimeri, guma, mehanička svojstva, reološka svojstva, devulkanizacija

Zahvala

Veliko hvala mentorici doc.dr.sc. Aniti Ptiček Siročić za pomoć i savjete tijekom izrade ovog rada. Svojim vodstvom i komentarima oblikovala je ideju te uvelike doprinijela i unaprijedila kvalitetu ovog rada.

Zahvaljujem tvrtki „Gumiimpex – GRP d.d. Varaždin, a posebice gospodinu Franji Florijaniću za vodstvo i pomoć pri izradi eksperimentalnog rada. Također, zahvaljujem i svim drugim djelatnicima koji su ustupili svoje vrijeme i znanje kako bi mi pomogli.

Hvala mojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje te me podupirali u ostvarivanju ciljeva.

Na kraju, zahvaljujem dečku Denisu na velikoj pomoći, strpljenju i razumijevanju tijekom cijelog studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Polimeri i polimerni materijali 2
2.1.1. Elastomeri 6
2.2. Polimerne mješavine 7
2.2.1. Postupci prerade polimera 9
2.2.2. Karakterizacija polimernih materijala 13
2.3. Recikliranje otpadne gume 14
2.4. Vulkanizacija i devulkanizacija 17
2.5. Sustav gospodarenja otpadnim gumama 20
2.6. Recikliranje otpadnih guma u tvrtki „Gumiimpex – GRP“ 23
3. EKSPERIMENTALNI DIO 30
3.1. Priprava uzorka 30
3.2. Metode karakterizacije 32
3.2.1. Reološka svojstva 32
3.2.2. Mehanička svojstva 33
4. REZULTATI I RASPRAVA 35
4.1. Rezultati i rasprava reoloških svojstava 35
4.2. Rezultati i rasprava mehaničkih svojstava 37
5. ZAKLJUČAK 39
6. LITERATURA 40

1. UVOD

Posljednjih nekoliko desetljeća polimeri i polimerni materijali postali su neizostavni dio različitih grana industrije, koriste se u poljoprivredi, farmaciji, medicini, građevinarstvu, automobilskoj industriji te još u mnogo drugih grana industrije. Razlog tomu njihova je trajnost i čvrstoća, ali i prilagodljivost materijala različitim potrebama uz povoljan odnos cijene i kvalitete.

Elastomeri su elastični materijali, a najrašireniji su polimeri koji se koriste u različitim industrijskim granama. Zbog vrlo raširene upotrebe elastomera nastaju velike količine gumenog otpada, što predstavlja opterećenje za okoliš i zahtijeva posebne mjere zbrinjavanja kako bi se smanjio njihov negativan utjecaj na okoliš.

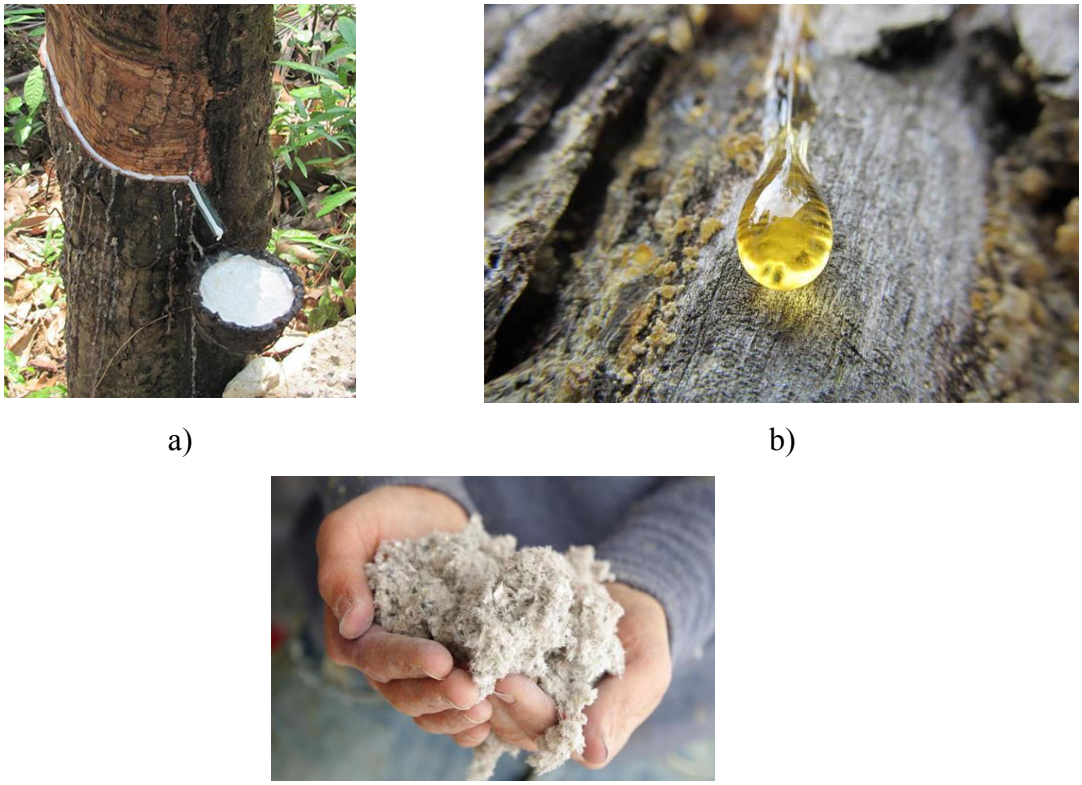
Europska unija Direktivom 2008/98/EC [1] propisala je način gospodarenja otpadom od prevencije, pripreme za ponovnu uporabu, recikliranja te zbrinjavanje. U skladu sa spomenutom Direktivom, u Hrvatskoj se u sklopu gospodarenja otpadnim gumama, otpadne gume recikliraju te se od recikliranog materijala proizvode novi proizvodi kao što su gumene podloge za dječja igrališta, sportske terene i terase, namještaj, gumene cijevi te mnoštvo drugih proizvoda.

Tvrtka Gumiimpex – GPR d.d. iz Varaždina u Republici Hrvatskoj u sklopu svoje osnovne djelatnosti reciklira otpadne gume te od njih proizvodi razne gumeno-tehničke proizvode. Cilj ovog rada je bio odrediti optimalni sastav smjese gume koja bi se kasnije koristila za proizvodnju gumenih pružnih prijelaza i ispitati udjele pojedinih komponenata odnosno reciklirane gumene prašine (mljevene auto gume) te devulkanizirane gumene prašine (mljevena i devulkanizirana auto guma) kako bi se utvrdilo što je ekološki prihvatljivije i financijski isplativije.

2. OPĆI DIO

2.1. Polimeri i polimerni materijali

Riječ polimer dolazi do grčkih riječki *„poli“* što znači *mnogo* i *„meros“* što znači *dio* te ukazuje da je veliki broj molekulskih jediniki povezano u lanac. Polimeri su tvari koje se sastoje od makromolekula pa se još nazivaju i makromolekularnim spojevima. U prirodi, od organskih spojeva, u polimere se ubrajaju kaučuk, prirodne smole, celuloza, lignin, polisaharidi, škrob, bjelančevine i nukleinske kiseline odnosno tvari koje su glavnina suhe tvari biljnog i životinjskog svijeta, slika 1 [2].



a) b)

c)

Slika 1. a) kaučuk, b) prirodna smola, c) celuloza

Polimeri su materijali izgrađeni od organskih makromolekula koje nastaju uspostavljanjem kemijskih veza jednostavnijih molekula organskih spojeva, tzv. monomera. Polimeri se mogu podijeliti na prirodne ili sintetske, a po kemijskom sastavu dijele se na organske i anorganske.

Najvažniji nemodificirani prirodni polimerni materijal je celuloza, zatim svila, vuna, pamuk, kazein i sl., slika 2 [2].



a) b)

Slika 2. a) vuna, b) pamuk

Svojstva polimera ovise o strukturi makromolekula pa se polimerni materijali mogu podijeliti na nekoliko načina i skupina [3-5]. Prema podrijetlu polimeri se dijele na:

- prirodne polimere (celuloza, škrob, sintetska guma, kaučuk, …)
- sintetske polimere (polietilen, plastomeri, elastomeri, duromeri, …)

Prema fizičkim svojstvima polimeri se dijele na:

- elastomere,
- vlakna i
- plastične mase (polimerne materijale)

Prema načinu prerade polimeri se dijele na:

- termoplastične polimere
- termostabilne polimere.

S obzirom na strukturu polimeri se dijele na:

- linearne polimere,
- razgranate polimere
- umrežene polimere.

S obzirom na građu makromolekule polimeri se dijele na:

- homopolimere
- kopolimere.

Veliki broj strukturnih oblika polimernih molekula omogućuje njihova makromolekularna priroda. Makromolekule su u pravilu lančane strukture za čiji je lančani oblik odgovoran niz ponavljanih jedinica [6]. U molekulama su atomi smješteni ovisno o njihovom prostornom razmještaju ili stereoizomerima. Struktura tvari, a time i polimera, iskazuje se kroz statički i dinamički aspekt strukture.

Statistički aspekt strukture opisuje geometriju molekule, odnosno tipove i međusobne položaje strukturnih elemenata. U većini razmatranja strukture, ovaj se aspekt smatra krucijalnim, stoga se često struktura proučava isključivo u užem, statičkom smislu. Dinamički aspekt strukture opisuje gibljivost molekula, odnosno povezuje fizička svojstva molekule (odgovori na vanjske sile) i strukturu tvari. Kao takav, ovaj aspekt predstavlja vrlo važnu komponentu pri odabiru polimernih molekula za izradu polimernih materijala, ovisno o njihovoj performansi za određenu funkciju. Statički i dinamički aspekt nedjeljivi su jedan od drugog, jer se u molekularnim strukturama pri temperaturama od praktičnog interesa strukturni elementi gibaju oko ravnotežnih položaja [6].

S obzirom na opći izgled, makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljestvaste od linearnih makromolekula, bez obzira je li lanac izdužen ili klupčast, ponavljane jedinice makromolekula vezane su u kontinuiranom nizu u lancu, u kojem je svaka ponavljana jedinica vezana sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, dok molekula ima samo dvije krajnje skupine. Konačna svojstva polimera nisu uvjetovana krajnjim skupinama zbog velikog broja ponavljanih jedinica.

U granatim makromolekulama bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije vezani su za neke od ponavljanih jedinica glavnog lanca. Svojstva granatih makromolekula određena su rasporedom i veličinom bočnih lanaca. Makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule ukoliko su bočni lanci relativno kratki u usporedbi s glavnim lancem, dok se u slučaju velike duljine bočnih lanaca i pojavom ispreplitanja bočnih lanaca ta sličnost gubi. Polimer s kraćim bočnim lancima ima veću sređenost strukture, gušće pakovanje molekula, što rezultira većim stupnjem kristalnosti i većom gustoćom [6].

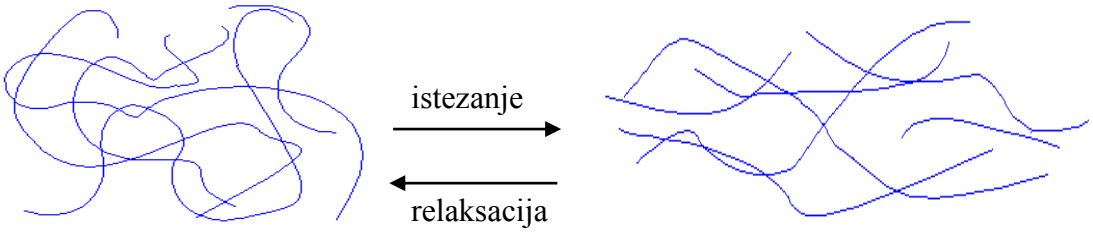
U umreženim makromolekulama bočni lanci su međusobno povezani kovalentnim vezama. Ponavljane jedinice spojene su u jednu trodimenzijsku mrežu i nema glavnog lanca te takvi polimeri pokazuju svojstva netopljivosti, termostabilnosti i dr. [6]. Ljestvaste makromolekule su dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno sa po dvije kemijske veze. Takve se makromolekule manifestiraju kao niz prstenastih struktura koje zajedno daju oblik ljestava.

Konfiguracija makromolekula definira se kao prostorni razmještaj skupina atoma oko ugljikovog atoma, odnosno broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica. Hijerarhijske razine strukturiranja makromolekula su konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak, te konfiguracija makromolekula kao cjeline. Konfiguracija ponavljane jedinice definira konfiguraciju bočnih skupina, kao primjerice orto- ili para-izomeri, no za složenije ponavljane jedinice potrebno je definirati konfiguraciju atoma koji čine okosnicu makromolekularnog lanca. Razlika monomera i ponavljane jedinice očituje se u konfiguraciji ponavljane jedinice.

