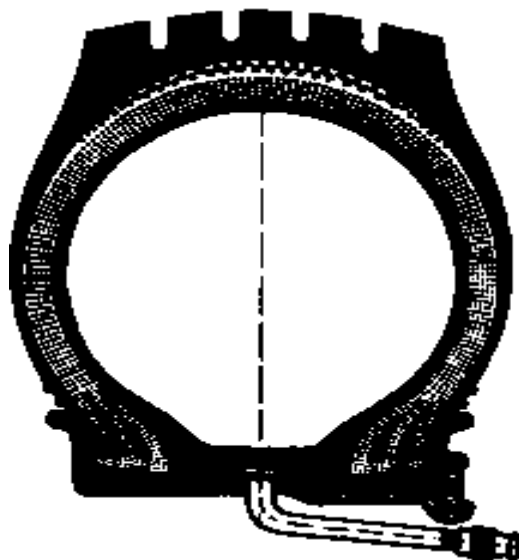




P
N
E
U
M
A
T
I
K
Y



P N E u m a T i k y



Projekt vypracovali studenti 3. ročníku oboru chemická technologie
Masarykovy střední školy chemické v Praze

Učitel : Mgr. Jana Dudrová

Praha 1997

Obsah

Obsah	2
Úvod	3
Poděkování	4
Technologická část	5
Historie a výrobní program firmy	5
Gumárenské směsi	5
Přípravna směsí	8
Vulkanizace	9
Laboratoře podniku	10
Výroba butadienstyrenového kaučuku	13
Ekologická část	16
Ekonomická část	19
Závěr	20
Použitá literatura	20
 Příloha	
Vulkanizační křivky	
Vzorky kaučuků	
Fotografická dokumentace	

Úvod

Na konci 20. století se lidé pohybují snad více na kolech než po vlastních nohou. A na každém kole je nezbytná součást vozidla - pneumatika. Počet automobilů a tedy i spotřeba pneumatik stále roste.

Každá člověkem vyráběná věc má svou historii. Je v ní uložena zkušenost a um minulých generací, jsou v ní uloženy materiály a energie pocházející z přírody. Mnoho věcí se však po kratším či delším užívání stává nepříjemným odpadem.

Souvislosti mezi výrobou, užitím a vznikem odpadu jsme si dokonale uvědomili, když jsme navštívili podnik, který pneumatiky vyrábí a o něco později velkou sběrnou opotřebovaných pneumatik. O námětu projektu bylo rozhodnuto. Zaměřili jsme se na chemickou stránku gumárenské výroby a na způsoby zpracování odpadu.

Spolupracovali jsme s těmito podniky a institucemi:

1. MITAS Praha - výroba pneumatik
2. KAUČUK Kralupy n. Vltavou - výroba butadienstyrenového kaučuku (SBR)
3. Český ekologický ústav Praha
4. KAC Uherský Brod - zpracování starých pneumatik
5. Firma Pastrňák Líbeznice - sběrna starých pneumatik

Výrobní podnik a sběrnou jsme navštívili všichni, úkoly dalšího shromažďování a zpracování informací jsme si rozdělili. Práce skupin se do jisté míry překrývala, protože jsme technologickou část projektu - výrobu a laboratorní zkoušky - chtěli poznat všichni na vlastní oči.

1. skupina - suroviny a příprava gumárenských směsí
2. skupina - výroba SBR (styrenbutadien rubber)
3. skupina - laboratorní zkoušky, ekonomické informace, historie podniku MITAS
4. skupina - ekologická část - zpracování starých pneumatik

Poděkování

V podniku MITAS jsme byli v průběhu tří měsíců několikrát. V tomto podniku se nám ochotně věnovali ing. Kamil Sosna a p. Pavel Kroupa, kteří jsou absolventy naší školy. Díky jim jsme se dověděli spoustu podrobností a zajímavostí, které bychom v učebnicích nenašli. V podniku KAUCUK jsme byli ve stejné výhodě, protože právě provoz výroby SBR řídí také absolvent naší školy ing. Jiří Chyba. Chtěli bychom všem třem na tomto místě za jejich ochotu poděkovat.

Dále děkujeme ing. R. Skalíkovi (KAC) a p. Pastrňákovi za poskytnutí veškerých informací o činnosti jejich firem. Oba uvítali, že se my, studenti, zajímáme o problémy životního prostředí.

TECHNOLOGICKÁ ČÁST



Historie a výrobní program firmy

Akciová společnost MITAS Praha byla založena v r. 1934 pod názvem PNEUMICHELIN a.s. 75 % akcií vlastnil francouzský koncern Michelin, 25 % akcií vlastnil stát. Vyráběly se zde pneumatiky a duše na osobní automobily, motocykly a jízdní kola.

Po 2. světové válce byla společnost přejmenována na MITAS Praha. Tento název vznikl spojením dvou významných značek Michelin a Veritas. Postupně docházelo ke změně výrobního programu, takže v současné době se zde vyrábějí diagonální a radiální pneumatiky pro nákladní automobily, zemědělské a stavební stroje a pneumatiky pro speciální použití. Největší vyráběná pneumatika má hmotnost 480 kg.

V r. 1985 vyhořela přípravná směs. Výroba pneumatik pokračovala, ale směsi se musely dovážet z jiných závodů. V r. 1993 byla dána do provozu nová přípravná směs, jedna z nejmodernějších ve střední a východní Evropě. Podnik má i vlastní vývojovou základnu.

Roční produkce je kolem 420 000 kusů pneumatik, z nichž cca 60 % se vyváží na vyspělé světové trhy. V podniku je zaveden systém jakosti dle ISO 9001.

Gumárenské směsi

Neexistuje jen jedna receptura pro přípravu směsi. Složení směsi záleží na účelu, ke kterému bude použita. Jiná směs se používá na běhoun, jiná na bočnice pneumatiky. Dověděli jsme se, že na některých v podniku vyráběných pneumatikách je použito až 15 různých směsí.

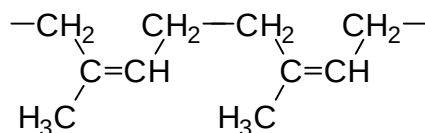
Složky gumárenských směsí

1. Kaučuky

Kaučuky jsou makromolekulární látky, které patří mezi elastomery. Elastomer se po deformaci vrací do původního stavu.

1.1. Přírodní kaučuk

Po chemické stránce je to polymer 2 - methyl -1,3 - butadienu čili izoprenu. Je to 1,4 cis polyizopren.



