

Krzysztof Formela*, Przemysław Stankiewicz**, Józef Haponiuk**

Przegląd metod produkcji regeneratu gumowego oraz możliwości jego zastosowania

Recykling materiałowy odpadów gumowych nabiera obecnie coraz większego znaczenia, stanowiąc alternatywę dla powszechnie stosowanego w Polsce odzysku energetycznego. W artykule zaprezentowano przegląd historyczny oraz obecny stan wiedzy w dziedzinie regeneracji odpadów gumowych. Publikacja zawiera charakterystykę najczęściej stosowanych metod dewulkanizacji odpadów gumowych oraz prezentuje możliwości wykorzystania regenerowanej gumy.

Słowa kluczowe: recykling materiałowy, regenerat gumowy, dewulkanizacja

Review of various methods of reclaim rubber production and it's application possibilities

Material recycling of waste rubber is alternative path for energy recovery commonly used in Poland. This article presented a review of various production methods of reclaiming rubber waste. Publication contains historical review and characteristic of the most common used of devulcanization methods and represents the possibility application reclaim rubber.

Key words: material recycling, rubber reclaim, devulcanization

I. Wstęp

Szacunkowe dane wskazują, że na całym świecie rocznie powstaje ponad 18 mln sztuk zużytych opon, z czego w UE wycofano z eksploatacji prawie 3,5 mln opon samochodowych. W Polsce, według szacunków Oddziału Elastomerów i Technologii Gumy Instytutu IMPiB, rocznie przybywa około 200 tys. ton zużytych opon, co daje szóste miejsce w skali UE [1].

Mimo że zużyte opony i inne odpady gumowe wykonane z wysokiej jakości kauczuków stanowią potencjalnie znaczące źródło surowców, ich regeneracja prowadzona jest wciąż na małą skalę, do czego przyczyniają się przede wszystkim:

- wysokie wymagania dotyczące jakości wyrobów gumowych, jak również regenerowanej gumy;
- wzrastające koszty regeneracji gumy, związane z zastrzonymi przepisami dotyczącymi ochrony środowiska;
- zastępowanie elastomerów usieciowanych innymi materiałami, np. elastomerami termoplastycznymi.

* mdm S.A., ul. Bielska 206, 43-400 Cieszyn, e-mail: k.formela@mdmsa.com, tel. +48 33 47 94 500, fax. +48 33 47 94 513

** Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

*** Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami – zał. 1 proces odzysku R-14 obejmuje inne działania polegające na wykorzystaniu odpadów w całości lub części. W zał. 1 wymieniono odpady, które mogą być wykorzystane w procesie R-14, np.: do utwardzania powierzchni dróg, skarmiania zwierząt, budowy fundamentów oraz naprawy urządzeń.

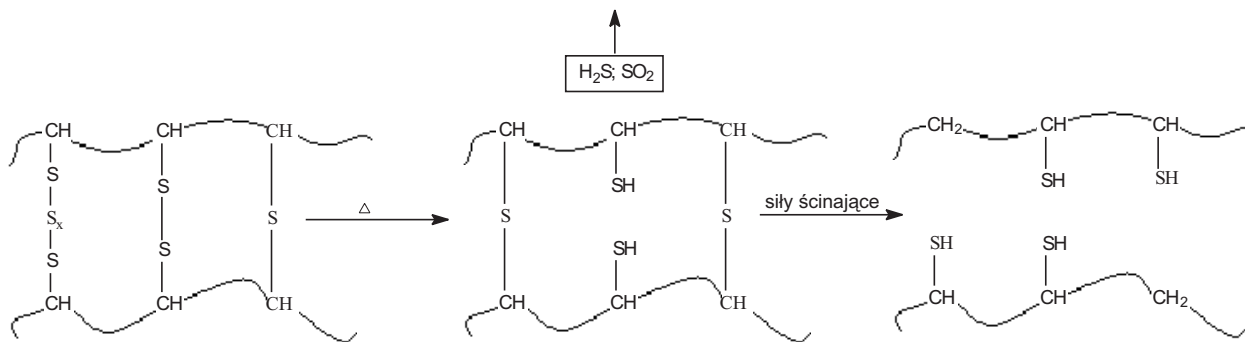
Wymienione powyżej czynniki sprawiają, że regeneracja gumy jest obecnie wciąż mało opłacalna.

Wydanie aktów prawnych [2], między innymi ustawy o odpadach, oraz wprowadzenie zasady „poszerzonej odpowiedzialności producentów”, stanowiącej podstawę nowoczesnej gospodarki odpadami, wymusiło zainteresowanie przemysłu stosowaniem technologii wykorzystujących materiały wtórne [3, 4]. W Polsce w latach 2008-2014 wymagany poziom odzysku zużytych opon wynosi 75%, z czego jedynie 15% powinien stanowić recykling [5].

