

Maciej Chorowski
Jarosław Poliński

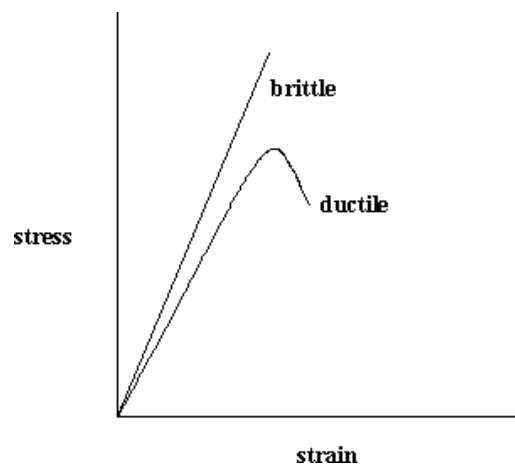
Technologie Kriogeniczne

Technologie kriogeniczne w recyklingu

Odzyskiwanie surowców wtórnych z odpadów (tzw. recykling) staje się coraz ważniejszym problemem, a równocześnie zadaniem współczesnej cywilizacji. Wymuszone to jest bardzo szybkim ubożeniem surowców naturalnych naszej planety oraz degradacyjnym charakterem składowania dużej ilości odpadów. Już od kilkudziesięciu lat obserwuje się szybki rozwój różnych technologii recyklingu. Obecnie odzyskiwanie takich surowców jak papier, metal, szkło czy też produkty ropopochodne (plastik, guma) nie przysparza dużych problemów. W przypadku recyklingu istotna jest wstępna segregacja odpadów w zależności od rodzaju surowca wykorzystanego do wykonania danego produktu. W przypadku selekcji takich odpadów jak puszki, opakowania plastikowe i szklane oraz wyroby papierowe nie napotyka się większych problemów. Przeciwnie jest w wypadku produktów wykonanych z kilku rodzajów surowców. Przykładem takiego produktu może być kabel prądowy wykonany z miedzi i izolowany tworzywem sztucznym, czy też opona samochodowa produkowana w postaci odpowiednio ukształtowanej gumy zbrojonej metalowym drutem. Okazuje się, że w wypadku tego typu odpadów, do segregacji oraz rozdrabnianie poszczególnych składników wyrobu pomocna staje się technologia oparta na temperaturach kriogenicznych. Podstawą stosowania technologii kriogenicznych do segregacji i rozdrabniania różnych materiałów jest zmiana własności fizycznych ciał stałych spowodowana obniżaniem temperatury, w szczególności przejście ze stanu plastycznego w stan w stan kruchy.

1. Wpływ temperatury na własności plastyczne ciał stałych.

Jeżeli jakiegokolwiek ciało stałe poddane jest sile rozciągającej, to do pewnej wartości siły zachodzi jego wydłużenie, które w całości cofa się po zaniku siły. Takie zachowanie jest typowe dla wszystkich ciał, gdyż wszystkie ciała stałe są do pewnego stopnia elastyczne. Dalsze zwiększanie naprężeń może spowodować reakcję dwojakiego typu. W przypadku ciał kruchych w miarę zwiększania naprężeń następuje ich pęknięcie bez dalszej deformacji, natomiast w przypadku ciał plastycznych (ciągliwych) może wystąpić trwałe odkształcenie, które pozostaje po cofnięciu obciążenia. Związek pomiędzy naprężeniami (stress) i odkształceniem (strain) ciał kruchych (brittle) i plastycznych (ductile) przedstawia w uogólniony sposób rysunek 1.



Rysunek 1. Uogólniony związek pomiędzy naprężeniami a odkształceniami w ciałach kruchych i plastycznych.