Přírodní kaučuk se získává ze stromů kaučukovníku, zejména druhu *Hevea brasiliensis*. Evropa se poprvé dověděla o zvláštní pružné hmotě od Kryštofa Kolumba po jeho cestě do Jižní Ameriky. Kaučukovníky rostou a přibližně od roku 1900 se i uměle pěstují na plantážích v tropických pásmech Jižní Ameriky, jihovýchodní Asie i Afriky.

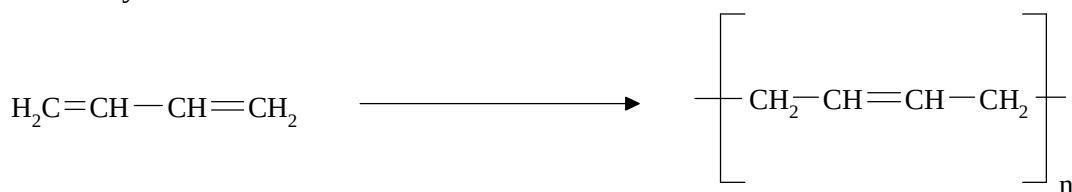
Po naříznutí kůry stromu vytéká bílá, mlékovitá kapalina zvaná latex, která obsahuje 30 - 40% koloidních částic kaučuku. Kaučuk se vysráží např. kyselinou mravenčí, vypere se vodou a suší se buď jen teplým vzduchem (bílá krepa) nebo dýmem (hnědá krepa, jinak též uzžený kaučuk). Z jediného stromu lze získat 5 - 25 kg kaučuku. Přírodní kaučuk kryl potřeby lidstva více než 100 let. Rozvoj automobilového průmyslu a s ním rostoucí potřeba kaučuku na výrobu pneumatik přiměl chemiky k hledání odpovídající náhrady. I když se dnes vyrábí desítky druhů různých syntetických kaučuků, přírodní kaučuk se používá stále, protože dodává směsím žádané vlastnosti. Navíc jeho cena je v současné době poměrně příznivá. V podniku se právě zpracovával kaučuk z Malajsie.

Přírodní kaučuk se před vlastní přípravou směsi zpracovává tzv. lámáním. Příliš dlouhé řetězce se při něm štěpí účinkem vzdušného kyslíku v místě dvojných vazeb. K lámání dochází při průchodu kaučuku hnětacím zařízením.

1.2 Syntetické kaučuky

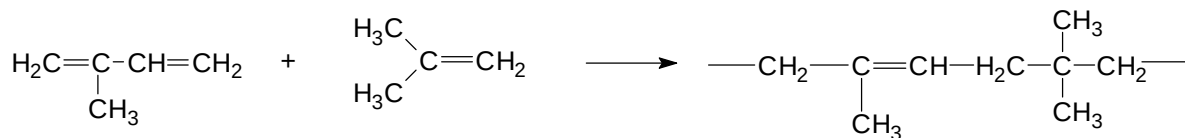
Uvádíme jen ty, se kterými jsme se v podniku setkali. V největší míře se používá butadienstyrenový kaučuk (SBR), který se vyrábí v ČR v podniku Kaučuk Kralupy. Tento podnik jsme navštívili, a proto výrobě SBR věnujeme samostatnou kapitolu.

Polybutadienový kaučuk - dováží se z Ruska.



Polyizoprenový kaučuk - vyrábí se dnes jen v Rusku. Strukturou a vlastnostmi se podobá přírodnímu kaučuku.

Izobuten-izoprenový kaučuk - částečně chlorovaný, v polymeru výrazně převládá izobuten, izoprenu jsou asi 3%, jeho přítomnost však umožňuje vulkanizaci. Používá se na vnitřní vrstvu bezdušových pneumatik, protože je plynotěsný.



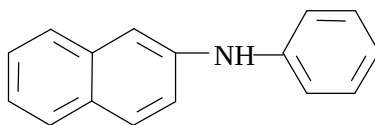
Pozn.: Vzorce nevyjadřují složení kopolymeru, ale jen část řetězce obsahující oba monomery.

2. Saze

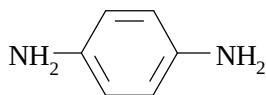
Saze se používají jako plnivo. Dodávají pryži pevnost a tvrdost, zvyšují odolnost proti opotřebení a zahřívání. Způsobují též tmavé zbarvení. Saze pro Mitas dodává podnik DEZA Valašské Meziříčí, který je vyrábí z černouhelného dehtu. Saze mají měrný povrch 120 - 150 m²/g. U pneumatik na osobní vozy se zkouší jako náhrada sazí modifikovaný SiO₂ a organické silany.

3. Antioxidanty

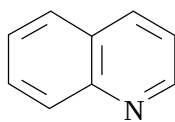
I po vulkanizaci zůstávají v zesíťovaném polymeru ještě dvojné vazby, které jsou napadány kyslíkem a ozonem. Obsah ozonu ve vzduchu sice není velký, ale ozon je mnohem agresivnější než kyslík. Vznikají nestabilní peroxidy nebo ozonidy, které se radikálově štěpí a tak dochází k narušení struktury - ke stárnutí pryže. Tento proces výrazně zpomalují látky zvané antioxidanty a antiozonanty (dovoz ze Slovenska nebo ze západní Evropy). Je to například 2-fenylnaftylamin



Od této látky se však upouští pro její karcinogenitu. Nyní se používají především para-fenylendiamin (N - substituovaný alkyly nebo aryly) a substituovaný chinolin.



para-fenylendiamin



chinolin

Nejvíce antioxidantů musí obsahovat směs používaná na bočnice pneumatiky.

4. Změkčovadla

Změkčovadla zvyšují plasticitu a usnadňují tak mechanické zpracování. Používají se různé minerální oleje. Mitas je odebírá z podniku PARAMO Pardubice.

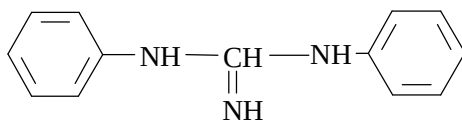
5. Vulkanizační činidla

V Mitasu se užívá výhradně prášková síra, která se dováží z Polska. Obsah síry ve výsledném výrobku se pohybuje mezi 1 - 3 %. Čím více síry, tím je pryž tvrdší. Zkouší se i jiná vulkanizační činidla - organické peroxidy a vulkanizační pryskyřice.