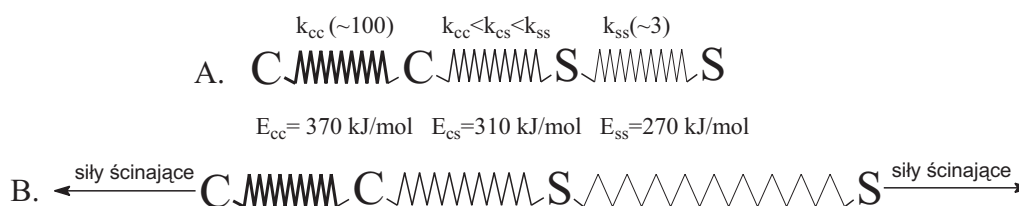
Ponad 70% odzysku zużytych opon w Polsce stanowi odzysk energetyczny, polegający na spalaniu zużytych opon samochodowych, głównie w piecach klinkierskich. W 2007 roku łączny poziom recyklingu zużytych opon w Polsce przekroczył wysokość 23%, jednak wartość ta jest zawyżona, ponieważ uwzględnia granulaty gumowy wyeksportowany za granicę oraz błędnie zalicza do form recyklingu procesy, które zgodnie z polskim prawem należą do procesu R-14***, stanowiącego inną formę odzysku. Należy podkreślić, że w porównaniu z zakresem odzysku zużytych metali, szkła czy papieru, wskaźnik recyklingu odpadów gumowych jest wciąż niewystarczający.

2. Procesy chemiczne zachodzące podczas regeneracji odpadów gumowych

Proces regeneracji, któremu towarzyszy dewulkanizacja, polega na przekształceniu odpadów z produkcji



Rys. 1. Mechanizm rozpadu siarczkowych wiązań sieciujących podczas dewulkanizacji termomechanicznej [8]
 Fig. 1. Thermomechanical devulcanization mechanism of decomposition of sulphur cross-linking bonds [8]



Rys. 2. Model rozpadu siarczkowych wiązań sieciujących pod wpływem sił ścinających [9]
 Fig. 2. Scheme of decomposition of sulphur cross-linking bonds under shear field [9]

gumowej oraz zużytych wyrobów gumowych za pomocą energii cieplnej, mechanicznej lub chemicznej w produkty, które mogą być ponownie przetwarzane i wulkanizowane. W normie ASTM STP-184A dewulkanizacja określana była jako kombinacja różnego rodzaju przemian, jak depolimeryzacja, utlenianie, łącznie z degradacją łańcucha głównego kauczuku, obecnie ASTM nie podaje definicji dewulkanizacji [6].

Mimo że na świecie powstaje wiele publikacji oraz patentów na temat regeneracji odpadów gumowych, mechanizm dewulkanizacji, ze względu na jego złożony charakter, jest wciąż słabo poznany. Interesujący mechanizm dewulkanizacji termomechanicznej odpadów gumowych zawierających sieciujące wiązania siarczkowe – przedstawiony na rysunku 1 – zaproponował M. Mouri i współpracownicy [7, 8].

K. Fukumori i M. Matsushita [9] zaprezentowali model selektywnego rozpadu siarczkowych wiązań sieciujących pod wpływem sił ścinających (rys. 2). Założenia modelu oparte są na wyraźnej różnicy energii wiązań oraz stałych sprężystości między wiązaniem węgiel-węgiel a wiązaniem siarka-siarka. Autorzy tej teorii sugerują, że możliwe jest selektywne rozrywanie siarczkowych wiązań sieciujących przy odpowiedniej wartości sił ścinających, które można uzyskać przez odpowiednie skonfigurowanie układu uplastyczniającego wytłaczarki. P. Sutanto i współpracownicy [10] zwrócili uwagę, że według opisanego modelu selektywny rozpad wiązań siarczkowych jest możliwy jedynie wówczas, gdy liczba wiązań C-C jest równoważna z liczbą wiązań C-S oraz S-S. W praktyce wyroby przemysłu gumowego, zawierają większą liczbę wiązań C-C aniżeli C-S czy S-S, co

powoduje, że prawdopodobieństwo rozciągania i rozpadu wiązań C-C, jest znacznie większe niż siarczkowych.

B. Adhikari wraz ze współpracownikami [11] zaproponował mechanizm regeneracji gumy za pomocą di-siarczków, przedstawiony na rysunku 3.

K. Masaki i współpracownicy [12] przedstawili mechanizm dewulkanizacji wulkanizatów kauczuku nitylowo-butadienowego z dodatkiem nitrobenzenu.