Daleki konfiguracijski poredak definira konfiguraciju znatnih dijelova makromolekula koji su sastavljeni od velikog broja ponavljanih jedinica. Tako su opisani nizovi ponavljanih jedinica iste stereoregularnosti (stereoblokovi) i nizovi raznih tipova ponavljanih kopolimernih jedinica. Konfiguracija makromolekule kao cjeline obuhvaća opći izgled molekule, kao što su npr. linearnost, granatost i dr. Bočni lanci s glavnim lancem u granatim molekulama mogu tvoriti razne strukturne oblike te je moguća određena regularnost u tim oblicima [6]. Umrežene makromolekule mogu pokazivati strukturne regularnosti stoga je regularna struktura takvih trodimenzijski umreženih makromolekula analogna kristalnoj rešetki.

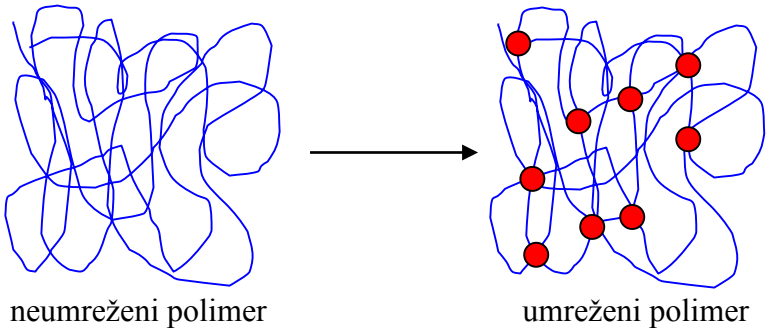
2.1.1. Elastomeri

Elastomeri su rahlo prostorno umrežene makromolekule odnosno materijali koji podnose velike deformacije uslijed djelovanja sila. Njihovo osnovno svojstvo je elastičnost zahvaljujući kojoj se nakon deformacije u potpunosti vraćaju u svoj prvotni oblik, slika 3. Također, elastomeri su netopljivi, netaljivi i bubre, a mogu se oblikovati prije dovršenja umrežavanja, odnosno vulkanizacije, u omekšanom stanju [4].



Slika 3. Promjena konformacija elastomernih makromolekula djelovanjem sile istezanja

Kako sila deformacije djeluje tako dolazi do izravnavanja sklupčanih molekula čija je entropija maksimalna, odnosno dolazi do stanja relaksacije dok se istezanjem molekula entropija sistema smanjuje. Kako bi došlo do elastičnosti moraju biti ispunjeni određeni uvjeti, a to je postojanje dugolančanih molekula čiji segmenti mogu slobodno rotirati oko svojih veza i poprimiti veliki broj konfiguracija te postojanje kemijski povezanih lanaca u trodimenzionalnoj mreži [4]. Kada se linearni polimerni lanci povezuju uz dodatak umreživača (sumporni spojevi, metalni hidroksidi) dolazi do strukturnih promjena, a taj proces međusobnog povezivanja polimernih lanaca naziva se vulkanizacija (slika 4).



Slika 4. Umrežavanje tijekom procesa vulkanizacije

Umrežavanjem nastaju razgranati polimeri tj. mreže koje mogu biti labave ili guste ovisno o broju povezanih polimernih lanaca. Polimerizacijom dugih lanaca (5-100 monomernih jedinica) nastaju labave mreže dok polimerizacijom kratkih lanaca nastaju guste mreže. Labave mreže vrlo su elastične i podnose velike deformacije dok su guste mreže krute, nefleksibilne i lomljive. Do umrežavanja uglavnom dolazi prilikom prerade elastomernih materijala, a samim time i do očvršćivanja elastomernog materijala. Mnogi polimeri pokazuju svojstva elastičnosti, ali se primjenjuju samo oni sa staklištem nižim od -20 ^{o}C, jer se tada pri temperaturi upotrebe ponašaju dovoljno elastično. Elastičnost materijala može se opisati Hookovim zakonom koji daje odnos produljenja i naprezanja, a vrijedi u području u kojem je njihov odnos linearan tj. u području vrlo malih deformacija. Hookov zakon definiran je kao odnos između naprezanja, modula elastičnosti i relativne deformacije (prema formuli 1).

$$\sigma = E*\varepsilon \qquad (1)$$

gdje je σ – naprezanje [N/mm^2]

E – modul elastičnosti [N/mm^2]

ε – istezanje

Najpoznatiji elastomeri su prirodni kaučuk, poliizobuten, cis-1,4-poliizopren, cis-1,4-polibutadien, kopolimeri butadiena i stirena, kopolimeri etilena i propilena, polikloropren i dr. [10].

2.2. Polimerne mješavine

Polimerna mješavina je makroskopski homogena mješavina dviju ili više različitih vrsta polimera. Broj polimernih komponenata koje tvore mješavinu često se označava pridjevima binarna, ternarna, kvatrena [5]. Prva saznanja o polimernim mješavinama sežu u 1846. godinu kada je Thomas Hanckok objavio prvi patent za polimernu mješavinu prirodne gume i gutaperke. Miješanje već poznatih vrsta polimera s ciljem dobivanja materijala određenih svojstava je jeftinije i brže od razvoja potpuno novog polimernog materijala, a često se skuplji polimer miješa s jeftinijim i manje kvalitetnim polimerom, kako bi se smanjila cijena konačnog polimera, uz zadržavanje zadovoljavajućih svojstava [6,7]. Struktura polimernih mješavina

ovisi o mješljivosti njezinih komponenata. Stoga, polimerne mješavine mogu biti mješljive, djelomično mješljive i nemješljive.

Mješljive polimerne mješavine (slika 5) nastaju miješanjem polimera prilikom čega dolazi do ispreplitanja molekula jednog polimera sa molekulama drugog polimera s time da moraju postojati interakcije između polimera u mješavini za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera. Mješljivi parovi polimera rezultiraju homogenom mješavinom poboljšanih svojstava.



Slika 5. Mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i B (iscrtkana linija)

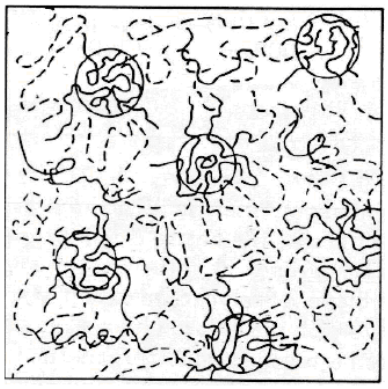
Nemješljive polimerne mješavine (slika 6) nastaju miješanjem nemješljivih polimera. Nastali polimerni sustav rezultira heterogenom strukturom (loša svojstva). Kod nemješljivih polimera polimer A stvara odijeljene faze u odnosu na polimer B. Takva mješavina ukazuje na lošija mehanička svojstva.



Slika 6. Nemješljiva polimerna mješavina

Nemješljiva polimerna mješavina s dodatkom kompatibilizatora može postati djelomično mješljiva polimerna mješavina čime se dobivaju zadovoljavajuća primjenska svojstva.

Djelomično mješljive polimerne (slika 7) mješavine nastaju miješanjem djelomično mješljivih, a kompatibilnih polimera pri čemu nastaje dvofazan heterogen (molekulski nivo) i homogen (makroskopski nivo) sustav. Kompatibilnost polimera podrazumijeva povezivanje dviju faza uspostavljanjem interakcija između polimera što rezultira dobrim fizičkim i mehaničkim svojstvima [8].



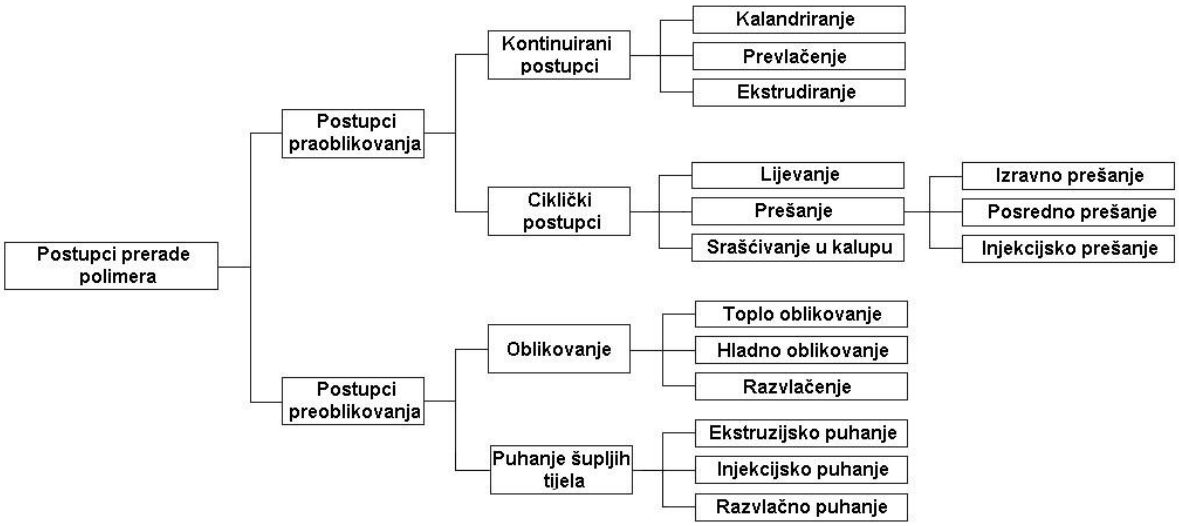
Slika 7. Djelomično mješljiva polimerna mješavina A (puna linija), B (iscrtkana linija)

2.2.1. Postupci prerade polimera

Polimeri se mogu preraditi na nekoliko načina, praoblikovanjem ili preradbom te promjenom oblika.

Praoblikovanje uključuje izradu čvrstog tijela od bezobličnih tvari, pri čemu se postiže povezanost među česticama i stvara se građa materijala. Praoblikovati se mogu tvari u plinovitom, dispergiranom, ionizirajućem i čvrstom stanju, a tim postupkom se mijenja materijal dok fizičke veze među molekulama ostaju očuvane. Postupkom praoblikovanja nastaju poluproizvodi (kalandrirane ili ekstrudirane cijevi) ili izdaci (otpresci ili odljevci). Materijal koji se preoblikuje dolazi u obliku poluproizvoda (ploča, folija, filmova) [9].

Postupci praoblikovanja polimera dijele se na kontinuirane i cikličke postupke. Kontinuirani postupci su kalandriranje, prevlačenje i ekstrudiranje dok su ciklički postupci lijevanje, prešanje i srašćivanje u kalupu, slika 8.



Slika 8. Postupci prerade polimera [10]

KONTINUIRANI POSTUPCI PRAOBLIKOVANJA POLIMERA

a) Kalandriranje je kontinuirani postupak izrade beskonačnih traka praoblikovanja visokoviskoznog kapljastog polimera njegovim propuštanjem između parova valjaka kalendera pri čemu valjci pritišću polimer. Nastala tvorevina, kalandrat je u obliku traka (poluproizvod). Kalandriraju se smjese od prirodnog i sintetskog kaučuka te plastomeri.

b) Kontinuirano prevlačenje je postupak kojim se polimer nanosi na podlogu koja može biti u obliku trake papira, metala, tekstila ili nekog drugog tkanja. Kao polimerni materijal za prevlačenje prikladni su oni koji mogu tvoriti otopine, disperzije i taljevine te oni koji se mogu lijevati kao paste. Najpoznatiji proizvod dobiven prevlačenjem na temelju polivinil – klorida (PVC) je sintetička koža (skaj).

c) Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog preoblikovanja protiskivanjem kapljastog polimera kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u tvorevinu, ekstrudat, geliranjem i/ili hlađenjem, odnosno polimerizacijom i/ili umrežavanjem te sušenjem. Ekstrudiranje je postupak kojim se izrađuju poluproizvodi poput raznih cijevi, štapova, filmova, folija, izolacija, plašteva kabela i sl. [9].

CIKLIČKI POSTUPCI PRAOBLIKOVANJA POLIMERA

a) Lijevanje je ciklički postupak praoblikovanja ulijevanjem niskoviskoznih tvari u temperirani kalup. Tvorevina tj. odljevak, poprima oblik kalupne šupljine, bez djelovanja dodatne vanjske sile. Lijevaju se kapljeviti monomeri ili već stvoreni polimeri u obliku otopine, disperzije, paste ili niskoviskozne taljevine [9].

b) Prešanje je postupak praoblikovanja polimera, a postupci prešanja mogu se podijeliti na izravno prešanje, posredno prešanje i injekcijsko prešanje. Izravno prešanje je ciklički postupak praoblikovanja gdje se polimer u obliku praha (duromeri), pripremka (duromeri i elastomeri) ili granulata (plastomeri) stavlja u otvorenu, temperiranu kalupnu šupljinu. Otpresak može očvrsnuti polireakcijom i umrežavanjem (duromeri), umrežavanjem (elastomeri) ili hlađenjem (plastomeri) i time postaje podoban za vađenje iz kalupa.