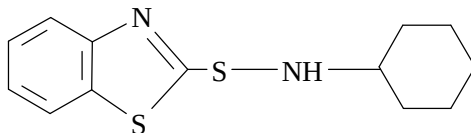
6. Urychlovače vulkanizace

Jsou to látky, které zkracují dobu vulkanizace z hodin na minuty, snižují vulkanizační teplotu a zpomalují stárnutí. Tyto látky obsahují v molekule dusík a síru. Jejich účinek je různě velký.

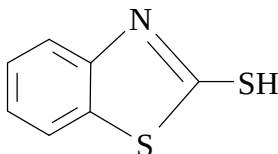
Tzv. pomalý urychlovač je difenylguanidin.



Rychlejšími urychlovači jsou N - sulfenamidy, např. N-cyklohexyl-2-benzothiazolsulfenamid



nebo thiazoly např. 2-merkaptobenzothiazol



Účinnost urychlovačů zvyšuje tzv. aktivátor, což je oxid zinečnatý (dovoz Polsko, Rakousko). Do směsi se přidává malé množství kyseliny stearové, která s ním vytváří stearan zinečnatý.

Vstupní suroviny zvláště ZnO se kontrolují na přítomnost těžkých kovů (Cu, Mn, Cr, Fe), které působí jako tzv. kaučukové jedy. Vytvářely by v kaučucích různé komplexní sloučeniny, které by narušovaly řetězce makromolekul.

Přibližné složení směsi je následující:

na 100 hmotnostních dílů kaučuku připadá 35 dílů sazí
2,5 dílů síry
0,75 dílu urychlovače
4 díly aktivátoru
1 díl kyseliny stearové
0,7 dílu antioxidantů
2 díly změkčovadla

Přípravná směs

Přípravná směs je nová moderní část podniku. V nejvyšším patře jsou zásobníky s různými druhy kaučuků, které přicházejí do podniku ve tvaru kvádrů o hmotnosti 30 - 33 kg, balených v polyethylenové folii. Obsluha je vozí na elektrických vozících k automatické váze. Podle receptury dané směsi naloží na váhu příslušný počet balíků syntetických kaučuků, přidá antioxidanty v polyethylenových sáčcích a upravený přírodní kaučuk (přírodní kaučuk je zastoupen asi 60 - 70% z hmotnosti všech kaučuků). Přírodní kaučuk je po úpravě lámáním ve formě pásů cca 80 cm širokých a 1,5 - 2 cm tlustých. Hmotnost vsázky se automaticky upraví na 220 kg odseknutím pásů přírodního kaučuku a suroviny se vsypou do mísiče (hnětače), který je umístěn v nižším patře. Do mísiče se dále dávkuje ze zásobníku zvláštním potrubím saze, přidává se kyselina stearová a minerální olej. Směs se v mísiči hněte asi 3 minuty, přičemž

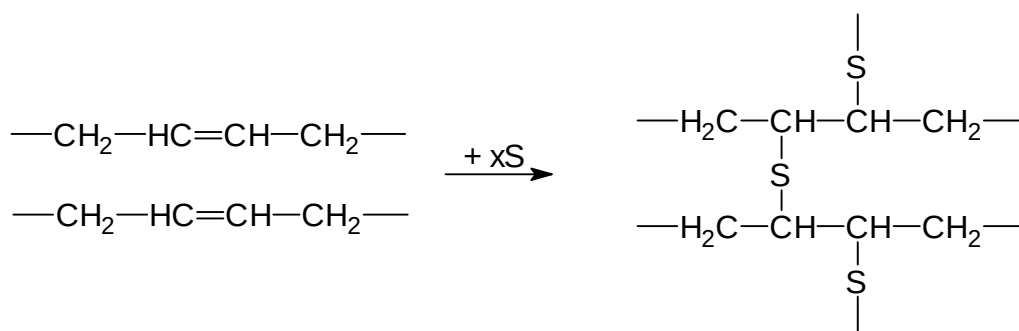
se zahřeje na 150 - 170°C. Teplota nesmí překročit 200°C, aby nedošlo ke vznícení směsi. Polyethylenová folie se při těchto teplotách roztaví a smísí s ostatními složkami. Na výstupu z prvního míšiče vychází směs ve formě černých pásů (rozměry uvedeny již u přírodního kaučuku). Tyto pásy jsou zavěšeny na rámech a sprchují se vodným roztokem draselného mýdla, aby se ochladily.

Před vstupem do dalšího míšiče se přidává prášková síra, urychlovače vulkanizace a oxid zinečnatý. Tyto příměsi se dávkuje nebalené, protože polyethylenová folie by se při teplotě 120°C neroztavila. Teplota při druhém mísení nesmí být vyšší, aby nebyla nastartována vulkanizace. Zhomogenizovaná hotová směs pak přichází do velké výrobní haly zvané konfekce, kde se nanáší na polyamidovou tkaninu. V této hale se z různých směsí vytvářejí pneumatiky žádaného typu. V podniku se vyrábí jen malá část pneumatik s ocelovým kordem. Ten je potřebný pro pneumatiky namáhané při vysokých rychlostech, tedy hlavně pro osobní vozy nebo autobusy. V patce pneumatiky musí být ocelové lano, které ji vyztužuje. Všimli jsme si, že dráty z nichž se lano splétá, vypadají jako ze zlata. Jsou to ocelové dráty pokryté vrstvičkou mosazi. Mosaz totiž mnohem lépe přilne k pryži než samotná ocel.

Vulkanizace

Podstata vulkanizace

Vulkanizace je fyzikálně chemický proces, při němž působením vulkanizačního činidla nebo energie dochází k strukturním změnám elastomeru. Elastomer (kaučuk) s lineární strukturou makromolekul se mění v pryž s prostorovou strukturou makromolekul. Během vulkanizace se mezi lineárními řetězci tvoří příčné vazby neboli můstky, které způsobí zesíťování struktury látky.



Podle použitého vulkanizačního činidla mohou být příčné vazby tvořeny jednoduchou chemickou vazbou (např. vazbou mezi atomy uhlíku jednotlivých řetězců nebo jedním ale i více atomy síry) nebo dokonce objemnými řetězci fenolformaldehydové pryskyřice.