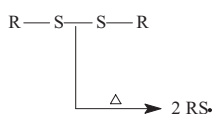
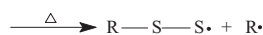
Interesujące rozważania na temat mechanizmu dewulkanizacji przedstawione zostały również w pracy V. V. Rajana [13].

3. Rys historyczny produkcji regeneratu gumowego

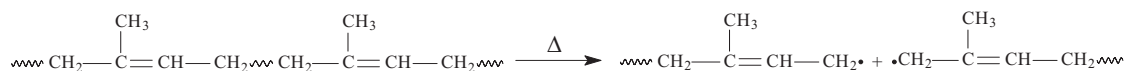
Produkcja regeneratu gumowego rozwinęła się w Stanach Zjednoczonych w czasach kryzysu przypadającego na lata 1920-30. Od tego momentu światowe zużycie regeneratu gumowego systematycznie wzrastało do lat 60. ubiegłego wieku. Przyczyniły się do tego wysokie ceny kauczuków syntetycznych, wynikające z tak dużego popytu, że rynek nie był w stanie sprostać zapotrzebowaniu na te kauczuki.

Stosowana wówczas technologia otrzymywania regeneratu gumowego była pracochłonna, ponieważ polegała na periodycznym przetwarzaniu odpadów, przyczyniając się ponadto do emisji szkodliwych substancji do otoczenia. Pomimo swoich wad w produkcji regeneratu w latach 60. ubiegłego stulecia stanowiła około 25% światowej produkcji kauczuków [14]. Kryzys energetyczny przypadający na lata 70. minionego wieku oraz związa-

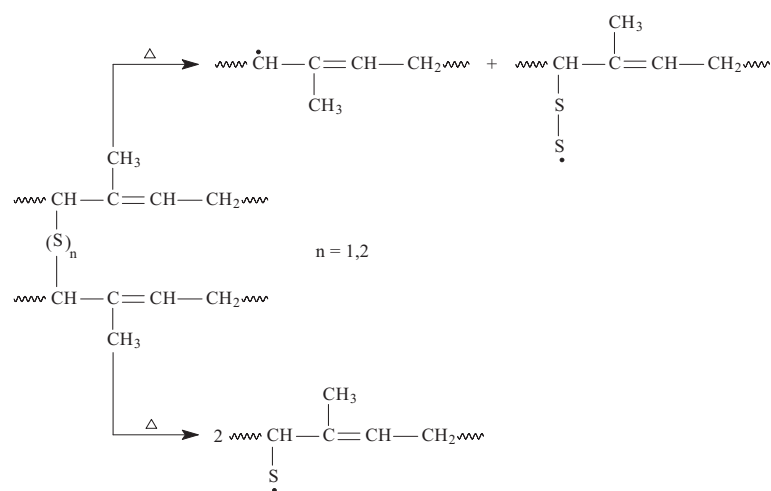
Etap I: Degradacja termiczna disiarczku



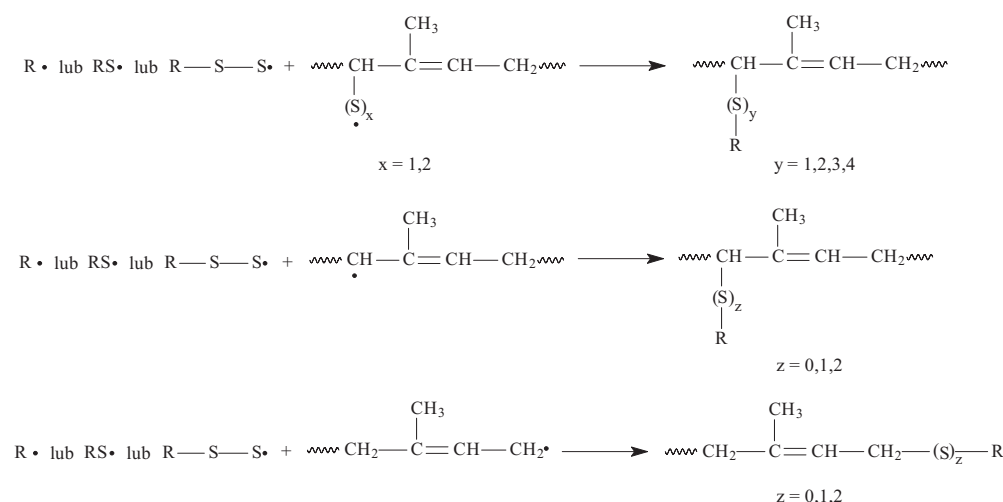
Etap II: Depolimeryzacja łańcucha głównego