Posredno prešanje je postupak praoblikovanja tijekom kojeg se polimerna tvar potrebne smične viskoznosti ubrizgava iz komore za ubrizgavanje u temperiranu kalupnu šupljinu. Tvorevina postaje polireakcijom i/ili umrežavanjem podobna za potiskivanje iz kalupne šupljine [9]. Posredno prešanje je prikladniji postupak nego izravno prešanje zbog postizanja boljih svojstava i veće dimenzijske stabilnosti uz istodobno skraćenje ciklusa.

Injekcijsko prešanje je trodimenzionalni ciklički postupak praoblikovanja ubrizgavanjem polimerne tvari potrebne smične viskoznosti iz jedinice za pripremu i ubrizgavanje u temperiranu kalupnu šupljinu.

c) Srašćivanje u kalupu je slično postupku lijevanja. Postupak se sastoji od punjenja kalupa prahom, zatvaranja i zagrijavanja do potpunog staljivanja praha, a nakon hlađenja vade se čvrsti kompaktni izradci. Od postupaka srašćivanja najčešći su nasipno i rotacijsko srašćivanje [9].

Polimeri se rijetko kada mogu izravno preraditi u gotove proizvode, najčešće ih je potrebno podvrgnuti pripremnim postupcima poput modificiranja i miješanja s raznim dodacima kako bi se dobili polimeri koji se prerađuju u gotove proizvode.

Oblikovanje je ciklički postupak praoblikovanja polimera kada se bez odvajanja čestica mijenja oblik pripremka (ploče, folije, filmova). Postignuti oblik mora se učvrstiti hlađenjem ili umrežavanjem. Polimer se može preoblikovati u toplom ili hladnom stanju, a ovi su postupci uglavnom namijenjeni preoblikovanju plastomera. Kao pripremci za toplo oblikovanje obično služe filmovi, folije ili ploče izrezane iz ekstrudiranih ili kalandriranih traka. Za toplo oblikovanje pripremak mora biti u gumastom stanju, a najčešći postupak toplog oblikovanja je razvlačenje.

Hladno oblikovanje temelji se na hladnom tlačenju materijala za što su potrebna dovoljno visoka mehanička naprezanja kako bi se ostvarila plastična deformacija. Materijal prikladan za hladno oblikovanje ne smije biti krhak i mora imati visok modul rastezanja. Oblikovati se može pri sobnoj temperaturi i to, valjanjem, dubokim vučenjem, prešanjem, istiskivanjem i izvlačenjem [11].

Puhanje šupljih tijela ciklički je postupak praoblikovanja pripremka djelovanjem stlačenog zraka u tvorevinu. Puhanjem se izrađuju šuplja tijela ili tijela otvorena na jednom kraju. Pripremak za izradu šupljih tijela dobiva se procesom ekstrudiranja ili injekcijskog prešanja [11].

Ekstruzijsko puhanje je postupak puhanja koji se najčešće primjenjuje za izradu proizvoda od mnogih plastomera. Poluproizvod prve faze ekstruzijskog puhanja (pripremak) dobiva se iz ekstrudera u obliku gipke cijevi-crijeva. Dio cijevi zatim se okružuje kalupom izrađenim od lakog metala radi djelotvornog odvođenja topline. Kalup se zatvara i pritom se jedan kraj cjevastog pripremka, obično donji, kalupom prignječi i zavari. Na drugom se kraju pripremak odreže i u njega ulazi puhalo. Utiskivanjem puhala oblikuje se grlo budućeg proizvoda. Kroz puhalo se zatim upuhuje stlačeni zrak pod tlakom do 1 MPa, koji cijev širi i potiskuje do stijenki kalupa. Kalup mora biti tako izrađen da se lako može ukloniti zrak koji se prije upuhivanja nalazio u prostoru između cijevi i zatvorenog kalupa. Hlađenje proizvoda često dugo traje, a kako bi se to ubrzalo, umjesto stlačenog zraka, u puhalo se može dovoditi i ukapljeni ugljikov dioksid ili dušik [11].

Injekcijsko puhanje je postupak puhanja koji se primjenjuje pri izradi šupljih tijela nepropusnih za plinove. Injekcijsko puhanje sastoji se od dvije radne faze, u prvoj fazi se pripremak izrađuje injekcijskim prešanjem. Taljevina se ubrizgava u kalup gdje se nalazi jezgreno puhalo. Nakon završenog procesa injekcijskog prešanja otpresak ostaje na jezgri i prenosi se najčešće okretanjem jezgre, u kalup za puhanje. Kroz jezgru puhala upuhuje se zatim stlačeni zrak i proizvod se dalje oblikuje kao u postupku ekstruzijskog puhanja. Međutim, za razliku od ekstruzijskog puhanja, proizvodi injekcijskog puhanja kvalitetnije su površine jer nemaju zavarenih rubova te zbog toga nema ni srha niti otpadnog materijala [11].

Izvlačenje je postupak praoblikovanja neorijentiranog pripremka (npr. filma). Orijentiranjem makromolekulnog klupka pripremka u smjeru djelovanja rasteznog naprezanja postiže se usmjerena struktura i povisuje čvrstoća [11]. Pritom se pripremak produlji nekoliko puta. Postignuto orijentirano stanje mora se zadržati zagrijavanjem izvučenog pripremka iznad

staklišta amorfnih i tališta kristalastih plastomera, neposredno nakon izvlačenja. Postupak se primjenjuje za povišenje čvrstoće vlakana, niti i vrpci.

2.2.2. Karakterizacija polimernih materijala

Primjena polimernih materijala zasniva se na poznavanju njihovih fizičkih i kemijskih svojstava, a ta su svojstva posljedica molekulske i nadmolekulske strukture te dinamike molekulskih gibanja. Karakterizacija polimernih materijala vrlo je složen postupak, jer je potrebno utvrditi mehanička, toplinska, električna i druga fizička svojstva, kao i ponašanja u različitim uvjetima. Polimeri su posebno osjetljivi na oštećenja ultraljubičastim zračenjem. Fotoni ovoga zračenja imaju energiju dovoljnu za prekid C-C veze u mnogim linijski ulančanim polimerima pa prekinuta veza postaje mjesto oksidacijske razgradnje. Zračenje može osim na mehanička, djelovati i na električna te magnetska svojstva materijala [2]. Proučavanje tih promjena važno je radi utvrđivanja vijeka trajanja materijala koji se koriste u pomorskim konstrukcijama [12, 13].

Većina polimera je amorfne građe, ali se i kod njih može postići djelomična kristaličnost i modificirati se karakteristike čime postaju polukristalni. Ovo se ostvaruje ili prilikom sinteze polimera ili deformiranjem za vrijeme prerade. Kristalična struktura je moguća ako postoji područje trodimenzionalne pravilne kemijske strukture i lanci imaju pravilan raspored njihovih segmenata. Kristaličnost strukture lakše se postiže kod sintetičkih polimera, ali nikada ne može doseći 100 %. Stupanj kristaličnosti može se izraziti pomoću težinskih udjela kristalne faze. Stoga polukristalni polimeri omogućavaju djelomično i mjestimično ukapljivanje uz zadržavanje krutog stanja dok se ne dosegne točka taljenja. Povećana kristaličnost je povezana s povećanjem krutosti, vlačne čvrstoće i neprozirnosti. Polimeri kojima se stupanj kristaličnosti približava nuli obično su prozirni, a prozirnost im se umanjuje s povećanjem stupnja kristaličnosti [14].

Gotovo svim polimernim materijalima svojstva i stanje, osim o morfologiji, ovise i o temperaturi kojoj su izloženi. Stoga je razumijevanje ovih promjena od posebne važnosti za primjenu polimera. Promjenom temperature polimeri se mogu naći u tzv. staklastom, gumastom i rastaljenom stanju. Na nižim temperaturama polimeri su uglavnom tvrdi i krhki, dakle imaju karakteristike stakla pa odatle i naziv staklasto stanje. Na višim temperaturama oni postaju žilavi.

U procesima prerade polimernih tvorevina od posebnog su značaja toplinska svojstva materijala. Pod time se podrazumijevaju toplinska rastezljivost, toplinska širljivost, stlačivost, specifični toplinski kapacitet, toplinska provodnost, specifična entalpija, temperaturna provodnost, toplinska prodornost te međusobne veze gustoće, volumena, tlaka te skupljanje. Mehanička svojstva polimera uvelike ovise o stupnju kristaličnosti na način da povećanjem stupnja kristaličnosti raste tvrdoća i gustoća, a pada rastezljivost, gumaste karakteristike i otpornost na otapala i toplinu. Uz pretpostavku da polimeri imaju sposobnost naknadnog plastičnog deformiranja, a time i žilavost, granica razvlačenja će biti toliko viša koliko veći bude stupanj kristaličnosti i umreženja. Dakle, sposobnosti plastičnog deformiranja, žilavost i granica razvlačenja ovise o čvrstoći pojedinačnih molekularnih lanaca, količini molekula ispruženih u određenom smjeru te o energiji veze monomera između lanaca.

Nasuprot tome, dodaju li se polimeru primjese, tzv. omekšivači, što će povećati razmak među lancima, smanjiti će se granica razvlačenja. Kristaličnost utječe i na optička svojstva, jer je indeks refrakcije proporcionalan gustoći. Što je veći udio kristalne faze, kao faze veće gustoće, veća je i neprozirnost. Potpuno amorfni polimeri, kao polikarbonat i akrili, mogu biti prozirni.

Jedno važno ograničenje u upotrebi nekih polimera je njihova sposobnost upijanja vode. Voda čini polimer plastičnijim, jer na neki način „podmazuje“ molekularne lance. Posljedice su snižavanje temperature, čvrstoće, granice razvlačenja i modula elastičnosti te povećanja dimenzija i električne vodljivosti polimera [14].

2.3. Recikliranje otpadne gume

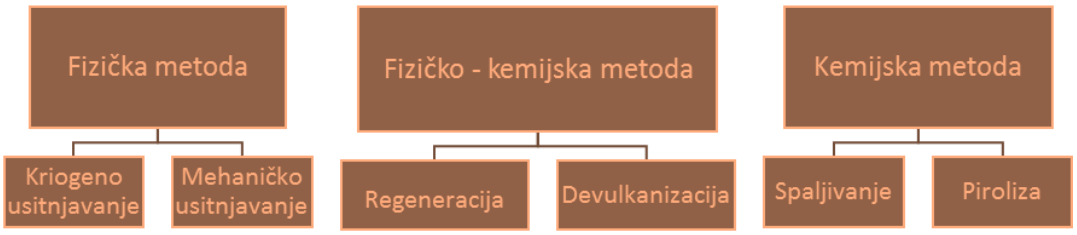
U zemljama Europske unije od 2003. godine nije dozvoljeno odlaganje cijelih automobilskih guma dok od 2006. godine nije dozvoljeno ni odlaganje izrezanih auto guma. Recikliranje guma jedna od djelatnosti održivog razvoja kojemu se danas pridaje izuzetna važnost, a stvaraju se proizvodi koji se mogu koristiti u proizvodnji drugih, novih proizvoda.

Otpadne gume se zbog svojih karakteristika mogu u cijelosti reciklirati jer u svakom obliku guma zadržava svoje osnove karakteristike kao što su otpornost na pritisak, toplinu i vlagu te razne vrste kemikalija. Postupkom recikliranja, gume se režu na komade te se potom usitnjavaju i iz gume se odvajaju materijali kao što su tekstil, plastika, željezo, koji čine osnovni sastav svake gume. Ovaj postupak ekološki je prihvatljiv i njime se stvara nova sirovina kojom se ujedno čuvaju i prirodni resursi.

U Republici Hrvatskoj otpadne gume prikupljaju ovlašteni skupljači, a ukoliko je auto guma degradirana toliko da se ne može regenerirati, reciklira se. Usitnjena guma koristi se za punila u građevinskoj industriji, a finije usitnjena i prosijana automobilska guma kao podloga na dječjim igralištima te za poboljšavanje strukture asfalta. Isto tako, granulirana guma se koristi za ponovnu proizvodnju auto guma pa tako oko 15 % reciklirane gume odlazi u ponovnu proizvodnju auto guma.

Ipak, u Europskoj uniji i SAD-u, otpadne gume najčešće se koriste kao gorivo što se danas sve manje smatra najboljim načinom rješavanja problema otpadnih auto guma. Spaljivanjem guma vraća se dio energije uložen u njezinu proizvodnju, no kako ovom metodom nastaje otpad, vraća se samo manji dio energije uložen u proizvodnju auto gume. Većina novijih postupaka recikliranja auto guma uključuje različite oblike devulkanizacije čime guma zadržava oblik i elastičnost u ekstremnim vremenskim uvjetima.