Vlastnosti vulkanizátu jsou závislé na koncentraci příčných vazeb, na pravidelnosti jejich rozložení a na jejich stabilitě. Stabilita příčných vazeb klesá podle jejich chemické povahy v tomto pořadí:



Výhody vulkanizace

Hlavním důvodem, proč se kaučuk vulkanizuje je, že se podstatně vylepší jeho mechanické i fyzikálně chemické vlastnosti. Z mechanických vlastností se zvýší pevnost v tahu, strukturní

pevnost (odolnost proti dalšímu trhání), odolnost v oděru i pružnost, ale zároveň se sníží tažnost. Na rozdíl od nevulkanizovaného kaučuku, který je rozpustný v některých organických rozpouštědlech, vulkanizovaný kaučuk v nich jen bobtná. Vulkanizovaný kaučuk je také méně citlivý ke změnám teploty a zachovává si ohebnost i tuhost ve značném teplotním rozsahu.

Provedení vulkanizace

Vulkanizace je poslední fází technologického postupu při výrobě pryže.

V podniku Mitas a.s. se provádí vulkanizace kaučukových polotovarů tímto způsobem: kaučukový polotovar se vloží do vulkanizačního lisu, kde působením horké tlakové páry o teplotě v rozmezí 140 - 180° C se polotovar vytvaruje podle formy a zároveň působením vulkanizačního činidla kaučuk zvulkanizuje. To znamená, že tváření výrobku a vulkanizace jsou spojeny v jednu operaci. Aby se výrobek na formu nepřilepil, vystřikuje se forma emulzemi separačních činidel.

Laboratoře podniku

Laboratoře pro měření fyzikálních a mechanických vlastností

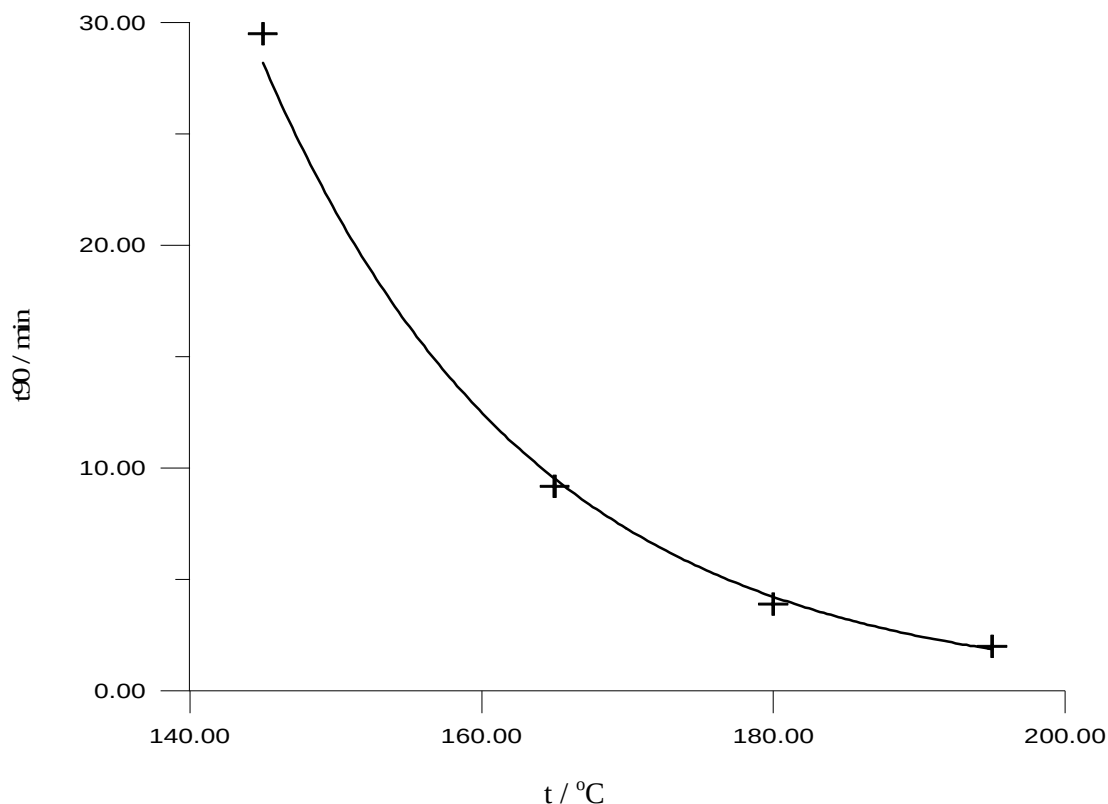
Pokud byla gumárenská směs připravena podle předpisu a dobře zhomogenizována, musí vzorky vykazovat určité parametry. Vzorky se odebírají automaticky na provozu a dopravují se do laboratoře potrubní poštou. Zkouší se zde hustota, viskozita, pevnost v tahu, tvrdost a další vlastnosti. Viděli jsme provedení všech zkoušek a seznámili jsme se s jejich principy. Pak jsme měli možnost pracovat na přístroji, na němž se zjišťuje doba potřebná k vulkanizaci. Do přístroje se vloží vzorek na kovový podstavec, který vykonává rotační pohyb, jehož směr se mění s nastavenou frekvencí. Vzorek se uzavře do kovového lisu a vyhřeje se na zvolenou teplotu. Pryž se zahřátím stane plastická. Odpor, který klade pryž rotačnímu pohybu se zaznamenává v závislosti na čase jako tzv. vulkanizační křivka. Měří se vlastně krouticí moment v N.m , potřebný k protáčení kovového podstavce ve zkoušeném materiálu.

Nastartování vulkanizace se projeví na křivce vzrůstem odporu. Měření je řízeno programem, který určí $t_{\max}$ tj. dobu, za kterou se vytvoří maximum sulfidových vazeb (maximální zesítní). Zároveň se vytisknou další parametry. Např. parametr t_{90} znamená dobu, za kterou je zesíťováno z 90%. Tento parametr se pokládá za charakteristickou hodnotu pryže. Jeho závislost na teplotě jsme zpracovali graficky.

Tabulka hodnot odečtených z vulkanizačních křivek 1 až 4 (vzorky téže směsi)

t / °C	145	165	180	195
t_{90} / min	29,5	9,18	3,91	2,00

Závislost parametru t_{90} na teplotě



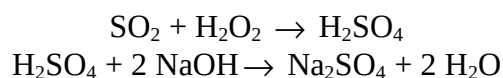
Pro vulkanizaci výrobků se nikdy nevolí doba $t_{\max}$, ale doba kratší. Vyhřátý výrobek má jistou tepelnou setrvačnost, takže vulkanizace pokračuje i po skončení dodávky tepla. Pro pneumatiky velkých rozměrů se obvykle volí doba t_{30} . Pro výrobky, kde je vrstva pryže tenká to může být i t_{90} . Kdyby totiž skutečná doba vulkanizace překročila $t_{\max}$, začne dříve nebo později docházet k degradaci prostorové sítě - k zániku sulfidových vazeb. Tato situace je velmi dobře patrná z průběhu vulkanizační křivky č. 5 (vzorek už byl z jiné směsi) při 195°C, kde rychle dochází k poklesu odporu.

