

Applicability of a char from pyrolysis of rubber wastes in varnishing

Weryfikacja przydatności karbonizatu z odpadów gumowych w lakiernictwie

DOI: dx.medra.org/10.12916/przemchem.2014.2055

A com. C black and waste rubber carbonizate were used as pigments for black varnishes studied then for pigment grinding and drying time, and used for coating steel plates. The coatings were then studied for relative hardness, resistance to corrosion, resistance to moisture, and resistance to simulated climate conditions. The carbonizate was a good substituent for C black.

Sprawdzono, z technologicznego oraz ekonomicznego punktu widzenia, przydatność karbonizatu z odpadów gumowych do zastosowania jako czarny pigment w lakiernictwie. Porównano standardowo stosowaną sadzę techniczną oraz karbonizat w badaniach rozróżnienia pigmentu, czasu schnięcia, twardości względnej pokrycia, odporności na korozję, odporności na wilgoć oraz odporności na symulowane warunki klimatyczne. W laboratoryjnych badaniach jakościowych stwierdzono, że karbonizat może stanowić pełnowartościowy substytut sadzy technicznej. Jego zastosowanie może umożliwić zmniejszenie kosztów produkcji farb i lakierów w kolorze czarnym oraz korzystny recykling karbonizatu.

Poszukiwanie obszaru, w którym zastosowanie karbonizatu pochodzącego z pirolizy zużytych opon samochodowych jest ekonomicznie opłacalne stanowi obecnie jeden z problemów z zagospodarowa-

niem tego odpadu¹⁻³). Wykorzystanie go jako czarnego pigmentu w lakiernictwie stwarza perspektywy na rozwiązanie tego problemu⁴). Dotychczas karbonizat po pirolizie granulatu z gumy był stosowany przede wszystkim jako paliwo stałe, a w planach było użycie go jako reduktora w procesie Waelza⁵) (odzysk cynku). Ze względu jednak na względnie duże zawartości siarki oraz popiołu zastosowania te są ograniczone. Spalanie takiego odpadu na dużą skalę wymagałoby odsiarczania spalin, zaś wykorzystanie go jako reduktora w procesie Waelza niszczyłoby armaturę pieca.

Jedną z potencjalnych metod wykorzystania granulatu jest substytucja nim sadzy technicznej w przemyśle lakierniczym⁶). Metoda ta pozwoliłaby na znaczące obniżenie ceny pigmentu do farb i lakierów w kolorze czarnym.

Pirolizę odpadów gumowych nazywa się proces, w trakcie którego ładunek reaktora jest poddawany działaniu temperatury w nieutleniających warunkach (np. w środowisku gazu inertnego). Piroliza odpadów gumowych może zachodzić w sposób ciągły lub okresowy w zakresie temp. 300–750°C. Dla opon samochodowych proces ten prowadzony jest zazwyczaj w sposób okresowy w ok. 500°C⁷). W zależności od zastosowanych warunków (temperatura, ciśnienie, czas przebywania w reaktorze) można w pewnym zakresie zmieniać udziały poszczególnych produktów pirolizy.

W wyniku pirolizy gumy uzyskuje się frakcję gazową C₁–C₄, która na bieżąco jest wykorzystywana (spalana) do podtrzymywania procesu, frakcję olejową ciekłą, która jest magazynowana i sprzedawana odbiorcom bezpośrednim lub rafineriom, oraz frakcję stałą (karbonizat), której wykorzystanie jest omówione w pracy.

Pigmenty są ciałami stałymi zdyspergowanymi w spoiwie. Właściwości fizykochemiczne oraz mechaniczne gotowej farby zależą



Mgr inż. Michał MUSIAŁ w roku 2013 ukończył studia na Wydziale Energetyki i Paliw AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, kierunek technologia chemiczna. Od 2013 r. jest doktorantem na kierunku technologia chemiczna tej uczelni. Tematyka doktoratu – nanomateriały proszkowe na osnowie azotku galu domieszkowane magnetycznymi centrami do zastosowań w spintronice.