Metode recikliranja otpadnih guma tako se mogu podijeliti na fizičke i kemijske metode koje se baziraju na različitim procesima kao što je prikazano na slici 9. Najčešće se otpadne auto gume recikliraju mehaničkim usitnjavanjem i pirolizom.



Slika 9. Metode recikliranja otpadnih guma [15]

Fizičke metode recikliranja otpadnih guma su: kriogeno usitnjavanje i mehaničko usitnjavanje.

Kriogeno usitnjavanje je proces recikliranja otpadnih guma koji spada u fizičku metodu. U tom procesu, guma se zamrzne tekućim dušikom na temperaturu od - 80 °C do - 100 °C. Na tako niskoj temperaturi guma postaje krhka pa se lako može sjeći strojevima za rezanje. Također, lakše se odvajaju tekstilni i metalni dijelovi. Međutim, nedostaci ovog procesa su visoki energetski zahtjevi i visoki troškovi. Izlazni proizvod (granulat) ima visoku proizvodnu cijenu, a povrh svega mijenjaju se osnovne karakteristike gume. Za 1 kg gume utroši se oko 0,6 kg tekućeg dušika [15].

Mehaničko usitnjavanje jedan je od najčešćih načina recikliranja otpadne gume. Tijekom procesa gume se usitnjavaju te prolaze proces separacije u kojem se odvajaju gumeni dijelovi, čelik i tekstil. Ulazna drobilica usitnjava materijal koji se kreće po trakastom transporteru. Granulator smanjuje gumene komade te razdvaja izmiješani materijal tako da se tekstil i čelik usisavaju pomoću aspiratora kroz magnetnu liniju. Sljedeće usitnjavanje dovodi granulat do željene veličine gumenog granulata. Ovim postupkom ne stvara se nikakva daljnja otpadna supstanca, a izuzetno je važno da nema nikakvih popratnih emisija u okoliš. Mehanički postupak recikliranja otpadne gume daleko je povoljniji za okoliš i prirodu za razliku od spaljivanja u energetske svrhe [16, 17].

Fizičko-kemijske metode recikliranja otpadne gume su: regeneracija i devulkanizacija.

Regeneracija je jedna od najstarijih, ali i dalje široko korištena industrijska metoda obrade otpadnih guma i ostalog otpada. U tom procesu mijenjaju se kemijska svojstva vulkanizirane gume (dolazi do pucanja C – C, C – S ili S – S kovalentne veze). Rezultat ovog postupka je plastični proizvod koji se može ponovno obraditi [18, 19]. Tijekom procesa regeneracije u gumu se dodaju omekšivači i aktivatori regeneracije kako bi se poboljšala obradivost gumene smjese.

Devulkanizacija je proces u kojem se umrežene veze vulkanizirane gume cijepaju djelomično ili potpuno. Devulkanizirana guma može se u potpunosti opet vulkanizirati i upotrijebiti kao sirova guma [20].

Kemijske metode recikliranja otpadne gume su: spaljivanje i piroliza.

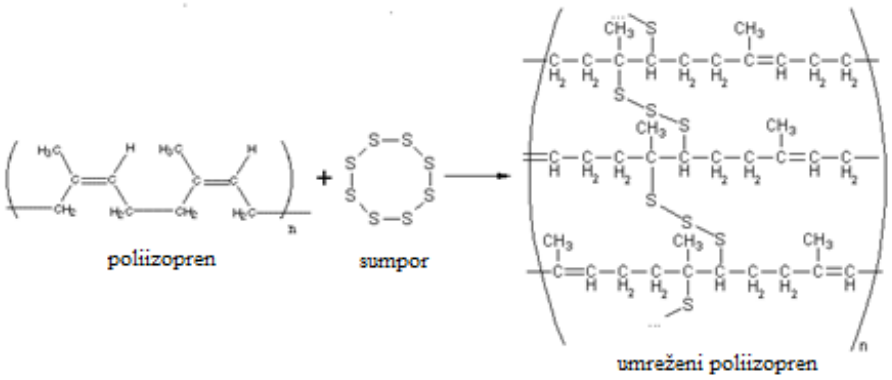
Spaljivanje je proces u kojem se otpadne gume i gumeni otpad bez prethodne obrade spaljuje, odnosno koristi za generiranje toplinske energije. Toplotna moć gume iznosi oko 30 MJ/kg što je izuzetno visoka kalorijska vrijednost. Postoji mnogo industrijskih spalionica otpadnih guma u SAD-u, Velikoj Britaniji, Švicarskoj i Njemačkoj. Postupak spaljivanja ima i nedostatke kao što je emisija plinova u zrak, pa se umjesto spaljivanja, gumeni otpad obrađuje i iskorištava kao vrijedna sirovina [18].

Piroliza je toplinski kemijski proces razdvajanja makromolekula uz očuvanje veza između ugljika i vodika uz visoku temperaturu bez prisutnosti kisika. Piroliza se najčešće vrši pod tlakom i temperaturom većom od 430 °C. Krajnji nusprodukti pirolize otpadnih gume su razni plinoviti (CO_2), tekući (različita ulja) i kruti proizvodi (pepeo) te toplinski gubici. Hlađenjem otpadnog plina kondenzira se tekućina, odnosno bio ulje koje se kasnije može koristiti kao lož

ulje ili dizel gorivo, za proizvodnju maziva te za proizvodnju ugljičnih vlakana. Prema literaturnim podacima, od jedne tone otpadnih guma korištenih u procesu pirolize moguće je proizvesti oko 10,2 m^3 plina, 450 – 600 litara pirolitičkog ulja te 250 – 320 kg pirolitičkog pepela [18].

2.4. Vulkanizacija i devulkanizacija

Vulkanizacija je kemijsko-tehnički proces kojeg je 1839. razvio Charles Goodyear. Pri vulkanizaciji se kaučuk pod utjecajem tlaka, vremena i temperature mijenja u gumu koja postaje otporna na kemijske i atmosferske utjecaje te mehanička naprezanja. Kod vulkanizacije (slika 10) pojedine polimerne molekule povezuju se s drugim polimernim molekulama, a krajnji rezultat je guma [21].



Slika 10. Reakcija vulkanizacije [21]

Vulkanizacija je termokemijski proces koji ujedinjuje sumporne i sumporne poprečne veze u mješavinu molekula gume kako bi se postigla elastičnost u proizvedenim gumenim proizvodima. U tom procesu, atomi sumpora su kemijski vezani na molekule ugljika i služe kao križne veze (kemijske veze) između molekula sulfidne gume. Postupak vulkanizacije je nepovratan u standardnim atmosferskim uvjetima temperature i tlaka. Proces vulkanizacije također koristi primarne i sekundarne akceleratore, obično organske spojeve koji sadrže sumpor i aktivatore kao što su cinkov oksid i stearinska kiselina [22].

U proizvodnji gume i proizvoda od gume vulkanizacija se izvodi na nekoliko načina:

Vulkanizacija u autoklavima izvodi se pomoću vodene pare u cilindričnim autoklavima koji mogu biti vertikalni i horizontalni. Kako bi se uštedjelo na vremenu, prije i poslije vulkanizacije materijali za vulkanizaciju stavljaju se u autoklav na određeni način. Pojedinačni predmeti unose se na velikim pločama, šuplji predmeti u prikladnim kalupima, a cijevi namotane na vretena. Po zatvaranju vrata autoklava, parom se iz njega izbacuje zrak i zatvori izlaz, a zatim se održava određeni tlak pare. Prednost vulkanizacije pomoću vodene pare u autoklavu je što ne postoje hladni dijelovi i površine pa se predmeti zagrijavaju ravnomjerno. Potrebna temperatura i trajanje vulkanizacije ovisi o obliku i veličini autoklava. Na sličan se način u autoklavu može vulkanizirati pomoću toplog zraka. Loša strana ovog postupka je u tome što kaučuk na zraku lako oksidira pa se ova metoda koristi samo kada se ne može vulkanizirati pomoću vodene pare ili kada se vulkanizacija može provesti u kratkom vremenu.

Kontinuirana vulkanizacija najčešće se nadovezuje na ekstrudiranje ili na kalandriranje. Ekstrudirani proizvodi poput cijevi ili kaučukom izolirana žica nakon izlaska iz ekstrudera ili kalandera kontinuirano se provode kroz uređaj za vulkanizaciju. Uređaji u kojima se proizvodi zagrijavaju na temperaturu potrebnu za vulkanizaciju mogu biti vrlo različiti. Vulkanizacija u tunelima vrućim zrakom rijetko se primjenjuje zbog malo prolaza topline i zbog moguće deformacije ekstrudiranih proizvoda i profila [22].

Među različitim načinima kontinuirane vulkanizacije širu je primjenu našla tzv. *fluid-bed* vulkanizacija. U tom se postupku proizvodi ili profili provlače kroz zagrijani prostor ispunjen malim staklenim kuglicama promjera 0,2 mm. Kroz takav otvor s donje strane cirkulira zrak, pa su u određenim okolnostima kuglice tekući medij. Prijelaz topline u takvom mediju mnogo je veći nego u plinu, vulkanizacija je brza, a deformacija proizvoda minimalna.

Vulkanizacija prešanjem sastoji se od oblikovanja proizvoda u kalupima prešanjem uz istovremeno zagrijavanje [22]. To se uglavnom izvodi na jakim hidrauličkim prešama. Izbor tlaka u prešama prilikom vulkanizacije vrlo je važan za kvalitetu vulkanizata. Kalupi se u prešama najčešće zagrijavaju vodenom parom. Automobilske gume se nakon sastavljanja od različitih vrsta kaučuka, gumirane tkanine i čelične jezgre oblikuju i vulkaniziraju u specijalnim automatskim prešama s aluminijskim kalupima koji se direktno ili indirektno zagrijavaju parom.

U procesu vulkanizacije pomoću sumpora stvaraju se jaka kemijska umreženja (do 5 %) između polimernih lanaca kaučuka uz otvaranje nekih dvostrukih veza. Kaučuk tada poprima elastomerna svojstva, a čvrstoća istezanja je i do deset puta veća u odnosu na nevulkanizirani

kaučuk. Da bi se vulkanizacija ubrzala, dodaju se različiti ubrzivači, poput merkaptobenzotiazola, tiokarbamata, cinkovog oksida u kombinaciji s masnim kiselinama ili aminima (anilin) čime se vrijeme vulkanizacije s nekoliko sati smanjuje na otprilike 15 minuta.

Procesom vulkanizacije smanjuje se gibljivost polimernih lanaca i onemogućava tečenje pri višim temperaturama. Isto tako, materijal prestaje biti krt pri niskim temperaturama jer su molekule čvrsto vezane i nije ih lako razdvojiti te se time se postižu potrebna korisna svojstva gume [23].

Devulkanizacija je proces u kojem se umrežene veze vulkanizirane gume cijepaju djelomično ili potpuno. Dobiveni materijal može se revulkanizirati ili pretvoriti u korisne proizvode, a devulkanizirana guma visoko je cijenjeni oblik otpadne gume.

U procesu devulkanizacije dolazi do odcjepljenja monosulfidnih, disulfidnih i polisulfidnih poprečnih veza (sumporova ugljik-sumpora ili sumpor-sumpor) vulkanizirane gume. Idealno, devulkanizirana guma može se revulkanizirati sa ili bez upotrebe drugih spojeva. Različite vrste procesa devulkanizacije također mijenjaju druga svojstva gume [22].

Mikrovalna devulkanizacija trenutno je jedna od najzahtjevnijih tehnika zbog dobrih svojstava devulkaniziranog materijala i mogućnosti velike produktivnosti. Proces koristi volumetrijsko zagrijavanje materijala mikrovalovima, promovirajući ujednačenije zagrijavanje nego što je postignuto tradicionalnim metodama grijanja, što ovisi o provodljivosti i / ili konvekciji. Proces je fizikalne prirode, tj. ne uključuje upotrebu kemikalija tijekom procesa. To je vrsta toplinske devulkanizacije ili kontrolirane degradacije, čime se u kratkom vremenu primjenjuje visoka količina energije u materijal, što rezultira visokom produktivnošću, koja se u današnje vrijeme smatra ekološki prihvatljivom tehnologijom. Međutim, budući da je proces neka vrsta kontrolirane degradacije, uključeni parametri moraju biti dobro kontrolirani kako bi se izbjegla degradacija materijala.