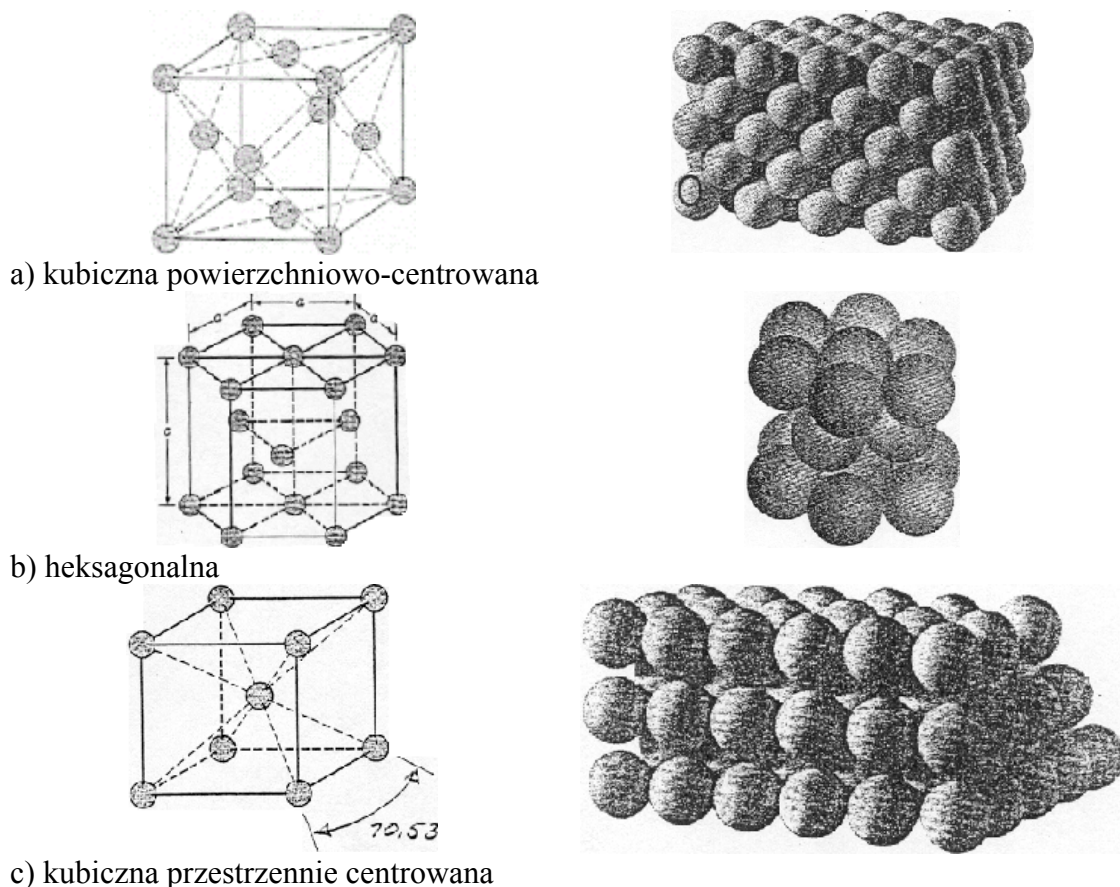
1.1. Podział ciał stałych.

Teoria elastyczności traktuje ciała stałe jako ciągłe ośrodki. W rzeczywistości wszystkie ciała stałe składają się z atomów pozostających w większym lub mniejszym uporządkowaniu. Ogólnie wszystkie ciała stałe można podzielić na trzy grupy: szkła, plastiki (zbudowane z polimerów) i metale.

Szkła. Podstawową cechą szkieł jest brak jakiegokolwiek przestrzennego uporządkowania tworzących je atomów, nawet przy zachowaniu porządku stechiometrycznego. Podobny brak porządku występuje również w cieczech i stąd szkła mogą być w pierwszym przybliżeniu traktowane jako ciecze o bardzo (nieskończenie) dużej lepkości.

Plastiki. Polimery, z których składają się plastiki zawierają kilka do kilkudziesięciu tysięcy molekuł (monomerów) ułożonych liniowo i tworzących poskręcane łańcuchy. Siły wiążące monomery w łańcuchy są słabymi siłami Van der Waalsa. Możliwe są również skośne oddziaływania tego typu pomiędzy poszczególnymi łańcuchami. Oddziaływania skośne mają naturę wiązań chemicznych i są silniejsze od oddziaływań Van der Waalsowskich. Jeżeli w polimerach występują wiązania skośne (pomiędzy łańcuchami), to polimery te są termoutwardzalne, natomiast przy braku takich wiązań cechuje je termoplastyczność.

Metale. W porównaniu ze szklami i plastikami metale charakteryzuje bardzo wysoki stopień wewnętrznego uporządkowania. Atomy w metalach występują w symetrycznych sieciach krystalicznych – porównaj rysunek 2.



Rysunek 2. Struktury krystaliczne metali.