Vulkanizační křivka č.6 vystihuje průběh vulkanizace při použití pomalého urychlovače a křivka č. 7 při použití rychlejšího urychlovače při téže teplotě. Rozdíl Δt_{90} činí 0,58 min, tedy doba t_{90} je v druhém případě o 28 % kratší.

Laboratoř analytické chemie

Stanovení síry v pryži (Metoda podle Grote - Krekelera)

Princip: Vzorek pryže se kvantitativně spálí, vzniklý oxid siřičitý se oxiduje peroxidem vodíku na kyselinu sírovou. Kyselina sírová se stanoví alkalimetrycky.



Z rovnic je patrné, že 1 mol NaOH odpovídá 0,5 molu SO_2 , tedy i 0,5 molu S.

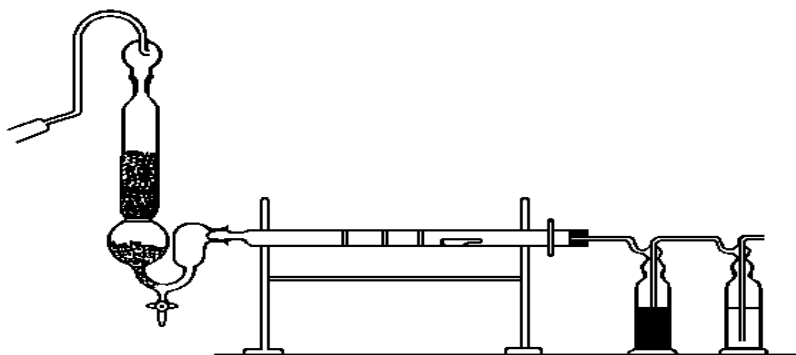
Chemikálie: H_2O_2 10% vodný roztok

cca $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH, přesná koncentrace se stanoví na kyselinu šťavelovou methyloranž nebo methylčerveně

Pracovní postup:

Na porcelánovou lodičku se naváží 0,2 - 0,5 g vzorku přesně. Lodička se zasune do křemenné spalovací trubice předem rozžhavené do červeného žáru. Trubice je připojena zábrusem k předloze, do níž se odměří cca 50 cm^3 10% H_2O_2 . Druhý konec trubice se spojí se dvěma promývačkami. V první z nich je 10% roztok KOH (pro absorpci kyselých plynů ze vzduchu), ve druhé skelná vata. Pak se zapojí vývěva, kterou se nasává do aparatury vzduch. Teplo se dodává elektrickou píčkou, která se posouvá podél trubice směrem k lodičce tak, aby se všechn vzorek spálil. Po spálení se pírka vypne, odpojí se vývěva a obsah předlohy se kvantitativně převede do titrační baňky vypláchnutím destilovanou vodou.

hmotnost našeho vzorku	$m = 0,2025 \text{ g}$
koncentrace odměrného roztoku NaOH	$c = 0,1012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
spotřeba odměrného roztoku	$V = 1,30 \text{ cm}^3 = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$
molární hmotnost síry	$M(\text{S}) = 32,064 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
látkové množství síry	$n(\text{S})$
hmotnostní zlomek síry	$w(\text{S})$



Aparatura pro stanovení síry

Výpočet obsahu síry ve vzorku:

$$n_{\text{S}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{2} = \frac{c \cdot V}{2}$$

$$m_{\text{S}} = n_{\text{S}} \cdot M_{\text{S}} = \frac{c \cdot V \cdot M_{\text{S}}}{2}$$

$$w_{\text{S}} = \frac{m_{\text{S}}}{m} = \frac{c \cdot V \cdot M_{\text{S}}}{2 \cdot m}$$

$$w_{\text{S}} = \frac{0,1012 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 32,064 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 0,2025 \text{ g}}$$

Dosazení:

$$w_{\text{S}} = 1,04 \%$$

Náš vzorek pryže obsahoval 1,04% hmotnostních síry.

Výroba butadienstyrenového kaučuku (dále SBR)

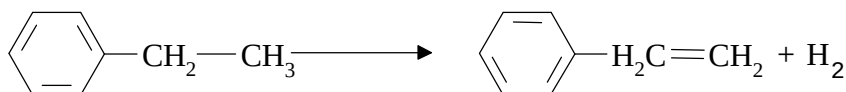
V jednom mrazivém dni jsme navštívili podnik Kaučuk Kralupy nad Vltavou (asi 30 km od Prahy). V podniku se vyrábějí oba monomery pro následnou výrobu SBR, polystyren, akrylonitrilbutadienstyren, methyltercbutylether, který odebírá sousední rafinerie ropy, a další výrobky.

My jsme se podrobně seznámili s provozem výroby SBR. Podnik produkuje šest druhů SBR, které se liší stupněm polymerace, obsahem oleje, druhem použitého emulgačního činidla nebo antioxidantu. Nejvíce se vyrábí typ SBR 1500, který je dobře zpracovatelný v gumárenském průmyslu.

Suroviny

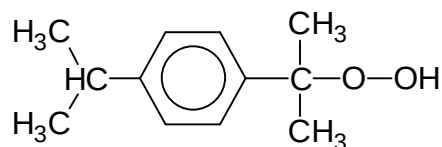
1,4 - butadien je za normálních podmínek bezbarvý plyn, málo rozpustný ve vodě (bod varu je $-4,4^{\circ}\text{C}$). Získává se extrakční destilací z uhlovodíkové C_4 frakce, která obsahuje kromě butadienu ještě buteny a malá množství uhlovodíků C_3 a C_5 .

Styren (vinylbenzen) je jedovatá bezbarvá kapalina charakteristického zápachu (bod varu $145,2^{\circ}\text{C}$). Vyrábí se katalytickou dehydrogenací ethylbenzenu přímo v podniku. Ethylbenzen se dováží z podniku Chemopetrol Litvínov.



Iniciátory

Pro radikálové polymerace se používají anorganické nebo organické peroxidy, v Kaučuku konkrétně diizopropylbenzenhydroperoxid. Rozpad peroxidu se aktivuje sloučeninami Fe^{2+} .