Što je duže vrijeme ekspozicije na mikrovalove, to je veći stupanj devulkanizacije uslijed smanjenja umreženih veza. Drugim riječima, što je veća količina energije apsorbirana tijekom mikrovalnog tretmana zbog prisutnosti čađe, to je veća temperatura i veći stupanj devulkanizacije. Temperatura je primarni faktor odgovoran za devulkanizaciju. Sumporne veze mogu se slomiti ili formirati tijekom tretiranja mikrovalovima. U uzorcima čija je izloženost mikrovalovima duga, nove veze nastaju kao posljedica preraspodjele slobodnih radikala sumpora iz devulkanizacije u prisutnosti kisika [24].

2.5. Sustav gospodarenja otpadnim gumama

Člankom 53. stavak 4. Zakona o održivom gospodarenju otpadom Republike Hrvatske propisana je obveza temeljem koje je 2016. godine donesen Pravilnik o gospodarenju otpadnim gumama (NN 113/2016) [25] njime su propisani postupci i ciljevi gospodarenja otpadnim gumama, uvjeti gospodarenja otpadnim gumama, vrste otpadnih guma koje se moraju sakupljati odvojeno, način obrade otpadnih guma, zahtjevi u pogledu sakupljanja i skladištenja otpadnih guma, sadržaj programa za obavljanje usluge sakupljanja otpadnih guma, obveza vođenja evidencija, obveze i način ispunjavanja obveza proizvođača guma i proizvoda koji sadrže gume, popis guma i proizvoda za koje je obvezna registracija u Registar gospodarenja posebnim kategorijama otpada, način obveznog postupanja proizvođača guma i posjednika otpadnih guma te druga pitanja u svezi guma i otpadnih guma u svrhu sprječavanja nastajanja i odlaganja otpadnih guma na odlagališta otpada, odnosno poticanja njihovog sakupljanja, ponovne uporabe, recikliranja i drugih postupaka njihove oporabe sukladno Zakonu, a radi postizanja ciljeva. Zabrana odlaganja otpadnih guma na odlagališta propisana je člankom 6. stavak 1. Pravilnika o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada NN 114/2015 [25].
U gospodarenju otpadnim gumama mora se osigurati odvojeno sakupljanje i obrada svih otpadnih guma u skladu s važećim propisima, a radi korištenja njihovih vrijednih svojstava kao i radi smanjenja na najmanju moguću mjeru štetnih učinaka od otpadnih guma na ljudsko zdravlje i okoliš.

Otpadne gume koje su sakupljene na području Republike Hrvatske i oporabljene u RH u drugoj članici EU ili u trećim zemljama, uračunavaju se u ciljeve iz prethodnog stavka. Proizvođač je obvezan ispuniti ciljeve razmjerno količini guma koje je stavio na tržište uplatom naknade gospodarenja na račun Fonda za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost [25].

Fond je obvezan prikupljati podatke o količini guma stavljenih na tržište na teritoriju Republike Hrvatske, količini sakupljenih otpadnih guma i količini otpadnih guma koje su oporabljene te količini i vrsti proizvoda i otpada nastalih materijalnom oporabom otpadnih guma, količini proizvedenog goriva, gumama koje su uvezene radi oporabe i izvezene na obradu te količini izvezenog otpada nastalog oporabom otpadnih guma radi daljnje obrade. Fond je obvezan navedene podatke jednom godišnje, najkasnije do 1. ožujka tekuće godine za prethodnu godinu,

dostaviti Agenciji za zaštitu okoliša. Agencija je obavezna temeljem podataka Fonda izraditi godišnje izvješće o gospodarenju otpadnim gumama u Republici Hrvatskoj te ga podnijeti Ministarstvu zaštite okoliša i energetike jednom godišnje, najkasnije do 31. svibnja tekuće godine za prethodnu godinu, u elektronskom i pisanom obliku.
Proizvođač je obavezan snositi troškove gospodarenja otpadnim gumama uplatom naknade gospodarenja na račun Fonda. Proizvođač je pravna ili fizička osoba – obrtnik koja neovisno o načinu prodaje proizvodi i/ili uvozi i stavlja gume na tržište na području Republike Hrvatske. Osoba koja ima poslovno sjedište u drugoj državi članici EU, a gume stavlja na tržište na području Republike Hrvatske, čije je mjesto oporezivanja u Republici Hrvatskoj sukladno posebnom propisu, u smislu odredbi Pravilnika o gospodarenju otpadnim gumama smatra se proizvođačem i dužna je imenovati osobu u Republici Hrvatskoj koja je odgovorna za ispunjavanje obveza tog proizvođača. Naknada gospodarenja ne plaća se za gume proizvedene u Republici Hrvatskoj koje su namijenjene izvozu, a proizvođač ima pravo na povrat uplaćene naknade gospodarenja u slučaju izvoza guma za koje je prethodno platio navedenu naknadu [25].

Posjednik otpadnih guma obvezan je otpadne gume odvajati od miješanog komunalnog otpada i od ostalih vrsta otpada te ih u Republici Hrvatskoj odvojeno predati sakupljaču, osobi koja upravlja reciklažnim dvorištem ili serviseru prilikom zamjene gume. Sakupljač je pravna ili fizička osoba – obrtnik koja sukladno Zakonu ima dozvolu za obavljanje djelatnosti sakupljanja otpadnih guma i ima sklopljen ugovor s Fondom.

Serviser je pravna ili fizička osoba – obrtnik koji pruža uslugu popravka i zamjene guma. Serviser je dužan na vidnom mjestu postaviti obavijest krajnjem korisniku o mogućnosti predaje odnosno o obvezi preuzimanja otpadnih guma oznakom sadržaja „*Preuzimamo otpadne gume*“ te po potrebi i usmeno obavijestiti krajnjeg korisnika o načinu i uvjetima preuzimanja [25].
Sakupljač, osoba koja upravlja reciklažnim dvorištem i serviser obavezni su bez troška za posjednika preuzeti od posjednika otpadne gume. Osoba koja upravlja reciklažnim dvorištem i serviser obavezni su sve preuzete otpadne gume predati sakupljaču. Sakupljač je obavezan po pozivu posjednika koji je pravna ili fizička osoba – obrtnik otpadne gume preuzeti u roku od 20 dana od dana poziva tog posjednika. Sakupljač je obavezan sve preuzete otpadne gume predati obrađivaču. Sakupljač je obavezan do kraja mjeseca za prethodni mjesec u Fond dostaviti podatke o količinama otpadnih guma koje je sakupio i predao obrađivaču na obrascu

Izvješće sakupljača otpadnih guma (obrazac ISOG). Fond na temelju navedenog izvješća te sukladno ugovoru sklopljenim sa sakupljačem nadoknađuje sakupljaču troškove obavljanja usluge sakupljanja otpadnih guma. Fond je obavezan do 31. siječnja tekuće godine temeljem podataka o gospodarenju otpadnim gumama za prethodnu kalendarsku godinu utvrditi iznos troškova sakupljanja otpadnih guma i iznos troškova obrade otpadnih guma u prethodnoj kalendarskoj godini na razini Republike Hrvatske.

Obradu otpadnih guma u Republici Hrvatskoj obavlja obrađivač koji je na temelju ovlaštenja Ministarstva s Fondom sklopio ugovor o obavljanju usluge obrade otpadnih guma. Tehničko-tehnološki kriterij za uvjete obrade otpadnih guma je dozvola za gospodarenje otpadom za djelatnost oporabe otpadnih guma postupkom R3 ili R1 sukladno Zakonu. Obrađivač je obavezan sve preuzete otpadne gume oporabiti ili u slučaju da u Republici Hrvatskoj ne postoje uvjeti za obradu otpadnih guma te ostataka nakon materijalne oporabe otpadnih guma, obrađivač je obavezan takav otpad izvesti iz Republike Hrvatske i Fondu dostaviti dokaz o izvozu i obradi tog otpada što dokazuje propisanom dokumentacijom o prekograničnom prometu otpadom sukladno Zakonu uz prethodnu suglasnost Fonda [20]. Obrađivač ima pravo na pokriće troška oporabe otpadnih guma za oporabljene otpadne gume koje je preuzeo od sakupljača uključujući izvezene otpadne gume, a koju isplaćuje Fond.

Obrađivač je obavezan bez naplate i uz ovjeru pratećeg lista sakupljaču, preuzeti od sakupljača sve sakupljene otpadne gume te ih oporabiti sukladno važećim propisima iz područja gospodarenja otpadnim gumama. Oporaba otpadnih guma mora se obavljati uz primjenu najbolje raspoloživih tehnika. Ukoliko je moguće, za oporabu otpadnih guma koristi se sustav upravljanja aspektima okoliša prema certificiranim sustavima za ekološko upravljanje, poput Sustava ekološkog upravljanja i neovisnog ocjenjivanja EMAS (*Eco – Management and Audit Scheme*) propisanog zakonom kojim se uređuje zaštita okoliša i Uredbom EZ br. 1221/2009 Europskog parlamenta i Vijeća od 25. studenoga 2009. o dobrovoljnom sudjelovanju organizacija u sustavu upravljanja okolišem i neovisnog ocjenjivanja EMAS i norme iz serije ISO 1400 za sustav upravljanja okolišem. Obrađivač je obavezan do kraja mjeseca za prethodni mjesec dostaviti Fondu podatke o količini preuzetih i obrađenih otpadnih guma te količini izvezenog otpada radi obrade na obrascu *Izvješće obrađivača otpadnih guma* (obrazac IOOG). Fond na temelju navedenih izvješća te sukladno ugovoru o obavljanju usluge obrade otpadnih guma sklopljenim s obrađivačem nadoknađuje obrađivaču troškove obrade otpadnih guma [25].

2.6. Recikliranje otpadnih guma u tvrtki „Gumiimpex – GRP“

Tvrtka „Gumiimpex – GRP“ d.d., Varaždin (slika 11) prva je hrvatska tvrtka za recikliranje otpadnih guma, a s radom je započela 2005. godine. Osnovni cilj prilikom recikliranja je smanjenje štetnog utjecaja na okoliš uz ponovno korištenje vrijednih svojstava gume. Suvremenom tehnologijom od otpadnih guma dobiva se granulat čija je daljnja primjena prisutna u mnogim gospodarskim aktivnostima od sportskih terena do urbanih sredina s uređenim površinama [26].



Slika 11. Tvrtka „Gumiimpex – GRP, Varaždin“

U pogonu za reciklažu tvrtka Gumiimpex – GRP d.d. godišnje reciklira oko 25 000 tona gume. Rabljene gume (slika 12) recikliraju se u potpunosti, a njihova kemijska i fizikalna svojstva čine ih vrijednim sirovinama.



Slika 12. Otpadne gume

Postupkom mehaničkog recikliranja gume se trgaju u komade te usitnjavanjem prolaze proces separacije u kojem se zasebno odvajaju gumeni dijelovi, čelik i tekstil. Takav način recikliranja daleko je povoljniji za okoliš za razliku od spaljivanja u energetske svrhe. Proizvodi koji se

dobivaju od reciklirane gume su zaštitne (podne) gumene obloge (npr. za sport i rekreaciju, ceste, kućanstvo, zdravstvo, itd.), kotači od recikliranih guma (za kontejnere gumeni granulat i gumene niti), slika 13 [26].



a) b)

Slika 13. a) gumene obloge, b) kotači od reciklirane gume

Otpad koji ulazi u proces su primjerice istrošene gume i ostali otpad koji nije specificiran na drugi način, predstavlja neispravne auto gume koje nastaju u proizvodnji auto guma, a koje se ne stavljaju na tržište te predstavljaju otpad koji se preuzima od proizvođača auto guma [27]. Tvrtka raspolaže adekvatnim vozilima različitih proizvođača za sakupljanje otpada otvorenog i zatvorenog tipa. Otpad se prikuplja vozilima koja su opremljena opremom kojom se onemogućava rasipanje. Nema prolijevanja, odnosno ispuštanja otpada te širenja prašine i neugodnih mirisa, a s obzirom da se prikuplja otpad u čvrstom agregatnom stanju, otpad je masivan, bez mirisa.

Po primitku narudžbe dogovara se termin o preuzimanju otpada što ovisi o planu i rasporedu vozila koje se upućuje na lokaciju tvrtke koja predaje otpad. Po dolasku na lokaciju, pristupa se vizualnom pregledu otpada koji se preuzima te se provjerava dokumentacija. Nakon obavljenog pregleda otpada, otpad se utovaruje u vozilo i odvozi u skladište. Prilikom prihvata otpada pristupa se kontroli vrste otpada, količine otpada i dokumenata. Na ulasku u kompleks reciklaže tvrtke smještena je služba vaganja koja bilježi vrstu i količinu otpadnih guma. Podaci iz obrasca *Pratećeg lista za neopasni otpad*, o preuzetim otpadnim gumama na oporabu dostavljaju Fondu za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost na propisanom obrascu *Izvješća skupljača otpadnih guma* (ISOG), u roku utvrđenom ugovorom o obavljanju poslova skupljanja otpadnih guma, najmanje svaka 3 mjeseca.