1.2 Wpływ temperatury na własności plastyczne ciał stałych.

Jak pokazuje doświadczenie szkła są zawsze kruche (upuszczona szklanka albo pęka albo nie ulega zniszczeniu, trudno byłoby znaleźć wgiętą szklankę, chyba że została uderzona w wysokiej temperaturze, kiedy szkło przejawia własności cieczy). Przyczyną tego jest brak w strukturze szkieł płaszczyzn, wzdłuż których mogłyby występować dyslokacje. Wraz z obniżaniem temperatury wzrasta twardość i wytrzymałość szkieł co jest związane z zanikiem ruchów ciepłych molekuł.

Plastyczność metali wynika z ich budowy krystalicznej i obecności płaszczyzn dyslokacji. W niskich temperaturach płaszczyzny takie pozostają w zasadzie jedynie w przypadku sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej (fcc) – np. miedź, aluminium, stal nierdzewna. Metale o sieci kubicznej przestrzennie centrowanej (np. żelazo, stale węglowe) przechodzą w miarę obniżania temperatury w stan kruchy. Metale o sieci krystalicznej heksagonalnej (np. tytan) pozostają w niskich temperaturach plastyczne, ale się znacznie utwardzają.

W przypadku polimerów, w których nie występują skrośne połączenia, pojawienie się naprężeń powoduje względny ruch łańcuchów, co pozwala na znaczne wydłużenie i powrót do stanu wyjściowego po usunięciu obciążenia. Materiałami, w których praktycznie nie występują wiązania międzylańcuchowe są elastomery stosowane między innymi do wyrobu opon samochodowych.

W miarę obniżania temperatury elastomerów zachodzi jednak zmniejszenie ruchów ciepłych molekuł i siły Van der Waalsa stają się coraz silniejsze, uniemożliwiając w końcu ruch względny polimerów. Poniżej pewnej temperatury elastomery przechodzą więc w stan kruchy, stają się podobne do szkieł. Zjawisko zeszklenia elastomerów zachodzi w przedziale temperatury około 10 K, przy temperaturze wynoszącej zazwyczaj 0,5 – 0,7 temperatury topnienia. Poniżej temperatury zeszklenia polimery stają się organicznym szkłem i zachowują się pod względem mechanicznym w sposób identyczny do szkieł nieorganicznych. Ponieważ większość polimerów o znaczeniu praktycznym topi się w zakresie temperatur 300 – 700 K, więc ich temperatury zeszklenia są wyższe od 150 K. Wyjątkiem jest PTFE (teflon), który zachowuje plastyczność aż do 4 K. Ogólną zależność pomiędzy plastycznością a temperaturą polimerów pokazano na rysunku 3. Zeszklenie zachodzi w przedziale temperatur $T_1 - T_2$, poniżej temperatury T_1 polimery są kruche. Charakterystyczną cechą przemiany zeszklenia jest to, że nie towarzyszy jej efekt cieplny. Nie jest więc ona analogiem przejścia fazowego – topnienia. W pewnej temperaturze znika możliwość względnych przesunięć polimerów, natomiast nie następuje uporządkowanie w postaci sieci krystalicznej połączone z wydzielaniem ciepła.

Zestawienie materiałów, które zachowują plastyczność w niskich temperaturach oraz materiałów kruchych przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Podział materiałów w niskich temperaturach ze względu na zachowanie własności plastycznych.

Zachowują plastyczność w niskich temperaturach, jeżeli plastyczne w temperaturze otoczenia	Przechodzą w stan kruchy w niskich temperaturach
Miedź	Żelazo
Nikiel	Węgiel i stale niskostopowe
Wszystkie stopy miedzi z niklem	Molibden
Aluminium i jego stopy	Niob
Austenityczne stale nierdzewne zawierające ponad 7% niklu	Cynk
Tytan	Większość metali o sieci krystalicznej przestrzennie centrowanej
Cyrkon	Większość plastików (polimerów)
Większość metali o sieci krystalicznej ściennie centrowanej	
Politetrafluoroetylen (teflon)	

2. Wykorzystanie technologii kriogenicznej w recyklingu opon samochodowych.

2.1. Zagrożenia wynikające ze składowania opon samochodowych.

Potrzeba recyklingu opon samochodowych okazuje się bardzo istotna. Szacuje się, że przez ostatnie dziesięć lat w krajach wysokorozwiniętych na jednego pasażera samochodu przypada jedna zużyta opona samochodowa. W samych Stanach Zjednoczonych jest to ok. 2-3 miliardów opon rocznie. Składowanie opon samochodowych na wolnych przestrzeniach powoduje duże niebezpieczeństwo samozapłonu składowiska. Gaszenie tego typu pożarów jest bardzo trudne, a czasami wręcz niemożliwe. Zdarzają się sytuacje, taka jak w 1999r. na składowisku opon firmy Stanislaus w Kalifornii, kiedy pożar opon trwał kilka miesięcy rysunek 3. Wszelkie próby gaszenia składowiska nie powiodły się. W skutek pożaru doszło do ogromnego zanieczyszczenia powietrza toksycznym dymem oraz całkowitej degradacji gleby.