Emulgátory

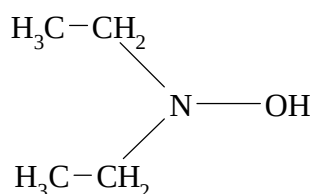
Emulgátory jsou látky, které umožňují tvorbu stabilní emulze. V podniku se používá především zmýdelněná kalafuna, někdy palmitan či stearan draselný ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$).

Regulátory růstu řetězce

Používají se thioly R-SH vyšší molární hmotnosti.

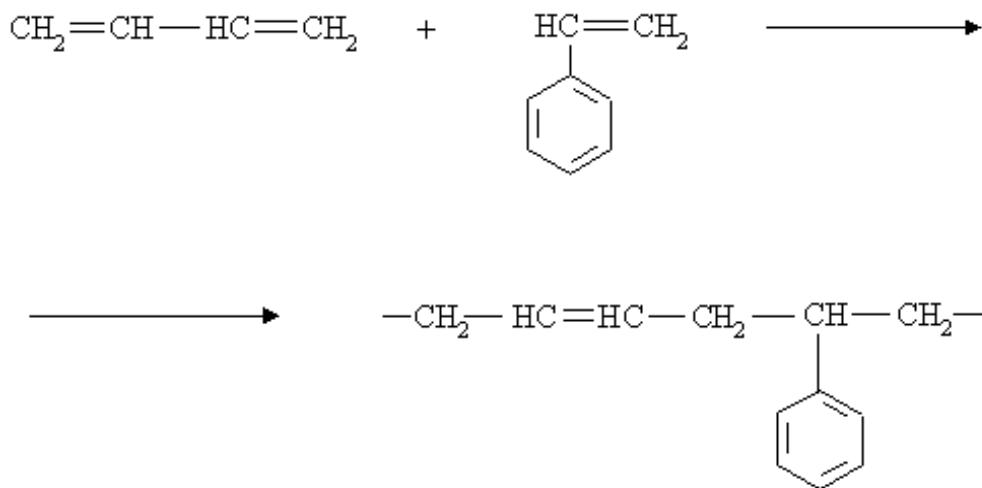
Zastavovač růstu řetězce (shortstopper)

Jeho úkolem je vázat volné radikály a tím zastavit další růst řetězce. Používá se N,N-diethylhydroxylamin.



Vlastní výroba

Jedná se o emulzní kopolymeraci. Poměr butadienu ke styrenu je 76% : 24% hmotnostním.



Polymerace se provádí za studena (5 - 10°C) kontinuálně v kaskádově uspořádaných reaktorech. V každém z nich se dosahuje 6 - 10% konverze. Polymerace se přerušuje při konverzi 60 - 70%. Větší konverze není žádoucí, protože pak mají řetězce nepravidelnou strukturu a jsou příliš rozvětvené. Reakce je exotermní, chlazení se provádí solankou. Do prvního reaktoru se přivádějí oba monomery, vodný roztok emulgátoru a přidává se iniciátor.

Ve výrobní hale jsme si všimli, že v blízkosti jednotlivých reaktorů je varovná značka pro radioaktivní zářič. Dověděli jsme se, že se pomocí absorpce radioaktivního záření zjišťuje hustota reakční směsi a podle ní se určuje stupeň konverze. Dříve se každé dvě hodiny musely odebírat vzorky a hustota se určovala v laboratoři. Z posledního reaktoru odchází latex, který obsahuje ještě nezreagované monomery. Proto se vede na demonomerizaci, která je dvoustupňová. V prvním stupni se latex zahřeje parou na 40°C, čímž se odstraní butadien. V druhém stupni, kde je snížený tlak, se při teplotě 75°C odstraní styren. Oba monomery se vracejí do výroby. Demonomerizovaný latex se vede do zásobníku, kde se mícháním homogenizuje tak, aby výsledný výrobek měl standardní kvalitu. Pak následuje koagulace latexu působením solanky (roztok CaCl_2) a H_2SO_4 při pH 2,5 - 3. Použitím pomocných koagulačních činidel na bázi polymerních aminů bylo možno podstatně snížit koncentraci solanky. Kaučuk se stabilizuje přidávkem antioxidantů (uvedeny již u gumárenských směsí). SBR je mnohem odolnější vůči oxidaci než přírodní kaučuk. Pak se vzniklá kaučuková drť propere horkou vodou, vyždímá mezi válci a suší se v horkovzdušné sušárně. Vysušený produkt se lisuje do balíků o hmotnosti 33 kg a balí se do polyethylenové folie. Část produkce odebírají domácí gumárenské podniky, zbytek se vyváží do mnoha zemí světa.

Ekologie provozu polymerace

Zajímali jsme se o to, co se udělalo v provozu polymerace pro zlepšení životního prostředí. Byla to tato opatření:

1. Snížení solnosti odpadních vod
2. Zavedení takového systému antioxidantů, které nejsou karcinogenní a nevytvářejí následně nitrosoaminy
3. Velmi podstatné snížení emisí styrenu

I po demonomerizaci zůstává v kaučukové drti určité množství styrenu. Tento styren se pak dostával do vzduchu v sušárně a ročně tak unikalo do okolí asi 900 tun styrenu. Nyní se vzduch po výstupu ze sušárny mísí se zemním plynem a vede se na katalytické spalování.

Přesvědčili jsme se, že chemický průmysl nemusí škodit svému okolí. Každé opatření pro zlepšení životního prostředí znamená ovšem i vyšší náklady. Ale copak nám čistší vzduch a voda nestojí za to?

Ekologická část

Ve světě vzniká asi 1 miliarda starých pneumatik ročně. Přehled o možnostech využití starých pneumatik jsme získali v Českém ekologickém ústavu v Praze 4. Tam jsme si udělali počítačovou rešerši z odborných časopisů. Z prostudované literatury jsme zjistili, že je možno recyklovat materiál nebo v něm ukrytou energii. Možnosti jsme roztřídili takto:

- protektorování
- výroba regenerátu
- využití jako palivo
- chemické zpracování
- mechanické a fyzikální zpracování

1. Protektorování

Protektorování by byla z hlediska ekologie ideální cesta recyklace, pokud by nedocházelo ke stárnutí pneumatik. I nepoužitá pneumatika se díky samovolným degradačním procesům stává po 6 - 7 letech nepoužitelnou z hlediska bezpečnosti. V současné době se protektují především pneumatiky nákladních automobilů, které jsou denně v provozu a jsou opotřeбенé v poměrně krátké době. V nich ještě neproběhly procesy stárnutí ve větší míře. Na životnost má samozřejmě vliv údržba pneumatik, technický stav vozidla a způsob jízdy.