Tvrtka kao ovlašteni oporabitelj otpadnih guma Fondu dostavlja podatke o preuzetim i oporabljenim otpadnim gumama iz Pratećeg lista na propisanom obrascu *Izvješća oporabitelja otpadnih guma* u roku utvrđenim ugovorom o obavljanju poslova oporabe otpadnih guma, najmanje svaka 3 mjeseca. Provjerom dokumentacije o otpadu utvrđuje se cjelovitost i ispravnost propisane prateće dokumentacije otpada kojeg se preuzima. Vizualnim pregledom otpada utvrđuje se da li otpad koji se preuzima odgovara pratećoj dokumentaciji. Vaganjem otpada provjerava se količina (masa) otpada te se određuje mjesto za istovar otpada [28].

Na izlazu vozila važe se prazno vozilo, utvrđuje se razlika u masi koja predstavlja količinu prihvaćenog otpada, ispostavlja se zapis-vagarinka koja je prilog pratećeg lista (PLO) [28].

Nakon provjere vrste otpada, određuje se mjesto skladištenja. Otpadne gume istovaruju se i skladište na otvorenom skladištu površine 12.000 m^2. Vanjsko skladište je otvorenog tipa i sastavni je dio proizvodnog kompleksa za reciklažu i preradu gume. Skladište je izgrađeno od vodonepropusne podloge, a odvodnja oborinskih voda s manipulativnih površina skladišta prije upuštanja vrši se preko separatora ulja i masti. Uz skladište je izgrađen potporni zid u svrhu zaštite od buke i vizualne zaštite prema naselju. Otpadne gume privremeno se skladište odvojeno prema vrstama, odnosno veličini gume, u odvojene boksove odijeljene betonskim zidovima. Skladištenje otpadnih guma izvodi se u odvojenim manjim organiziranim hrpama, na način da ne može doći do samozapaljenja guma niti prelaska vatre s jedne hrpe na drugu. Unutar skladišta osiguran je prolaz za vatrogasno vozilo. Na cijelom prostoru skladištenih guma osigurana je voda za gašenje i odgovarajuća sredstva za gašenje. Pri dolasku kamiona na skladište određuje se mjesto skladištenja ovisno o veličini i vrsti otpadnih guma. Nakon kontrole dovezenih rabljenih guma i gumenih proizvoda na ulazu obavlja se razvrstavanje i skladištenje guma na otvorenom skladištu. Otpadne gume transportiraju se utovarivačem s lokacije skladišta do lokacije šredera. Prije mehaničke obrade rezanjem, odvajaju se eventualno prisutne felge i zračnice. Iz preuzetih guma izdvajaju se putničke, kamionske, poluteretne, demper gume, traktorske te viličarske gume. Teretne gume (kamionske i demper gume) voze se na proces izvlačenja čeličnih „vulci“, dok se viličarske gume voze na liniju 2 gdje ulaze u pripremu i mehaničku obradu. Izdvojene felge i čelični "vulci" predstavljaju sirovinu koja se prodaje na tržištu. Tek nakon tih procesa gume su spremne za konačnu reciklažu i utovar u šreder, slika 14 [28].



Slika 14. Uređaj za reciklažu guma (šreder)

Nadzor tehnološkog procesa dokazuje se ispravnošću strojeva s povećanom opasnošću koji su ispitani za rad na siguran način. Zaposlenici koji rade na strojevima obučeni su za rad na siguran način.

Procesom se upravlja pomoću:

- Tehničke dokumentacije (tehnički priručnici) za opremu koja utvrđuje i definira upravljanje, održavanje, kapacitete i međusobnu povezanost postrojenja i procesnih koraka
- Tjedne laboratorijske analize gumenih niti nakon prosijavanja – zapis OB 75.43 - Radnih uputa RU – 75.41, 75.43, 75.44, 75.45

U navedenoj dokumentaciji navedene su sve nadzorne radnje koje se provode prilikom procesa reciklaže otpadnih guma – proizvodnja gumenih niti.

Završnu kontrolu gumenih niti na izlazu iz sita izvodi voditelj smjene vizualnim pregledom [28].

Rukovoditelj proizvodnje u reciklaži otpadnih guma nositelj je procesa reciklaže, dok su voditelji smjena i operateri, svaki u svom djelokrugu, odgovorni za potpunu primjenu propisanih procesa i postupaka na obje linije za reciklažu, za nadzor nad operacijama procesa, za nadzor i mjerenja koja se provode tijekom procesa reciklaže, kao i za završnu kontrolu gumenog granulata i gumenih niti [28].

Uspješnost procesa reciklaže otpadnih guma utvrđuje se temeljem:

- optimalne iskorištenosti kapaciteta proizvodnih linija
- reklamacija kupaca na kvalitetu gumenog granulata i gumenih niti.

A) Reciklaža otpadnih guma – proizvodnja gumenog granulata

Pomoću utovarivača, gume se unose u predusitnjivač šreder koji gume reže na komade maksimalne veličine 100 x 250 mm, slika 15.



Slika 15. Prikaz usitnjavanja gume u šrederu

Uz pomoć transportne trake usitnjeni komadi gume transportiraju se na skladište sirovine. Sa skladišta sirovina usitnjeni komadi guma prenose se do dozirne rampe koja služi kao radna zaliha sirovine za sljedeći stroj za usitnjavanje guma.

Putem transportnih traka guma se unosi do 1. granulatora u kojem se usitnjava do maksimalne dimenzija 30 mm [28].

U ovom postupku oslobađa se oko 80 % čelične žice i tekstila. Oslobođena žica se od granulatora transportnom trakom transportira u liniju za pročišćavanje čelika, a tekstil se od 1. granulatora odvaja pneumatskim putem (odsisom) i odlaže u za to namijenjen zatvoreni kontejner.

Sljedeća faza usitnjavanja guma vrši se u granulatoru br. 2. U ovom stroju guma se usitnjava na maksimalnu veličinu 12-14 mm. Magnetskim separatorom žica se odvaja od granulata i tekstila te transportira u liniju 1.2. U separatoru se izdvaja tekstil iz granulata i pneumatskim putem odlaže u zatvoreni kontejner. Tako dobiven gumeni granulat veličine 12x14 mm

transportnom se trakom unosi u granulator br. 3 u kojem se usitnjava na dimenziju do 810 mm. Nakon granulatora br. 3 materijal ulazi u sistem horizontalnih sita (TAM 850x2500) gdje se guma dodatno odvaja od tekstila. U procesu usitnjavanja dobiveno željezo izdvaja se pomoću malog magnetskog separatora i odlaže u prijemnu posudu. I u ovoj fazi tekstil se izdvaja iz granulata i transportira u posebni kontejner. U granulatorima br. 4. i 5. granulat se usitnjava na maksimalnu dimenziju od 3,0 – 3,5 mm. Dobiveni preostali tekstil izdvaja se na sistemu vibracijskih sita te pneumatskim putem transportira u kontejner. Preostalo željezo se također na malim stacionarnim magnetima izdvaja te odlaže u prijemne posude.

Posljednja faza pročišćavanja granulata vrši se unutar rotirajućeg sustava posuda za separaciju granulata gdje se dodatnim odsisom i manjim magnetima završno odvaja granulat od željeza i tekstila. Konačni proizvod – granulat, u veličinama 0,0-0,5 mm, 0,5-2,0 mm te 2,0-3,5 mm transportira se u tri silosa iz kojih se pune „*big-bag*“ vreće u kojima se konačni proizvod isporučuje kupcima.

Druge veličine granulata moguće je dobiti primjenom sita različitih dimenzija tijekom cijelog postupka. Ukupni postupak proizvodnje granulata kontrolira se putem računalnog sustava odakle je moguće mijenjati sve važne parametre proizvodnje [28].

Linija za pročišćavanja čelika 1.2.

Liniju za pročišćavanje čelika čine granulator BAT 1600 UFW, transportne trake SM 4 i SM 10, 2 TAM-a 850X2500 te 2 TAP-a 1000.

Ulaz na liniju čini izlaz sa linije 1 (čelik iz reciklirane gume koji u sebi sadrži cca 15 % gume i 3-4 % tekstila). Nepročišćeni čelik izlazi s linije 1 na liniju 1.2 putem transportne trake. Tu materijal pada na drugu manju transportnu traku koja materijal nosi do vibracijskog dozera. Vibracijski dozer poslužuje granulator BAT 1600 UFW koji velikim brojem okretaja rotora s noževima melje čelik s gumom na manje komade pri čemu dolazi do odvajanja gume i tekstila od čelika. Nakon toga usitnjeni komadi čelika, gume i tekstila padaju na horizontalnu tresilicu TAM 850 x 2500 gdje se odvaja tekstil. Potom se u preostalom materijalu odvaja čelik od gume putem magnetnog bubnja. Preostali materijal prolazi još jednom i kroz TAM 850 x 2500 i kroz još jedan magnetni bubanj. Na kraju procesa materijal pada na transportnu traku te biva prenesen u kontejner za čelik. Tijekom procesa usitnjavanja, na kraju linije, kao glavni produkt dobiva se pročišćeni čelik s 3-4 % zaostale gume. Usitnjena guma koja se oslobodi u procesu, pneumatskim transportom vraća se u LINIJU 1, a tekstil na izlaz kraj izlaza tekstila s LINIJE 1 [28].

B) Reciklaža otpadnih guma – proizvodnja gumenih niti

Proces proizvodnje niti započinje pripremom viličarskih guma. U prvom dijelu linije pomoću magneta i bušilice odvajaju se svi metalni predmeti iz viličarske gume. Tako pripremljena guma stavlja se uz pomoć dizalice na stol s valjcima odakle je transportni mehanizam dopremi do stroja za automatsko brušenje. Stroj za brušenje, uz pomoć svoje dvije brusne glave, gumu ravnomjerno brusi do sloja gdje počinju tekstilna vlakna. Oslobođena prašina i dim pri tom procesu odvode se u filter dok se gumeni nitni materijal različitih debljina i duljina transportnom trakom odvodi u vibrirajuće sito na prvo grubo odvajanje.

Grubo separirani gumeni nitni materijal trakastim transporterom prenosi se do rotacijskog sita gdje je moguće dobiti 7 frakcija niti; 0,0-0,8 mm, 0,8-2,0 mm, 0,8-3,0 mm, 0,8 – 5,0 mm, 2,0-3,0 mm, 3,0-5,0 mm te više od 5 mm. Na izlazu iz sita gumene niti se transportiraju elevatorima i pakiraju u *big–bag* vreće. Također, osim ovog potpuno automatiziranog procesa, na LINIJI 2 se nalaze i tri brusilice na kojima se vrši ručno brušenje svih dimenzija viličarskih kamionskih i demper guma. Prilikom brušenja koje se odvija kada brusne glave uslijed rotacije režu površinu guma, nitni materijal se transportira putem pneumatskog transporta u ciklon te iz ciklona na vibracijsko sito pa dalje na transportnu traku – *roto sito–elevatore* pakira u *big–bag* vreće.

Suvremenom tehnologijom od starih, izvoženih guma i neispravnih autoguma dobiva se granulat različitih veličina čija je daljnja primjena prisutna u mnogim gospodarskim djelatnostima: od građevinskih, infrastrukturnih, prijevozničkih, poljoprivrednih (stočarskih i vrtlarskih) do sportskih terena raznovrsnih profila i urbanih sredina s uređenim površinama za slobodno vrijeme, dječjim igralištima, ali i centrima za rehabilitaciju [28].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava uzorka

Uzorci polimernih mješavina pripremljeni su u dvije serije. U prvoj seriji uzoraka, u mješavinu prirodne gume (NR) i stiren-butadien gume (SBR) umiješana je reciklirana gumena prašina (mljevena auto guma) dok je u drugu seriju umiješana devulkanizirana gumena prašina (mljevena i devulkanizirana auto guma), slika 14. Uzorci su promiješani u laboratorijskom mikseru i homogenizirani na laboratorijskom dvovaljku, slika 15. Proces prešanja proveden je na hidrauličkoj preši pri temperaturi od 160 °C, tlaku od 20 bara i vremenu od 10 minuta, slika 16. Sastavi pripremljenih uzoraka prikazani su u tablicama 1 i 2.