Etap III: Termiczny rozpad sieciujących wiązań siarczkowych



Etap IV: Terminacja reakcji



Rys. 3. Mechanizm dewulkanizacji odpadów gumowych za pomocą disiarczku [11]

Fig. 3. Devulcanization mechanism of crumb rubber in presence of disulfide [11]

ny z nim wzrost cen energii sprawił, że produkcja regeneratu stała się mało opłacalna. Wytwarzaniu regeneratu gumowego nie sprzyjały także utrzymujące się przez

wiele lat relatywnie niskie ceny kauczuku naturalnego oraz kauczuków syntetycznych, które obniżyły ekonomiczną wartość regeneratu gumowego. Firmy, które nie

inwestowały w lepsze i czystsze technologie, w efekcie nie były w stanie zapewnić regeneratów o odpowiedniej jakości. Firmy bazujące na przestarzałych technologiach nie potrafiły również sprostać surowym przepisom dotyczącym ochrony środowiska, musiały więc zaprzestać działalności. Pod koniec 1995 roku produkcja regeneratu gumowego stanowiła jedynie około 2% produkcji kauczuków [14,15]. Obecnie sytuacja ulega stopniowo poprawie, o czym świadczą liczne badania nad nowymi metodami dewulkanizacji odpadów gumowych oraz możliwościami zastosowania otrzymanych regeneratów w konwencjonalnych mieszankach gumowych, co zostanie omówione w dalszej części niniejszej publikacji

4. Przegląd metod regeneracji odpadów gumowych

Mimo iż proces dewulkanizacji nie został w pełni opanowany, a istniejące rozwiązania są wciąż badane i doskonalone, w dość krótkim czasie udało się skomercjalizować produkcję regeneratu gumowego. Zaakceptowano fakt, że przydatny może być również produkt, w którym nastąpiła częściowa degradacja łańcucha głównego.

Jednymi z najstarszych sposobów regeneracji odpadów gumowych była: zaproponowana przez A.H. Marksa w roku 1899 metoda parowa [16] oraz opatentowana przez R.R. Grossa w roku 1934 metoda termiczna [17], polegające na traktowaniu rozdrobnionych odpadów gumowych przegrzaną parą wodną. Odmianę metod termicznych stanowi dewulkanizacja za pomocą mikrofal, która została opatentowana m.in. przez firmę Goodyear Tire & Rubber Company [18,19]. Wykazano, że regeneraty EPDM i kauczuku butylowego otrzymywane tą metodą mają właściwości zbliżone do właściwości pierwotnych materiałów [20].

W Polsce prace nad dewulkanizacją za pomocą mikrofal były prowadzone w Instytucie Przemysłu Gumowego w Piastowie (obecnie IIMPiB – Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy) [21, 22]. Czynniki ekonomiczne sprawiają, że metoda regeneracji odpadów gumowych za pomocą mikrofal nie jest powszechnie stosowana.

Natomiast popularna i powszechnie stosowana w przemyśle gumowym jest metoda olejowo-parowa (ang. *pan process*), polegająca na mieszaniu odpadów gumowych z olejami w obecności pary wodnej pod ciśnieniem, w podwyższonej temperaturze, w czasie od 5 do 12 h. Opatentowano wiele mieszanin olejów służących do regeneracji odpadów gumowych, wśród nich na przykład: olej talowy zmodyfikowany siarką w mieszaninie z frakcją petrochemiczną [23], mieszaninę alkilobenzenu oraz alkilonaftalenu [24], mieszaninę benzenu, alkilobenzenu oraz pochodnych indenu [25], polimeryzowany etylen w obecności $AlCl_3$ [26], mieszaninę solwent-nafty i węglowodorów aromatycznych [27], kwasy tłuszczowe [28].

Odmianą metody olejowo-parowej jest opatentowana przez Poznańskie Zakłady Opon Samochodowych „Stomil” Poznań (obecnie Stomil-Poznań S.A.) metoda kotłowo-parowa [29, 30]. Regeneracja metodą kotłowo-parową jest uniwersalna, ponieważ może być wykorzystana do wszystkich rodzajów kauczuków [30]. Regeneracji poddaje się odpady gumowe o średnicy ziaren do 1 mm. Miesza się je z olejem talowym lub naftolenem w podwyższonej temperaturze 60°C. Spęczniały miąższ gumowy poddaje się następnie procesowi regeneracji w kotłach parowych, w których temperatura utrzymywana jest na poziomie około 200°C.

Dużym zainteresowaniem cieszy się również regeneracja odpadów gumowych metodą termomechaniczną, która stosowana jest w rozmaitych wariantach, różniących się wykorzystywanymi podczas przetwórstwa maszynami, temperaturą procesu, źródłem ciepła itp.