Rysunek 3. Pożar na składowisku opon samochodowych firmy Stanislaus w Kalifornii w 1999r.

2.2. Proces recyklingu opon samochodowych

Stosowane są dwa rodzaje procesów recyklingu opon: w temperaturze otoczenia lub w temperaturach kriogenicznych. Niezależnie od metody proces recyklingu opon rozpoczyna się od rozdrobnienia całych opon na kawałki.

2.2.1. Rozdrabnianie

Proces ten odbywa się na specjalnie w tym celu skonstruowanych krawalnicach. Na ogół krawalnice posiadają dwa zestawy obrotowych ostrzy, które wirują przeciwbieżnie względem siebie z prędkością ok. 20-40 obr/min. Produktem rozdrabniania są kawałki opon o wielkości ok. 50mm. Niekiedy proces rozdrabniania poprzedzony jest wstępnym usunięciem metalowych zbrojeń opony. Powoduje to zmniejszenie ilości wydzielanego się ciepła podczas procesu rozdrabniania oraz mniejsze zużycie ostrzy. Dzięki temu można również zmniejszyć wymiary kawałków opon wychodzących z krawalnicy (do ok. 20cm), przez co z kolei daną krawalnicę można używać również do recyklingu kabli elektrycznych.

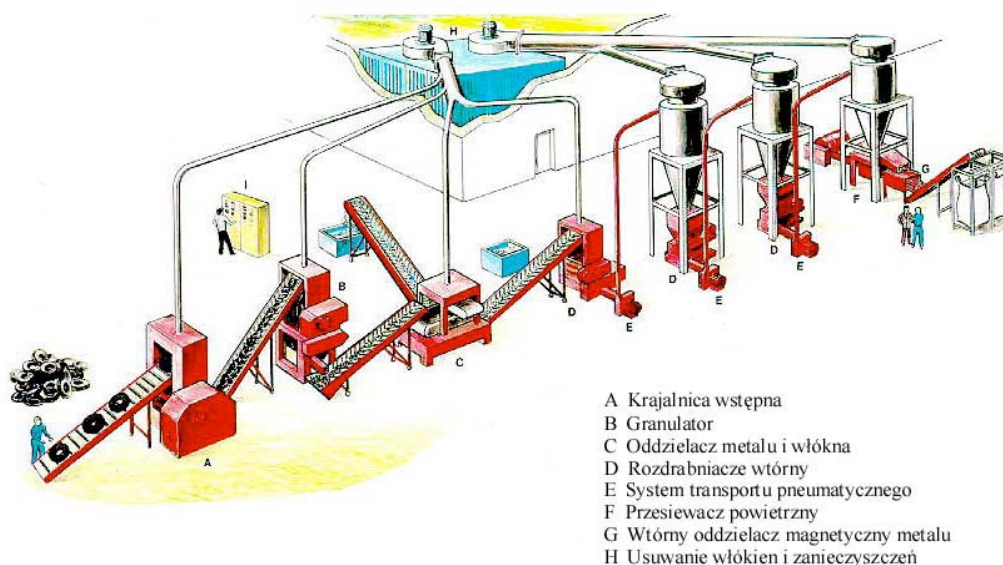


Rysunek 4. Krajalnica stosowana w recyklingu opon.

2.2 Recykling w temperaturze otoczenia.

Wstępnie rozdrobnione na krajalnicach (A) opony podawane są do granulatora (B), w którym następuje kolejne rozdrobnienie skrawek opon do wielkości ok. 10cm. W granulatorze następuje również oddzielenie zbrojenia metalowego oraz włókna od gumy. Tak rozdrobniona mieszanka trafia do oddzielnicy metalu i włókien (C). W tym urządzeniu kawałki metalu oddzielane są za pomocą magnesów natomiast włókna oddzielane są za pomocą ekranów wstrząsowych oraz przesiewacza powietrznego. Ze względu na to, że do dalszego wykorzystania odzyskanej gumy stosuje się granulki o wielkości od 1 do 3 mm kawałki gumy trafiają do kolejno po sobie ustawionych urządzeń rozdrabniających (D) np. kolejnego granulatora, szybkoobrotowego młyna lub wyciskarki. Rozdrobnione granulki trafiają na sита, gdzie zostają oddzielone granulki o wymaganych rozmiarach od pozostałych, za dużych granulek. Te natomiast trafiają do kolejnego urządzenia rozdrabniającego do momentu uzyskania odpowiednich wymiarów. Na zakończenie procesu następuje ponowna oddzielenie metalu i włókien od granulatu gumowego(F), (G).