Slika 16. Uzorci mljevene auto gume (1A, 2A, 3A) te mljevene i devulkanizirane auto gume (1B, 2B, 3B)



a) b)

Slika 17. a) laboratorijski mikser, b) laboratorijski dvovaljak



a)



b)

Slika 18. a) laboratorijska preša, b) kalupna šupljina

Tablica 1. Sastav pripremljenih uzoraka (reciklirana gumena prašina)

UZORAK	NR/SBR (%)	GG(%) (gumeni granulat)	ULJE GUMANOL (%)
1A	44.84	26.91	1.35
2A	42.92	30.04	1.29
3A	41.15	32.92	1.23

NR – prirodna guma, SBR - stiren butadien guma, GG - gumeni granulat

U – uzorak

Tablica 2. Sastav pripremljenih uzoraka (devulkanizirana gumena prašina)

UZORAK	NR/SBR (%)	GD (%) (devulkanizat)	ULJE GUMANOL (%)
1B	44.84	26.91	1.35
2B	42.92	30.04	1.29
3B	41.15	32.92	1.23

NR – prirodna guma, SBR - stiren butadien guma, GD - gumeni devulkanizat

U – uzorak

3.2. Metode karakterizacije

3.2.1. Reološka svojstva

Pripremljenim uzorcima ispitana su reološka svojstva na reometru i viskozimetru (slika 17). Reometar je uređaj koji ispituje umrežavanje kaučukovih smjesa, odnosno „simulira proces vulkanizacije“. Uređaj se sastoji od dvodijelnog kalupa, gornja ploča kalupa je fiksna dok se donja ploča kontinuirano zakreće za 0.5 °. Temperatura kalupa može se podešavati. Uzorak se određeno vrijeme izlaže oscilirajućem smičnom naprezanju te se mjeri minimalni i maksimalni otpor zakretanju, vrijeme potrebno da se dosegne 50 % (t`50) ili 90 % (t`90) vulkanizacije i vrijeme koje je potrebno da otpor poraste za jednu Mooney jedinicu (Ts 1) [29]. Viskozimetar je uređaj s kliznim diskom koji mjeri Mooney viskoznost, odnosno otpor tečenju. Test traje 5 minuta, od čega se uređaj jednu minutu zagrijava do 100 °C, a preostalih četiri minute metalni disk se okreće i mjeri otpor rotaciji koja se izražava kao Mooney-eva viskoznost uzorka [29].

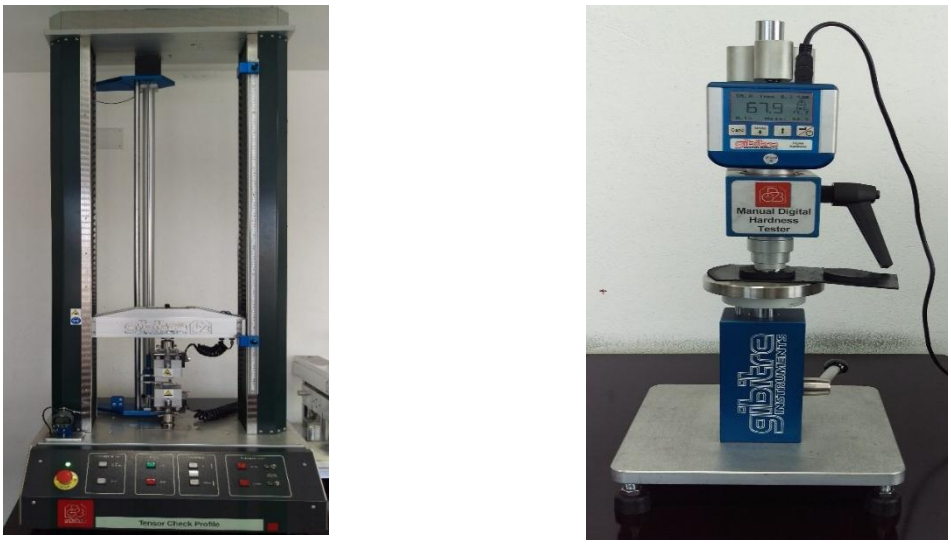


a) b)

Slika 19. a) reometar, b) viskozimetar

3.2.2. Mehanička svojstva

Na uzorcima je provedeno određivanje mehaničkih svojstava pomoću kidalice „TensorCheck“, slika 18. Određeno je daljnje zarezivanje (Ts) (N/mm), prekidna čvrstoća, σ (N/mm^2) te prekidno istezanje, ε (%). Ispitivanje prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja provodi se prema standardu DIN 53504 [30]. Provedeno je i ispitivanje tvrdoće na uređaju za ispitivanje tvrdoće koji mjeri otpor kojeg pruža materijal prilikom utiskivanja igle mjernog uređaja u uzorak (slika 19). Ispitivanje tvrdoće provodi se prema standardu DIN 53505 [31], a mjerenje je po Shore skali (ShA).



a) b)

Slika 20. a) kidalica „TensorCheck“, b) uređaj za ispitivanje tvrdoće

Nakon ispitivanja mehaničkih svojstava provedeno je ispitivanje odbojne elastičnosti na uređaju za ispitivanje odbojne elastičnosti (slika 19). Ispitivanje odbojne elastičnosti omogućava utvrđivanje elastičnosti elastomera s tvrdoćom od 30 – 85 točaka po IRHD (*International Rubber Hardness Degrees*). Normalizirana elastičnost je odnos između povratne energije i primijenjene energije u sudaru čekića uređaja i uzorka. Mjerenje se izvodi ovisno o kutu odboja čekića nakon udara. Uređaj u 5 testova automatski izračunava srednje i standardno odstupanje [29].

Ispitivanje habanja gume provedeno je na uređaju za ispitivanje habanja gume (slika 19) koji daje procjenu otpornosti uzorka na abraziju te radi prema standardu DIN 53516 [32]. Abrazija na standardnom uzorku dobiva se pomoću standardiziranog brusnog papira na rotirajućem valjku kada uzorak prijeđe duljinu od 40 m.



a)



b)

Slika 21. a) uređaj za ispitivanje odbojne elastičnost, b) uređaj za ispitivanje habanja

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati i rasprava reoloških svojstava

Reološka svojstva gume odnose se na proučavanje deformacija i karakteristika materijala prilikom tečenja kao posljedice djelovanja vanjskih sila. Proučavanjem reoloških svojstava gume dobiva se uvid u ponašanje gume ili sirove gumene smjese prilikom tečenja u kalupu i uljevnim kanalima. Kako je guma viskoplastičan materijal, koji pokazuje i elastična i viskozna svojstva, rezultati viskoznosti će, uz rezultate tvrdoće, najbolje ukazati na ponašanje uzoraka prilikom prerade.

Uzorcima su kao punilo dodavani različiti udjeli reciklirane gumene prašine (mljevene auto gume) te devulkanizirane gumene prašine (mljevena te potom devulkanizirana auto guma). S ciljem utvrđivanja umrežavanja kaučukovih smjesa uzorcima su ispitani minimalni i maksimalni otpor zakretanju na reometru, dok se ispitivanje viskoznosti, odnosno otpora tečenju provelo na munimetru. Rezultati ispitivanja reoloških svojstava prikazani su u tablicama 3-6. Iz rezultata je vidljivo (Tablica 3) da povećanjem udjela gumenog granulata dolazi do povećanja minimalnog otpora zakretanja i proporcionalnog smanjenja maksimalnog otpora zakretanja. Za pretpostaviti je da nije došlo do molekulskog umrežavanja tijekom vulkanizacije NR/SBR gume sa gumenim granulatom s obzirom da je gumeni granulat već prethodno vulkaniziran. Nadalje, povećanjem udjela punila, tj. dodanog gumenog granulata, smanjuje se udio NR/SBR gume (sirove gume) koja tijekom vulkanizacije stvara sumpora umreženja. Neznatna odstupanja u vrijednostima brzine vulkanizacije (Ts1, Ts2, t´50, t` 90) ukazuju da različiti udjeli dodanog gumenog granulata nemaju značajniji utjecaj na brzinu vulkanizacije pojedinih uzoraka.

Tablica 3. Reološka svojstva ispitivanih uzoraka (reciklirana gumena prašina)

UZORAK	OTPOR ZAKRETANJA (min) (dN*m)	OTPOR ZAKRETANJA (max) (dN*m)	Ts 1	Ts 2	t' 50	t' 90
1A	5.33	15.02	0.61	0.91	1.48	2.85
2A	5.43	12.52	0.72	1.04	1.49	2.91
3A	6.34	12.10	0.68	1.02	1.38	2.92

Ts 1, Ts 2 – vrijeme potrebno da otpor poraste za 1 MU, odnosno 2 MU (Mooney units)

t`50, t`90 – vrijeme potrebno da se dosegne 50 %, odnosno 90 % vulkanizacije

Iz tablice 4 vidljivo je slično ponašanje ispitivanih uzoraka NR/SBR gume uz dodatak devulkanizirane gumene prašine za vrijednosti otpora minimalnog zakretanja vrijednosti otpora maksimalnog zakretanja pokazuju neznatna odstupanja.

Tablica 4. Reološka svojstva ispitivanih uzoraka (devulkanizirana gumena prašina)

UZORAK	OTPOR ZAKRETANJA (min) (dN*m)	OTPOR ZAKRETANJA (max) (dN*m)	Ts 1	Ts 2	t' 50	t' 90
1B	5.07	14.07	0.74	0.90	1.28	2.61
2B	5.67	13.75	0.65	0.90	1.27	2.63
3B	6.41	14.74	0.66	0.97	1.26	2.63

Ts 1, Ts 2 – vrijeme potrebno da otpor poraste za 1 MU, odnosno 2 MU (Mooney units)

t`50, t`90 – vrijeme potrebno da se dosegne 50 %, odnosno 90 % vulkanizacije

Rezultati ispitivanja viskoznosti, tablice 5 i 6, ukazuju na proporcionalno povećanje vrijednosti početnog otpora zakretanja s povećanjem udjela dodanog gumenog granulata u usporedbi s rezultatima uzoraka kojima je dodana devulkanizirana gumena prašina, gdje je vidljivo proporcionalno smanjenje vrijednosti. Povećanjem udjela gumene prašine u smjesi povećava se i viskoznost (63 MU u uzorku 1A sa 26.91 % gumene prašine, a 76 MU u uzorku 3A sa 32.92 % gumene prašine). S obzirom da je gumena prašina već prethodno vulkanizirani materijal koji u smjesi služi samo kao punilo, za pretpostaviti je da gumena prašina smanjuje mogućnost tečenja i povećava viskoznost. Suprotno tome, u uzorcima kojima je dodana devulkanizirana guma, vidljivo je da udio devulkanizata nema preveliki utjecaj na viskoznost s obzirom da su vrijednosti gotovo jednake (74 i 75 MU) što je i za očekivati s obzirom da se devulkanizirani materijal uvelike ponaša kao i sirova nevulkanizirana smjesa.

Tablica 5. Rezultati ispitivanja „Mooney viskoznosti“ (reciklirana gumena prašina)

UZORAK	POČETNI OTPOR ZAKRETANJA (MU)	MINIMALNI OTPOR ZAKRETANJA (MU)
1A	107	63
2A	111	69
3A	120	76

Tablica 6. Rezultati ispitivanja „Mooney viskoznosti“ (devulkanizirana gumena prašina)

UZORAK	POČETNI OTPOR ZAKRETANJA (MU)	MINIMALNI OTPOR ZAKRETANJA (MU)
1B	96	74
2B	94	75
3B	93	74

4.2. Rezultati i rasprava mehaničkih svojstava

Ispitivanje mehaničkih svojstava pripremljenih uzoraka provedeno je na kidalici „TensorCheck“. Daljnje zarezivanje, prekidna čvrstoća te prekidno istezanje mehanička su svojstva polimernih materijala, odnosno parametri koji opisuju ponašanje materijala pod djelovanjem mehaničke sile i slabljenja materijala prilikom upotrebe. Mehanička svojstva polimernih mješavina, koja sadrži različite dodatke ovisit će i o vrsti punila, kompatibilnosti punila s polimerom kao i o veličini te raspodjeli čestica aditiva [33]. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava prikazani su tablicama 7 i 8.

Tablica 7. Rezultati mehaničkih svojstava (reciklirana gumena prašina)

UZORAK	PREKIDNA ČVRSTOĆA (N/mm^2)	PREKIDNO ISTEZANJE (%)	DALJNJE ZAREZIVANJE (N/mm)
1A	4.75	205.89	36
2A	3.28	137.16	32
3A	2.38	130.87	31

Tablica 8. Rezultati mehaničkih svojstava (devulkanizirana gumena prašina)

UZORAK	PREKIDNA ČVRSTOĆA (N/mm^2)	PREKIDNO ISTEZANJE (%)	DALJNJE ZAREZIVANJE (N/mm)
1B	6.46	270.80	39
2B	5.11	240.70	38
3B	5.58	166.72	36

Iz rezultata mehaničkih svojstava vidljivo je smanjenje prekidne čvrstoće kao i smanjenje prekidnog istezanja za obje serije ispitivanih uzoraka. Isto ponašanje vidljivo je i za vrijednosti daljnjeg zarezivanja. Opće je poznato da se dodatkom elastomerne komponente u polimerne mješavine smanjuje čvrstoća uzoraka te krajnja svojstva mješavine slabe što može biti značajno prilikom upotrebe takvih polimernih mješavina [34, 35]. Dodatkom devulkanizirane gumene prašine kao punila, vidljiva se manja smanjenja vrijednosti mehaničkih svojstava u odnosu na mehanička svojstva prve serije uzoraka s recikliranom gumenom prašinom, tablica 8.