Opatentowana przez T. Robinsona [31, 32] metoda (ang. *Lancaster-Banbury process*) polega na produkcji regeneratu gumowego w wysokoobrotowym mikserze specjalnej konstrukcji. Jednak znacznie bardziej interesującym sposobem jest dewulkanizacja ciągła odpadów gumowych prowadzona w urządzeniu przypominającym wylączarkę, której prekursorem był J.C. Elgin [33, 34].

Innym obiecującym obszarem badań w dziedzinie termomechanicznej regeneracji odpadów gumowych jest zastosowanie fal ultradźwiękowych, opisane szczegółowo w pracach A. Isayeva [35-40]. Metoda dewulkanizacji za pomocą ultradźwięków jest bardzo szybka, prosta, wydajna, nie wymaga rozpuszczalników ani środków chemicznych, dzięki czemu jest przyjazna dla środowiska.

Stosunkowo nowe rozwiązanie stanowi również dewulkanizacja odpadów gumowych z wykorzystaniem wylączarki dwuślimakowej, zaproponowana po raz pierwszy przez zespół R&D TOYOTA pod koniec lat 90. ubiegłego stulecia.

C. Tzoganakis i in. [41, 42] zaproponowali stosowanie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym podczas dewulkanizacji ciągłej odpadów gumowych prowadzonej w wylączarce dwuślimakowej. Warto podkreślić, że prace nad dewulkanizacją w wylączarce dwuślimakowej współbieżnie prowadzone były również w Polsce, w Instytucie IMPiB, OZ Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie [43].

Interesujące okazały się metody dewulkanizacji mechanochemicznej, polegające na uplastycznianiu rozdrobnionego odpadu gumowego wraz ze środkami ułatwiającymi dewulkanizację. W latach 1995-2000 firma STIK Polymers American opatentowała i silnie promowała proces dewulkanizacji odpadów gumowych z dodatkiem preparatu DeLink® [44], stanowiącego przedmieszkę ditiofosforanu cynku oraz przyspieszaczy. Metoda De-Link polega na przepuszczaniu rozdrobnionych odpadów gumowych kilkakrotnie przez walcarkę o temperaturze walców 30÷70°C, a następnie dodaniu mieszaniny DeLink® w ilości 6 cz. wag. na 100 cz. wag. odpadu gumowego. Produkt otrzymany na walcach, naz-

wany przez autorów metody DeVulc®, można wulkanizować w typowych temperaturach stosowanych w przemyśle.

Produkt mechanicznej dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych w obecności disiarczku difenyłu nadaje rewulkanizowanym mieszankom lepsze właściwości mechaniczne oraz wyższą gęstość usieciowania [45]. Dowiedziono również, że mechaniczna regeneracja w obecności disiarczku tetrametylotiuramu (TMTD), wspomaga nie tylko proces dewulkanizacji, ale również rewulkanizacji uzyskanego regeneratu gumowego [46].

Alternatywne rozwiązanie stanowią metody chemiczne, polegające na zastosowaniu związków atakujących wiązania siarka-siarka oraz węgiel-siarka. Niestety, procesy chemiczne przebiegają bardzo wolno, a znaczny problem stanowi również usuwanie rozpuszczalników oraz odpadów powstających podczas produkcji regeneratu.

Wśród metod chemicznych wymienić należy próby dewulkanizacji z użyciem: katalizy fazowej w środowisku wodnym [47], jodku metylenu (środek rakotwórczy) [48], fenylohydrazyny i chlorku żelaza [49, 50].

Firma Goodyear Tire & Rubber Company proponuje sposób chemicznej dewulkanizacji odpadów gumowych za pomocą mieszaniny ketonów (np. acetonu, ketonu metylo-etylowego, ketonu dietylowego) oraz alkoholi (np. metanolu, etanolu, 1-pentanolu, 2-butanolu, tert-butanolu) w temperaturze 150÷300°C oraz pod ciśnieniem minimum 3,4·10⁶ Pa [51]. Wymienione wcześniej rozwiązanie proponowane przez firmę Goodyear, polegające na zastosowaniu do dewulkanizacji

2-butanolu w temperaturze 150÷300°C oraz pod ciśnieniem minimum 3,4·10⁶ Pa, opisano szerzej w [52]. Wadą tej metody jest jednak duże zużycie 2-butanolu. Problem został rozwiązany dzięki zastosowaniu mieszaniny 2-butanolu z ditlenkiem węgla, dzięki czemu ilość 2-butanolu niezbędną do dewulkanizacji można było zmniejszyć o minimum 50% [53].