Dr inż. Wiesław A. ŻMUDA w roku 1973 ukończył studia na Wydziale Metalurgicznym AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. W 1983 r. uzyskał stopień doktora na tym samym Wydziale. Pracuje na stanowisku adiunkta na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Specjalność – energochemiczne i materiałowe zagospodarowanie odpadów węglonośnych.

* Autor do korespondencji:

Prof. dr hab. Jerzy F. JANIK – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 2020.

Wydział Energetyki i Paliw, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; tel.: (12) 617-25-78, fax: (12) 634-26-02, e-mail: wzmuda@agh.edu.pl

od rozmiarów cząstek pigmentu, a więc od jego rozdrobnienia. Gdy rozdrobnienie jest duże (średnice cząstek pigmentu są rzędu kilku lub kilkudziesięciu mikrometrów), powierzchnia cząstek jest wystarczająco duża, a porowatość mała, aby spoiwo w sposób całkowity mogło zwilżyć ich powierzchnię. W celu należytego wykorzystania właściwości pigmentu, jego cząstki muszą być całkowicie zwilżone przez spoiwo z każdej strony⁸⁾. Istotnym kryterium w doborze pigmentu do farby jest więc jego zdolność do rozcierania się, zaś proces ten jest jednym z najbardziej energochłonnych w całym procesie produkcji farby (nawet do 70% wydatku energetycznego)⁹⁾.

Pigment ma wpływ również na takie właściwości farby, jak odporność na blaknięcie, korozja, wysoka temperatura, przepuszczalność dla powietrza czy wytrzymałość mechaniczna. W związku z tym badanie przydatności związku chemicznego do zastosowania go jako pigmentu musi zawierać odpowiedni zestaw testów. Podstawowym badaniem determinującym przydatność jest jednak zdolność do rozcierania.

Spośród wszystkich czarnych pigmentów znajdujących zastosowanie w przemyśle najistotniejsze są niewątpliwie sadze techniczne. W związku z możliwością nieskomplikowanych zmian w produkcji (warunki prowadzenia procesu, dobór substratów) łatwo ulegają również zmianie końcowe właściwości sadzy, co wyróżnia ją spośród czarnych pigmentów. Sprzyjające właściwości optyczne (prawie całkowita absorpcja padającego światła, która sprawia, że siła barwienia pigmentu jest bardzo duża), duże rozdrobnienie i dobre właściwości dyspersyjne dają sadzom uniwersalne zastosowanie. To one dominują w przemyśle, na co wpływ ma również ich stosunkowo niska cena¹⁰⁾.

W badaniach porównawczych sprawdzono właściwości standardowo stosowanego pigmentu Printex G Powder oraz karbonizatu. Wszystkie badania przeprowadzono na produktach przygotowanych wg receptury uwzględniającej stosowanie pigmentu Printex G Powder. Dobór dodatków zwilżających oraz innych składników uwzględniał zatem charakterystyczne właściwości powierzchniowe oraz skład elementarny tego właśnie pigmentu.

Część doświadczalna

Materiały

Karbonizat wykorzystany w pracy został uzyskany w procesie pirolizy okresowej opisanej w patencie¹¹⁾.

Przygotowano dwa lakiery, w których wykorzystano pigment standardowy (sadza techniczna Printex G Powder, prod. Evonik Industries) oraz karbonizat z granulatu gumowego. Jako spoiwo stosowano żywicę alkidową Ftalak 4000 (prod. Sigma Coatings). Otrzymano farbę gruntującą oraz farbę nawierzchniową.

Metodyka badań

Farby nanoszono metodą natryskową na stalowe płytki i suszono (utwardzano). Wykonane badania jakościowe otrzymanych farb zestawiono w tabeli 1, a badania jakościowe uzyskanych z nich powłok w tabeli 2.