2. Výroba regenerátu

Brzy po objevení vulkanizace se projevila snaha o regeneraci staré pryže. Postupně byla vyvinuta řada postupů zpracovávajících starou pryž na regenerát.

Výrazy regenerace a regenerát nejsou zcela správné, protože žádným způsobem se nezíská zpět kaučuk. Historicky nejstarší je čistě mechanický způsob rozemílání až na jemný prach, který se přidával do nových směsí. V malé míře se tento způsob užívá dosud - je to jediný způsob pro využití tvrdé pryže. Další způsoby regenerace pak byly doplňovány zpracováním tepelným a chemickým (působení vodní páry, alkálií, roztoků solí, organických rozpouštědel, olejů). Oleje se přidávají vždy jako změkčovadlo. Regenerace se provádí v autoklávu.

Při regeneraci dochází k trhání sítě, zkracování řetězců a vzniku nových dvojných vazeb, což umožňuje novou vulkanizaci. Pro vznik kvalitního regenerátu musí být pryž zbavena textilu.

V současné době se v průmyslu zpracovávajícím kaučuk přidává asi 10% regenerátu počítáno na nový kaučuk.

3. Využití jako palivo

Výhřevnost pryžového odpadu z pneumatik je poměrně vysoká (cca 30 MJ.kg⁻¹). V některých zemích už jsou elektrárny a teplárny využívající tento odpad jako palivo (např. ve Velké Británii nebo v Německu). Nejčastěji se odpad využívá jako přídatné palivo v cementářských pecích. V ČR je to např. cementárna v Mokré u Brna a Čížkovice. Obsah síry

(1 - 2%) není na závadu, neboť vzniklý SO_2 se váže na alkalické složky cementu. Výhřevnost odpadu je sice velká, ale nesmíme zapomenout, že při výrobě pneumatik se mnoho energie spotřebovalo. Energetické využití není tedy ideální řešení. Navíc se vlastně nenávratně zničí chemická surovina.

4. Chemické zpracování

V literatuře jsme našli tyto možnosti využití:

- Pyrolýzou lze získat směs uhlovodíků a využitelné saze. Některé procesy používají pyrolýzu s hydrogenací. Vzniká směs nasycených uhlovodíků, síra se převede na H_2S .
- Japonští vědci vyvinuli novou metodu, při které na pneumatiky působí při teplotě 400°C a tlaku 4 MPa 40% roztok NaOH. Za těchto podmínek se pneumatiky rozpustí během 15 minut na olejovitou směs uhlovodíků s dlouhými řetězci.
- V USA se zkoumá nová metoda využití pryžového odpadu. Jedná se o biotechnologii. Materiál ze starých pneumatik se smíchá s mikroorganismy druhu *Sulfobolus* při nízkém pH a při teplotě asi 70°C . Mikroorganismy naruší vazby C - S a připraví tak materiál k novému použití. Cílem výzkumu je využít takto asi 20% starých pneumatik.

5. Mechanické a fyzikální zpracování

Tento způsob jsme si nechali na konec, protože jsme se kontaktovali s firmou, která pneumatiky vykupuje a přepracovává. Je to firma KAC v Uherském Brodě. Vzhledem k velké vzdálenosti od Prahy (cca 500 km) byl kontakt jen písemný. Na naši žádost nám ředitel firmy obratem zaslal podrobný popis technologie a záměrů firmy. V průvodním dopise poděkoval škole, že studenty vede k zájmu o problematiku odpadů.

Při jakékoli recyklaci většiny odpadu je největším problémem to, že se skládá z mnoha komponent. Firma, která nakoupí staré pneumatiky, musí tyto komponenty rozdělit. Jedná se o pryž, textil a ocel. Celá pneumatika se dá separovat dvěma metodami.

5.1 Metoda kryogenní

Pneumatika se ochladí kapalným dusíkem na -80°C . Při této teplotě se stane natolik křehkou, že ji lze poměrně snadno rozsekat sekacím strojem. Výsledný produkt (granulát) má vysokou výrobní cenu a navíc se i podstatně změní původní vlastnosti pryže. Na 1 kg pneumatik je spotřeba dusíku 0,6 kg.

5.2 Metoda vícenásobného mletí za normální teploty (tu používá firma KAC)

Pneumatiky se nejprve rozsekají na kousky cca 60 x 60 mm. Při zpracování velkých pneumatik z nákladních aut se provádí podélné půlení a vytrhávání ocelových lan z patek, aby nedošlo k rychlému opotřebení sekacího stroje. Ocelová lana spolu s další vytěženou ocelí z ostatních pneumatik se předávají ke zpracování v hutích.

Za sekacími stroji následují vlastní recyklační linky, které se skládají z mlýnů a separátorů. Linky plní dvě funkce - postupné drcení na granulát jemnějších frakcí
- separace oceli a textilu.

Výstupními produkty jsou balený granulát různé velikosti zrna, ocel a textil.

Velmi čistý granulát se používá k výrobě regenerátu (podnik EKO BARUM Otrokovice). Tato aplikace je výhodná, neboť se tak šetří cenné suroviny v gumárenském průmyslu.

Další způsob využití spočívá ve spojení granulátu s různými pojivy (kaučuk, polyuretany, atd.). Výsledné výrobky se používají např. na sportovní povrchy, povrchy dětských hřišť, koberce, tepelně izolační rohože, obklady stěn tlumících zvuk, tlumící členy na pražce kolejových vozidel, silniční patníky apod. Tuto výrobu nemá podnik zavedenou, ale do budoucna s ní počítá. My jsme viděli ukázky některých výrobků v Mitasu (tam se ale nevyrábějí) a moc se nám líbily. Firma KAC má i další záměry, např. zpracování odpadního textilu.

Další možnost využití granulátu je výroba živičných směsí na povrchy vozovek. Se silnicemi s takovými povrchy jsou výborné zkušenosti např. ve Švédsku a v Rakousku (zkušební úsek Vídeň - Linec).