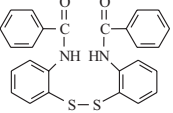
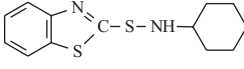
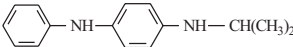


Firma Exxon Research and Engineering Company w swoich wynalazkach sugeruje [54, 55], aby do dewulkanizacji gumy używać suspensji utworzonej z odpadów gumowych oraz rozpuszczalników organicznymi (np. toluenu, nafty, benzenu, cykloheksanu), do której następnie dodawane są metale alkaliczne.

R. Rios i współpracownicy [56] zaproponowali dewulkanizację SBR przez kontrolowane utlenianie w środowisku kwasu azotowego (V), który oprócz oksydacji siarczkowych wiązań sieciujących powoduje również utlenianie łańcucha głównego węglowodoru kauczukowego.

W 2008 roku pracownicy Alberta Research Council opatentowali katalityczną dewulkanizację odpadów gumowych, polegającą na działaniu na recyklat gumowy, poddany spęcznieniu pod wpływem rozpuszczalników organicznych (np. toluenu, *o*-ksylenu, *p*-ksylenu, *n*-heptanu, cykloheksanu), aktywnym wodorem w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatorów metaloorganicznych (np. karbonylku molibdenu, karbonylku kobaltu, naftanianu kobaltu, karbonylku niklu, naftanianu niklu) [57].

W zgłoszeniu patentowym Rosyjskiej Akademii Nauk [58] zaprezentowano interesujący sposób „upłynienia” kauczuków oraz odpadów gumowych w obec-

Tabela 1. Zestawienie wybranych środków chemicznych stosowanych podczas regeneracji odpadów gumowych [13]
Table 1. Chemical agents applied in rubber devulcanization [13]

Lp.	Nazwy środków używanych do regeneracji odpadów gumowych	Wzór
1.	Fenylohydrazyna – chlorek żelaza(II)	 -NHNH ₂ · FeCl ₂ · 4 H ₂ O
2.	Nadtlenki – halogenki metylu	ROOR – Me _n X _m
3.	Tributyloamina – chlorek miedzi(I)	(n-C ₄ H ₉) ₃ N – Cu ₂ Cl ₂
4.	Disiarczek 2,2'-dibenzamidodifenyłu	
5.	N-cykloheksylo-2-benzotiazylsulfenamid	
6.	N-izopropyl-N'-fenylo-p-fenylo-diamina	
7.	Tiofenol – n-butyloamina	 -SH · n-BuNH ₂
8.	Disiarczek tetrametylotiuramu	

ności nadtlenu azotu. Temperatura procesu wynosi $100 \div 500^\circ\text{C}$, ciśnienie nadtlenu azotu $1 \div 200$ atm. Nadtlenek azotu może być używany z gazami inertnymi, alkanami $\text{C}_1\text{-C}_4$ lub ich mieszaniną.

P. Thaicharoen i inni [59] badali możliwość stosowania jako środka dewulkanizującego kwasu tiosalicylowego jako alternatywy dla powszechnie używanego disiarczku difenyłu. Zastosowanie kwasu tiosalicylowego wynika z jego struktury chemicznej: środek ten zawiera grupy tiolową i karboksylową, co sprawia, że pełni on rolę bifunkcyjnego środka, wpływającego korzystnie na proces dewulkanizacji oraz opóźniającego następnie proces podwulkanizacji.

S. Rooj i inni [60] zaproponowali zastosowanie jako środka dewulkanizującego nadtlenu benzoilu.

W tabeli 1 przedstawiono wybrane środki chemiczne używane podczas dewulkanizacji odpadów gumowych.

W literaturze pojawiają się również informacje o próbach dewulkanizacji za pomocą drobnoustrojów asymilujących siarkę, wykazujących jednocześnie powinowactwo do węglowodoru kauczukowego zawartego w gumie. Hydrofobowy charakter odpadów gumowych utrudnia wzrost mikroorganizmów wewnątrz usieciowanej struktury, co skutkuje jedynie dewulkanizacją powierzchniową. Ponadto niektóre ze składników używanych podczas produkcji wyrobów gumowych mogą hamować rozwój mikroorganizmów. Metoda ta jest wciąż doskonała, o czym może świadczyć opublikowany w ostatnim czasie artykuł G. Jianga [61], w którym przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznej desulfuryzacji recyklatu gumowego, przy użyciu *Thiobacillus ferrooxidans*. Analiza FTIR-ATR, XPS oraz wzrost zawartości jonów siarczanych (VI) potwierdziły selektywną desulfuryzację recyklatu bez degradacji łańcucha głównego.