U tablicama 9 i 10 prikazani su rezultati ispitivanja tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja ispitivanih uzoraka. Dodatkom različitih vrsta punila vidljivo je smanjenje vrijednosti tvrdoće za obje serije pripremljenih uzoraka dok se vrijednosti odbojne elastičnosti neznatno razlikuju. Značajne smanjenje tvrdoće vidljivo je za uzorke pripremljene s devulkaniziranom gumenom prašinom što se može pripisati korištenju omekšivača tijekom devulkanizacije materijala. Odbojna elastičnost ne ovisi o udjelu ni o vrsti dodanog punila jer je odbojna elastičnost odraz kompresijskih tj. tlačnih sila koje su kod elastomera manje podložne utjecaju punila.

Tablica 9. Rezultati tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja (reciklirana gumena prašina)

UZORAK	TVRDOĆA (Sha)	ODBOJNA ELASTIČNOST (%)	HABANJE (mm^3)
1A	72	28.18	172
2A	67	29.23	219
3A	68	29.09	214

Tablica 10. Rezultati tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja (devulkanizirana gumena prašina)

UZORAK	TVRDOĆA (Sha)	ODBOJNA ELASTIČNOST (%)	HABANJE (mm^3)
1B	68	28.79	239
2B	60	28.43	206
3B	58	28.95	265

5. ZAKLJUČAK

Posljednjih nekoliko desetljeća polimeri i polimerni materijali postali su neizostavni dio različitih grana industrije odnosno koriste se u poljoprivredi, farmaciji, medicini, građevinarstvu, automobilskoj industriji te još u mnogo drugih industrijskih grana. Razlog tome njihova je trajnost i čvrstoća, ali i prilagodljivost materijala različitim potrebama uz povoljan odnos cijene i kvalitete. Miješanjem dviju različitih vrsta polimernih materijala dobivaju se materijali novih i poboljšanih svojstava u odnosu na polazne komponente. Dodatak elastomerne komponente u polimernu mješavinu može znatno doprinijeti poboljšanju pojedinih svojstava mješavine.

U Hrvatskoj se, u sklopu gospodarenja otpadnim gumama, otpadne gume recikliraju te se od recikliranog materijala proizvode novi proizvodi kao što su gumene podloge za dječja igrališta, sportske terene i terase, gumene cijevi te nove gume.

Ispitivanjem mehaničkih i reoloških svojstava pripremljenih uzoraka, vidljivo je da se dodatkom reciklirane gumene prašine, koja je dodatno devulkanizirana, postižu bolji rezultati u odnosu na uzorke koji nisu naknadno devulkanizirani. Može se zaključiti da se sirova polimerna mješavina NR/SBR može umješavati s različitim recikliranim gumenim materijalima pri čemu se procesom devulkanizacije postižu bolja mehanička i reološka svojstva te se na taj način učinkovito mogu zbrinuti i ukloniti iskorištene gume iz okoliša.

6. LITERATURA

[1]Direktiva 2008/98/EC. Dostupno na: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex:32008L0098, datum pristupa: 22.03.2018.

[2] Čatić, I.: *Uvod u proizvodnju polimernih tvorevina*, Društvo plastičara i gumaraca, Zagreb, 1990.

[3] Ptiček, A. *Utjecaj kompatibilizatora na morfologiju i svojstva SAN / EPDM polimerne mješavine.* Doktorski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2006.

[4] *Polimerni materijali*. Dostupno na: http://documents.tips/documents/polimerni-materijali.html Datum pristupa: 25.03.2018.

[5] Bogdanić, G., Erceg Kuzmić, A., Vuković, R. Definicije osnovnih pojmova koji se odnose na polimerne mješavine, kompozite i višefazne polimerne materijale, VII. 1. *Kem. Ind.* 2009. 58 (9), str. 387–403.

[6] Avella, M., Matrtuscelli, E., Raimo, M. Review Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutryrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *J. Mater. Sci.* 2000. 35 (3), pp. 523–545.

[7] Erceg M. *Modificiranje svojstava biorazgradljivog poli (3-hidroksibutirata)*. Doktorska disertacija. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet. 2007.

[8] Govorčin Bajsić, E. *Polimerne mješavine – skripta*. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2012.

[9] *Zbornik: Polimerni materijali i dodatci polimerima*. Zagreb: Društvo za plastiku i gumu; 2005. Dostupno na: https://bib.irb.hr/datoteka/231172.WPolymeric_materials_and_additives.pdf Datum pristupa: 27.03.2018.

[10] Vlašić N., *Diplomski rad*, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje. 2009.

[11] Čatić, I. *Proizvodnja polimernih mješavina*. Zagreb: Biblioteka polimerstvo – serija zelena. 2006.

[12] A. Rogić, I. Čatić, D. Godec: *Polimeri i polimerne tvorevine*, Zagreb, 2008.

[13]*Processing Trends:Very Simple, Cheaper and Better,*

www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=3246, Datum pristupa: 27.03.2018.

[14] Hell Z., Šimundić S., Vulić N., Ivanović – Surjan Z. *Primjena polimernih materijala u pomorstvu,* Zbornik radova MATEST '99 Zagreb, Hrvatsko društvo za kontrolu bez razaranja, 213-218,1999.

[15] Hell, Z., *Kemijska postojanost polimernih kompozita − uvjet primjene kao alternativnih materijala u brodogradnji,* Zbornik radova Visoke pomorske škole u Splitu, 1**,** 2000.

[16] Duplančić I., Krntić N., *Materijali 3*. Dostupno na: https://www.scribd.com/doc/210839156/4-Materijali-3-2009-Polimeri-Kon, Datum pristupa: 28.03.2018.

[17] Hodolič, J., Stević, M., Vukelić, Đ., Zajac, A. *Reciklaža i prerada otpadnih pneumatika.* Dostupno na: http://www.cqm.rs/2008/pdf/3/02.pdf. Datum pristupa: 28.03.2018.

[18] *GumiImpex-GRP: Reciklaža auto guma.* Dostupno na: http://gumiimpex.hr/portfolio-item/reciklaza-autoguma/ Datum pristupa: 29.03.2018.

[19] *Save Costs Using New Processes for Conventional Products*. Dostupno na: www.specialchem4polymers.com/resources/articles/article.aspx?id=4185. Datum pristupa: 29.03.2018.

[20] Samarskiy, B. *Analysis of modernization of tire recycling machine for improvement of environmental sustainability and feasibility*. Bachelor`s thesis. Tempere University of Applied Sciences; 2014.

[21] Pacheco, E. B. A. V., Visconte, L. L. Y., Furtado, C. R. G., Neto, J. R. A. *Recycling of rubber: Mechano-chemical Regeneration*. Dostupno na: https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=36146&osCsid=3712df5600f98259a8bdc1d9baf202e9. Datum pristupa: 29.03.2018.

[22] Meysami, M., Tzoganakis, C. *Thermo-mechanical devulcanization of tire rubber crumb with supercritical CO_2: devulcanized rubber properties.* Dostupno na: https://uwaterloo.ca/institute-polymer-research/sites/ca.institute-polymer-research/files/uploads/files/ipr_mohammedmeysami.pdf. Datum pristupa: 29.03.2018.

[21] Wikipedia, Dostupno na: https://hr.wikipedia.org/wiki/Vulkanizacija. Datum pristupa: 29.03.2018.

[23] CalRecovery Inc., Evaluation Of Waste Tire Devulcanization Technologies, Dostupno na:

www.calrecycle.ca.gov/publications/documents/tires/62204008.doc. Datum pristupa: 30.03.2018.

[24] Radonjić S., Nikić Z., *Mašinska obrada nemetala*. Tehnički fakultet Čačak. 1998.

[25] de Sousa F.D.B., Scuracchio C.H., H., Guo-Hua, Hoppe S. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. *Polym. Degrad. Stab.* 2017. 138, pp. 169-181.

[26] OTP Izvješće o otpadnim vozilima i gumama, 2016. Dostupno na: http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/021_otpad/Izvjesca/ostalo/OTP_Izvje%C5%A1%C4%87e%20o%20otpadnim%20vozilima%20i%20gumama_2016..pdf Datum pristupa: 30.03.2018.

[27] M. Nadj. *Polimerni materijali: plastomeri, elastoplastomeri, konstrukcija i prerada*, Zagreb; 1991.

[28] GUMIIPLEX-GPR d.o.o., Elaborat gospodarenja otpadom. Dosutpno na: http://arhiva.vzz.hr/images/stories/2014/pdf/elaborat-gumiimpex.pdf Datum pristupa: 30.03.2018

[29] *General Catalog*, Gibitre Instruments.

[30] Testing of rubber – Detrmination of tensile strenght and elongation. Deutsches Institut fur Normung e.V, 1.3.2017.

[31] Shore A and Shore D hardness testing of rubber, Deutsches Institut fur Normung e.V, 1.8.2000

[32] Testing of rubber and elastomers, determination od abrasion Deutsches Institut fur Normung e.V, 1.8.2000

[33] Ramarad S., Khalid M., Ratnam C. T., Luqman Chuah A., Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future, *Prog. Mater. Sci.* 2015. 72, pp. 100-140.

[34] Asaroa L., Grattona M., Segharb S., Hocine N. A. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resour. Conserv. Recycl.* 2018. 133, pp. 250-262.

[35] Mangili I., Lasagni M., Anzano M., Collina E., Tatangelo V., Franzetti A., Caracino P., Isayev A. I. Mechanical and rheological properties of natural rubber compounds containing devulcanized ground tire rubber from several methods. *Polym. Degrad. Stab.* 2015. 121, pp. 369-377.

POPIS SLIKA:

Slika 1. a) kaučuk, b) prirodna smola, c) celuloza 2
Slika 2. a) vuna, b) pamuk 3
Slika 3. Promjena konformacija elastomernih makromolekula djelovanjem sile istezanja 6
Slika 4. Umrežavanje tijekom procesa vulkanizacije 6
Slika 5. Mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i B (iscrtkana linija) 8
Slika 6. Nemješljiva polimerna mješavina 8
Slika 7. Djelomično mješljiva polimerna mješavina A (puna linija), B (iscrtkana linija) 9
Slika 8. Postupci prerade polimera [10] 10
Slika 9. Metode recikliranja otpadnih guma [15] 15
Slika 10. Reakcija vulkanizacije [21] 17
Slika 11. Tvrtka „Gumiimpex – GRP, Varaždin“ 23
Slika 12. Otpadne gume 23
Slika 13. a) gumene obloge, b) kotači od reciklirane gume 24
Slika 14. Uređaj za reciklažu guma (šreder) 26
Slika 15. Prikaz usitnjavanja gume u šrederu 27
Slika 16. Uzorci mljevene auto gume (1A, 2A, 3A) te mljevene i devulkanizirane auto gume (1B, 2B, 3B) 30
Slika 17. a) laboratorijski mikser, b) laboratorijski dvovaljak 30
Slika 18. a) laboratorijska preša, b) kalupna šupljina 31
Slika 19. a) reometar, b) viskozimetar 32
Slika 20. a) kidalica „Tensor Check“, b) uređaj za ispitivanje tvrdoće 33
Slika 21. a) uređaj za ispitivanje odbojne elastičnost, b) uređaj za ispitivanje habanja 34

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Sastav pripremljenih uzoraka (reciklirana gumena prašina).....31
Tablica 2. Sastav pripremljenih uzoraka (devulkanizirana gumena prašina) 31
Tablica 3. Reološka svojstva ispitivanih uzoraka (reciklirana gumena prašina) 35
Tablica 4. Reološka svojstva ispitivanih uzoraka (devulkanizirana gumena prašina).....36
Tablica 5. Rezultati ispitivanja „Mooney viskoznosti“ (reciklirana gumena prašina) 36
Tablica 6. Rezultati ispitivanja „Mooney viskoznosti“ (devulkanizirana gumena prašina)...37
Tablica 7. Rezultati mehaničkih svojstava (reciklirana gumena prašina).....37
Tablica 8. Rezultati mehaničkih svojstava (devulkanizirana gumena prašina) 37
Tablica 9. Rezultati tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja (reciklirana gumena prašina).....38
Tablica 10. Rezultati tvrdoće, odbojne elastičnosti i volumena habanja (devulkanizirana gumena prašina).....38