Przykład instalacji do recyklingu opon w temperaturze otoczenia



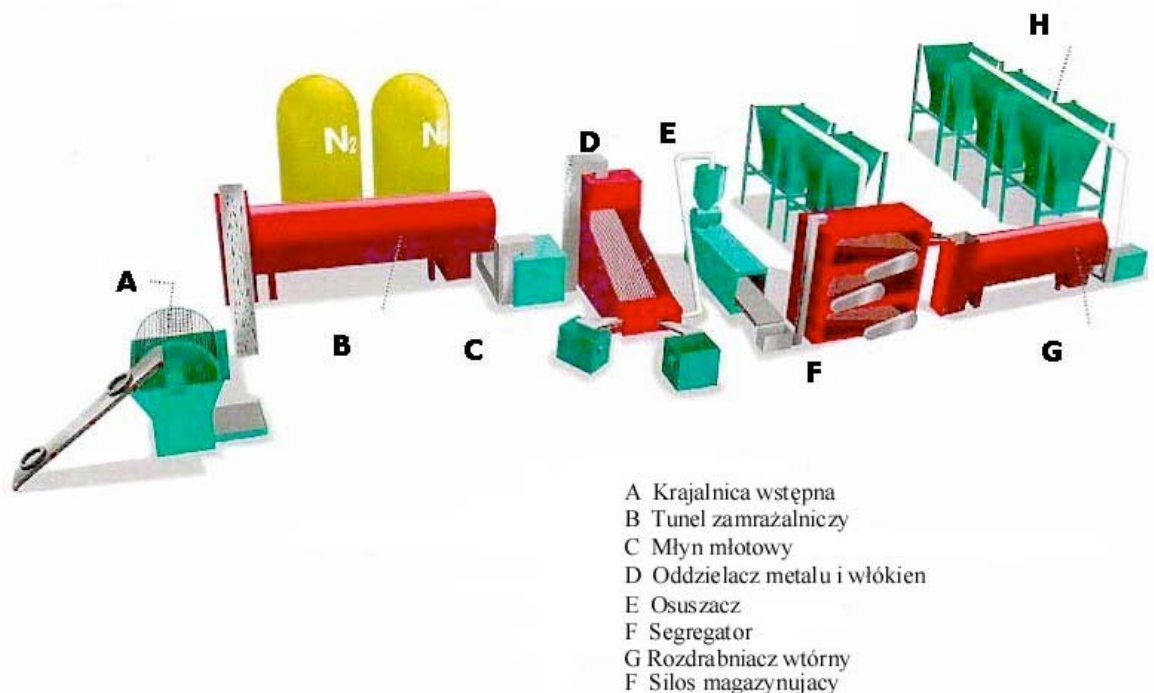
Rysunek 4. Recykling opon w temperaturze otoczenia

2.3 Recykling opon w temperaturach kriogenicznych.

Zastosowanie temperatur kriogenicznych w recyklingu opon samochodowych związane jest ze zjawiskiem „zeszklenia” gumy. Zjawisko to zachodzi przy temperaturze ok. -80°C (200K). W tej temperaturze guma uzyskuje bardzo dużą kruchość i małą wytrzymałość mechaniczną. Proces recyklingu przebiega w następujący sposób: wstępnie rozdrobnione na krajalnicach (A) opony podawane są do tunelu zamrażalniczego (B) gdzie natryskiwane są ciekłym azotem. W końcowej części tunelu znajduje się młyn młotowy (C), w którym dzięki uderzeniom młotów udarowych o kawałki zamrożonej do ok. 160K opony, oddziela się od siebie gumę, zbrojenie metalowe oraz włókna. Następnie rozdrobnioną mieszankę podaje się na oddzielnik metalu i włókna (D). Po procesie oddzielania guma trafia do suszarki (E) a następnie na sita oddzielające (F) większe kawałki gumy. Kawałki te poddawane są kolejnemu procesowi rozdrobnienia w następnym urządzeniu (G). Produkt wyjściowy magazynuje się w silosach (H).