5. Zastosowanie regeneratu gumowego

Właściwości fizyczne regeneratu gumowego zależą głównie od składu chemicznego, całkowitego czasu trwania procesu, a także udziału degradacji termicznej i mechanicznej. Skrając czas trwania procesu oraz zmieniając udział poszczególnych stopni degradacji, można uzyskać regenerat o różnych właściwościach, np. lepkości, wytrzymałości na rozciąganie. Odpowiednie parametry prowadzenia procesu dewulkanizacji umożliwiają dostosowanie właściwości regeneratu gumowego do pożądanego celu. Ponadto powszechnie wiadomo, że dodatek regeneratu kauczuku naturalnego wpływa korzystnie na właściwości przetwórcze mieszanek gumowych, przykładowo:

- skraca cykl mieszania, co powoduje obniżenie kosztów przetwórstwa;
- obniża temperaturę mieszania, wytłaczania i kalandrowania, dzięki czemu zwiększa się szybkość tych procesów, a jednocześnie poprawia się jednorodność uzyskiwanych produktów;

- powoduje mniejszy skurcz i mniejsze pęcznienie mieszanek podczas ich wytłaczania oraz kalandrowania;
- ułatwia penetrację mieszanek gumowych w konstrukcję kordów oraz tkanin;
- poprawia stabilność wymiarów wyrobów podczas wulkanizacji w powietrzu oraz parze wodnej;
- ułatwia odpowietrzanie mieszanek;
- poprawia odporność mieszanek na starzenie pod wpływem ozonu i promieniowania UV.

Poza tym częściowe zastąpienie kauczuku regeneratem pozwala na zmniejszenie kosztów materiałowych.

Regenerat gumowy, którego zawartość w mieszance gumowej może wynosić od kilku do nawet 100%, znalazł zastosowanie w różnego rodzaju wyrobach, m.in.:

- oponach samochodowych [62];
- modyfikowanym asfalcie drogowym [63];
- modyfikowanych termoplastach (np. kauczukach termoplastycznych, TPE) [64];
- środkach adhezyjnych (np. klejach, uszczelniaczach) [65];
- taśmach przenośnikowych;
- obuwiu (m.in. podszewkach, obcasach);
- wężach gumowych;
- wykładzinach i chodnikach;
- środkach antykorozyjnych.

6. Podsumowanie

W chwili obecnej najkorzystniejszą, pod względem ekonomicznym, formą wykorzystania opon samochodowych wycofanych z eksploatacji jest zastosowanie ich w całości jako alternatywnego paliwa w cementowniach. W Polsce zdecydowana większość odzysku zużytych opon, ponad 70%, realizowana jest przez odzysk energetyczny. Alternatywne rozwiązanie stanowi zalecany przez ekologów recykling materiałowy, umożliwiający zmniejszenie produkcji nowych materiałów.

Dewulkanizacja umożliwia waloryzację rozdrobnionych odpadów gumowych, przez wytwarzanie powszechnie stosowanego w przemyśle gumowym regeneratu, co wpływa korzystnie na wydłużenie cyklu życia gumy.

Poszukiwanie nowych form i metod recyklingu materiałowego odpadów gumowych wymaga dalszego doskonalenia technologii, która pozwoli zapewnić odpowiednią jakość i korzystną cenę pozyskiwanych produktów.

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

Literatura

1. Sikora J.W., Ostaszewska U., *Elastomery 2010*, **14**, 2, 17-25.
2. Januszewicz K., Melaniuk M., Klugmann-Radziemska E., *Elastomery 2010*, **14**, 2, 10.