Nejvíce nás však zaujal výrobek nazvaný PETRO-EX, který firma dodává a který je patentově chráněn. Je to velmi jemná frakce granulátu. Pod mikroskopem jsou vidět jemná vlákna, která mají schopnost obemknout mikroskopické kapičky oleje, ropy, benzinu a jiných málo polárních látek. PETRO-EX si tedy dokáže poradit s únikem takových látek při ekologických haváriích ve vodě i na suchu. PETRO-EX nepráší a má vysokou sorpční schopnost. 10 kg PETRO-EXu je schopno absorbovat 38 l benzinu, 34 l nafty či 30 l motorového oleje. Pro srovnání: dosavadní materiály v 10 kg absorbují pouze 8 l oleje. PETRO-EX absorbuje okamžitě, není toxický, na vodě plave a po aplikaci není povrch kluzký. Může se použít i preventivně v čistírnách odpadních vod a průmyslových podnicích do filtračních rohoží. Po aplikaci se spaluje ve vysokoteplotních pecích.

Na závěr bychom chtěli uvést, proč jsme nezvolili podnik v blízkosti Prahy. Takovýto podnik sice existuje, ale recyklační linky stojí, protože firma ekonomicky nevydržela. Podnikání v tomto směru je u nás velmi rizikové a tak máme obavu, abychom se opět nesetkávali se starými pneumatikami pohozenými v lese.

Ekonomická část

Víme, že výrobní proces a ekonomika se vzájemně ovlivňují. Proto jsme se snažili získat i údaje o hospodaření podniků. Zajímaly nás ceny surovin a výrobků, celková produkce, export výrobků a import surovin.

Podnik Mitas

Zjistili jsme, že v podniku Mitas se v roce 1996 vyrobilo 380 000 pneumatik všech druhů. Pro rok 1997 podnik plánuje dodat na světový a tuzemský trh 440 000 kusů pneumatik. Veškerá produkce pro tento rok je již vyprodána. Podnik vyváží 65 - 75% produkce na zahraniční trhy, zejména do Itálie, Španělska, Německa a Francie.

Aby podnik mohl obstát na zahraničních trzích, musí stále snižovat náklady. Zatímco v zemích EU se míra inflace pohybuje kolem 3% ročně, v ČR je to asi 10%. Podnik tedy nemůže růst svých nákladů promítnout jen do růstu cen výrobků. Musí zvyšovat produktivitu práce a realizovat moderní technologie. Pochopili jsme, proč je důležité zkoumat ve vývojové laboratoři zkrácení doby vulkanizace třeba jen o 1 - 2 minuty. Znamená to vyrobit za den více. V současné době je podnik ještě zatížen splácením úvěru, který si musel vzít na vybudování nové přípravné směsi.

Mitas spotřebuje denně na vlastní výrobu přibližně:

25 tun přírodního kaučuku	cca 1 000 000 Kč
20 tun syntetických kaučuků	cca 1 000 000 Kč

Přírodní kaučuk se dováží z jihovýchodní Asie, především z Malajsie, Vietnamu, Thajska a Kambodže. Cena přírodního kaučuku je určována denně na komoditní burze v Londýně. Pohybuje se kolem 40 000 Kč za tunu. Z uvedených hodnot vyplývá, že syntetický kaučuk je dražší, i když se nedováží ze vzdálených zemí. (Největší podíl ze syntetických kaučuků představuje SBR a ten je tuzemské výroby). Má totiž mnohem vyšší výrobní náklady - získává se složitými postupy ze základní suroviny - ropy. Přírodní kaučuk „vyrábí“ příroda. Do cen výrobků se promítají i náklady na další nutné suroviny, ceny energií, mzdové náklady, režijní náklady atd. Největší tzv. obří pneumatiky, které podnik vyrábí, se prodávají za cenu kolem 45 000 Kč.

Sběr opotřebovaných pneumatik - firma Pastrňák

Za převzetí opotřebovaných pneumatik k recyklaci firma účtuje tyto ceny (za jeden kus):

osobní automobily	15 Kč
nákladní automobily	65 Kč
traktory	165 Kč
zemní stroje	až 1 000 Kč

Většinu pneumatik odebírají dvě cementárny, kterým firma platí za jeden kus tyto ceny:

osobní automobily	10 Kč
nákladní automobily	20 Kč
ostatní	25 Kč

Rozdíl mezi těmito cenami je ziskem firmy.

Závěr

Během práce na projektu jsme shromáždili mnoho informací a spoustu odborné literatury - učebnice, odborné knihy, časopisy, firemní prospekty. Učili jsme se vybírat podstatné informace, učili jsme se navazování kontaktů s lidmi z podniků a v neposlední řadě i vzájemné spolupráci mezi sebou. Učili jsme se také tvorbě odborného textu. Grafickou úpravu jsme vytvořili zcela samostatně na počítačích doma nebo ve škole.

Zprávu o našem pátrání po osudech pneumatiky jsme psali především na základě našeho pozorování a poznámek přímo z provozů. Netušili jsme, že se toho dovíme tolik o tak obyčejné věci jako je pneumatika. Na druhé straně jsme zjistili, že toho víme z celé problematiky ještě nesmírně málo. Objevovali jsme nečekané souvislosti a nové poznatky. Tento způsob učení a poznávání byl velice zajímavý.

Na podzim tohoto roku chceme náš projekt prezentovat na studentské odborné konferenci naší školy. V současné době několik studentů z jiných tříd pracuje na odborných tématech z oboru chemie a ochrany životního prostředí. Na konferenci budou pozváni zástupci podniků, zástupci školského úřadu, naši spolužáci a také naši rodiče. Tím se budeme učit popularizaci chemie a vystupování před širší veřejností.

Většina z nás se pravděpodobně rozhodne pro další studium chemie na vysoké škole a možná, že se budeme věnovat právě chemii polymerů. Inspirací pro nás je i to, že jsme viděli dobré uplatnění absolventů naší školy v praxi.

Naši činnost během práce na projektu koordinovala naše učitelka chemie Jana Dudrová.

Projektu se zúčastnili tito studenti :	Jaroslav Bauer	Jakub Pilař
	Tomáš Kočí	Tomáš Svoboda
	Tomáš Minařík	Pavel Tužina
	Radek Pernica	Vojtěch Vojík

Literatura:

Marcín J.: Pneumatiky - výroba, použité, údržba, SNTL Praha 1976
Chromá B. , Černý F: Materiály pro obor gumař, SNTL Praha 1981
Černý F.: Chemická technologie polymerů, SNTL Praha 1982
Klimánek J, Sáhová V: Technologie pro obor gumař, SNTL Praha 1983
Kalný K, Janda V: Technologie pro 4. ročník SPŠCh, SNTL Praha 1982
Výrobní program pneumatik, MITAS a.s. 1996
Počítačová rešerše z databáze Českého ekologického ústavu za rok 1995 - 96
Firemní prospekty