Proces recyklingu przeprowadzany w temperaturach kriogenicznych pozwala na uzyskanie znacznie czystszy i gabarytowo mniejszego granulatu gumowego w porównaniu z procesem przeprowadzanym w temperaturze otoczenia.

Przykład instalacji do recyklingu opon w temperaturze kriogenicznej



Rysunek 5. Recykling opon z wykorzystaniem temperatur kriogenicznych

2.4 Porównanie procesów recyklingu przeprowadzanych w temperaturach otoczenia i kriogenicznych

Parameter	Temperatury otoczenia	Temperatury kriogeniczne
Zakres temperatur	otoczenia, max. 120° C	Poniżej - 80° C
Sposób zmniejszania rozmiarów	cięcie, rozdzieranie	Rozbijanie kawałków gumy schłodzonej poniżej granicy kruchości
Uzyskiwany rozmiar cząsteczki	Stosunkowo wąski przedział rozmiaru cząsteczki, zależny od zastosowanych urządzeń rozdrabniających	Stosunkowo szeroki zakres rozmiaru cząsteczki (od 10 mm do 0.2 mm) uzyskany tylko w jednorazowym procesie
Koszty utrzymania	Wysokie	Niskie
Zużycie energii	Wysokie	Niskie
Zużycie LN2	-	0.5 – 1.0 kgLN2 na kg opony
Czystość produktu	Niska	Wysoka

2.5 Zastosowanie granulatu gumowego

Odzyskana guma w postaci może być zastosowana m.in. jako domieszka do nowo produkowanych opon. W ten sposób można uzyskać:

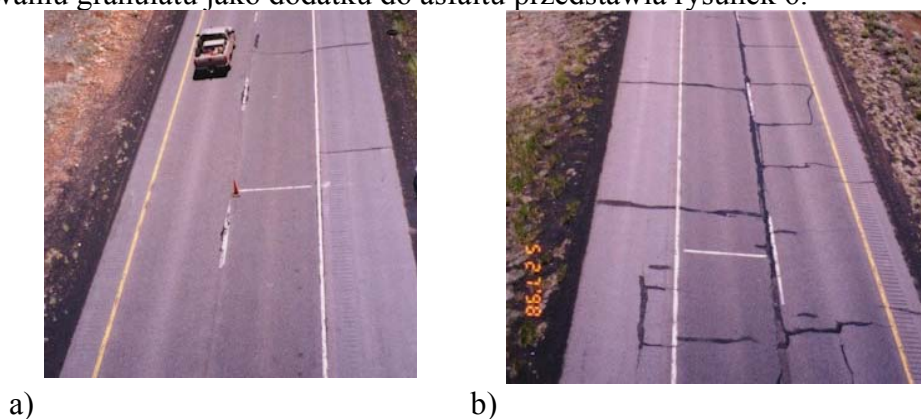
- poprawia proces mieszania substancji stosowanych do produkcji nowych opon
- poprawia odgazowywanie podczas procesu wulkanizacji opon
- poprawia proces modelowania gumy
- powoduje wzrost efektywności urządzeń obniżając ich zużycie

Inny zastosowaniem przetworzonej gumy jest produkcja bieżni sportowych. Dzięki zastosowaniu gumy jako materiału bieżni, zmniejsza się ryzyko powstania kontuzji podczas zawodów i treningów. Tego typu rozwiązania zaczęto od niedawna stosować na placach zabaw dla dzieci.

Od lat 60- tych zauważono, że dodawanie już niewielkich ilości gumy do asfaltu w dużym stopniu poprawia jego właściwości. Dzięki dodatkowi gumy do asfaltu uzyskuje się:

- zmniejszenie ilości pęknięć spowodowanych kurczeniem się asfaltu w niskich temperaturach
- zmniejszenie czasu powstawania kolein w wyniku działania na asfalt wysokich temperatur oraz siły pochodzącej od nacisku kół na asfalt
- skraca drogę hamowania samochodu na śliskiej np. oblodzonej powierzchni
- dzięki większej wytrzymałości zmniejsza się koszt utrzymania nawierzchni w dobrym stanie

Efekt stosowaniu granulatu jako dodatku do asfaltu przedstawia rysunek 6.



Rysunek 6. Droga z dodatkiem granulatu (a) oraz bez granulatu (b) eksploatowana w tych samych warunkach.