3. Sobiecki M., *Materiały seminaryjne, „Gumowy surowiec: Historia kołem się toczy”, organizator: Centrum Utylizacji Opon, Gdańsk 12 listopada 2009 r.*
4. Parasiewicz W., *Materiały z XVIII międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej ELASTOMERY, Warszawa, 18-20 listopada 2009 r.*
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 grudnia 2007 r. w sprawie szczegółowych stawek opłat produkcyjnych (Dz. U. z 2007 r., nr 247, poz. 1840).
6. De K.S., Isayev A.I., Khait K., *Rubber Recycling*, CRC Press, 2005.
7. Mouri M., Sato N., Okamoto H., Matsushita M., Honda H., Nakashima K., Takeushi K., Suzuki Y., Owaki M., *Int. Polymer Sci. Tech.* 2000, 27, T/17- T/22.
8. Mouri M., Sato N., Okamoto H., Matsushita M., Fukumori K., Honda H., Nakashima K., Takeuchi K., Otsuka S., Suzuki Y., Owaki M., *Proc. Int. Symp. Feedstock Recycl. Plast.*, 1999, 269.
9. Fukumori K., Matsushita M., *R&D Review of Toyota CRDL*, 2003, 1, 39.
10. Sutanto P., Laksmana F.L., Picchioni F., Janssen L.P.B.M., *Chem. Eng. Sci.* 2006, 61, 6442.
11. Adhikari B., De D., Maiti S., *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 909.
12. Masaki K., Ohkawara S.I., Hirano T., Seno M., Sato T., *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 3342.
13. Rajan V.V., Dierkes W.K., Joseph R., Noordermeer J.W.M., *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 811.
14. Dierkes W., *Elastomery* 1999, 3, 1, 18.
15. Pyskło L., Parasiewicz W., *Elastomery* 2004, 8, 2, 18.
16. Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J. „Poradnik: Recykling zużytych opon samochodowych”, *Piastów*, 2005.
17. Pat. USA 1963943 (1934).
18. Pat. USA 4104205 (1978).
19. Pat. USA 4459450 (1984).
20. Manuel H.J., Dierkes W., „Recycling of Rubber” *Rapra Technology Limited*, 1997.
21. Parasiewicz W., Adamski W., Kleps T., Stępkowski R., *Elastomery* 1998, 2, 5, 23.
22. Kleps T., Piaskiewicz M., Parasiewicz W., *J. Therm. Anal. Cal.* 2000, 60, 271.
23. Pat. USA 3008906 (1961).
24. Pat. USA 3116258 (1968).
25. Pat. USA 4148763 (1979).
26. Pat. USA 2806821 (1979).
27. Pat. USA 2449879 (1948).
28. Pat. USA 2423033 (1944).
29. Pat. PL 116793 (1982)
30. Czupryński M., *Elastomery* 2004, 8, 6, 20.
31. Pat. USA 2221490 (1940).
32. Pat. USA 2461192 (1949).
33. Pat. USA 2653348 (1953).
34. Pat. USA 2653349 (1953).
35. Isayev A.I., Yushanov S.P., Chen J., *J. Appl. Polymer Sci.* 1996, 59, 803.
36. Isayev A. I., Yushanov S.P., Chen J., *J. Appl. Polymer Sci.* 1996, 59, 815.
37. Pat. USA 5258413 (1993).
38. Pat. USA 5284625 (1994).
39. Pat. USA 6095440 (2000).
40. Pat. USA 6416705 (2002).
41. Pat. USA 7189762 (2007).
42. Meysami M., Zhu S., Tzoganakis C., *Materiały z 32nd Annual IPR Symposium, Waterloo (Kanada), 11 maja 2010 r.*
43. Parasiewicz W., Mężyński J., Niciński K., Ostaszevska U., *Elastomery* 2011, 15, 1, 16.
44. Pat. EP 0748837 (1996).
45. Jana G.K., Mahaling R.N., Rath T., Kozłowska A., Kozłowski M., Das C.K., *Polimery* 2007, 52, 131.
46. De D., Das A., De D., Dey B., Debnath S.C., Roy B.C., *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 917.
47. Nicholas P.P., *Rubber Chem. Tech.* 1982, 55, 1499.
48. Saville B., Watson A.A., *Rubber Chem. Tech.* 1967, 40, 100.
49. Kawabata N., Okuyama B., Yamashita S., *J. Appl. Polymer Sci.* 1977, 21, 2201.
50. Yamashita S., Kawabata N., Sagan S., Hayashi K., *J. Appl. Polymer Sci.* 1981, 26, 1417.
51. Pat. USA 6548560 (2003).
52. Pat. USA 5891926 (1999).
53. Pat. USA 6992116 (2006).
54. Pat. USA 5602186 (1997).
55. Pat. USA 5798394 (1998).
56. Rios R., Gontijo M., Ferraz V., Logo R., Araujo H., *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 603.
57. Pat. USA 7425584 (2008).
58. Zgłoszenie patentowe WO/2009/064215 (2009).
59. Thaicharoen P., Thamyongkit P., Poompradub S., *Korean J. Chem. Eng* 2010, 27, 1177.
60. Rooj S., Basak G.C., Maji P.K., Bhowmick A.K., *J. Polym. Environ.* 2011, 19, 382.
61. Jiang G., Zhao S., Luo J., Wang Y., Yu W., Zhang C., *J. Appl. Polymer Sci.* 2010, 116, 2768.
62. Fukumori K., Matsushita M., Okamoto H., Norio S., Suzuki Y., Takeuchi K., *JSAE Review* 2002, 23, 259.
63. Baryń W., Ślusarski L., *Elastomery* 1999, 3, 10.
64. Satapathy S., Nag A., Nando G.B., *Process Safety and Environmental Protection* 2010, 88, 131.
65. Zgłoszenie patentowe EP/P-390944 (2010).