Table 1. Properties of the paints

Tabela 1. Badania otrzymanych farb

Właściwość	Metoda badania
Wstępne sprawdzanie (wygląd podkładu/emalii)	PN-EN ISO 1513:1994
Lepkość umowna	PN-C-81701:1997
Gęstość	PN-EN ISO 2811-1:2011
Zawartość substancji lotnych	ZN-PCW-1358:2004; Polifarb Cieszyn-Wrocław
Roztarcie pigmentów	PN-EN ISO 1524:2002
Czas schnięcia	PN-79 C-81519

Table 2. Properties of the coatings

Tabela 2. Badania uzyskanych powłok

Właściwość	Metoda badania
Wygląd powłoki	Własna ocena wizualna
Krycie	ZN-PCW-1512:2006; Polifarb Cieszyn-Wrocław
Połysk	PN-EN ISO 2813:1999
Twardość względna (wg Persoza)	PN-EN ISO 1522:2006
Odporność na uderzenie	PN-EN ISO 6272-1:2004
Przyczepność	PN-EN ISO 2409:2007
Odporność na działanie wody	PN-76/C-81521
Odporność na działanie Na ₂ CO ₃ i NaCl	PN-EN ISO 2812-1:2008
Odporność na działanie mgły solnej	PN-EN ISO 9227:2006
Odporność na działanie emalii celulozowej	ZN-PCW-1358:2004; Polifarb Cieszyn-Wrocław
Odporność na działanie wilgoci	PN-EN ISO 4628-2:2005

Ponadto dla farby gruntującej wykonano badania odporności na działanie mgły solnej oraz odporności na działanie wilgoci, a dla farby nawierzchniowej badanie w komorze klimatycznej (Q-panel). W badaniu w komorze klimatycznej obserwowano zmianę połysku, występowanie zjawiska kredowania oraz stopień skorodowania.

Badanie roztarcia pigmentu prowadzono przez 60 min.

Badanie czasu schnięcia dla gotowego wyrobu przeprowadzono dla temperatury pokojowej oraz podwyższonej (120°C). Pomiar przeprowadzano co 30 min (temperatura pokojowa) lub co 5 min (podwyższona).

Podczas badania odporności na działanie mgły solnej (odporności na korozję) eksponowano płytki z nałożonym produktem i celowo wykonanym uszkodzeniem powłoki w postaci rysy na działanie roztworu wodnego chlorku sodu przez 300 h. Po 24 h aklimatyzacji w temperaturze pokojowej dokonano odlepow na taśmie klejącej, za pomocą których oceniano stopień skorodowania i odwarstwienia powłoki wg PN-EN ISO 4628-8/2006.

Podczas badania odporności na wilgoć eksponowano płytki z nałożonym produktem na działanie natrysku wodnego przez 200 h. Po 24 h aklimatyzacji w temperaturze pokojowej dokonano oceny stopnia sępczerzenia powłoki.

Wyniki badań

Pigment Printex G Powder zdołał rozetrzeć się do 35 µm, a karbonizat z granulatu aż do 30 µm (oczekiwana wartość wg normy zakładowej to 40 µm). Oba pigmenty spełniły więc wymogi normy.

Wyniki pomiarów czasu schnięcia dla farby gruntującej przedstawiono w tabeli 3 (wyniki dla farby nawierzchniowej były identyczne).

Table 3. Pigment drying times at various temperatures

Tabela 3. Czas schnięcia w różnych temperaturach

Właściwość	Wymagania	Printex G Powder	Karbonizat
Czas schnięcia w temperaturze pokojowej, h	– stopień 1	0,5	0,5
	– stopień 5	najwyżej 3 najwyżej 24	3 1
Czas schnięcia w temp. 120°C, min	– stopień 3	najwyżej 35	30 35

Wszystkie wartości były zgodne z określonymi w normie. W temperaturze pokojowej farba, w której zastosowano karbonizat jako pigment wyschła do najwyższego 5. stopnia już po 1 h, podczas gdy farba z pigmentem Printex G Powder wykazała ten sam stopień wyschnięcia po 3 h. W podwyższonej temperaturze szybciej wyschła farba z pigmentem Printex G Powder.

W tabeli 4 przedstawiono wyniki pomiarów twardości względnej dla powłok z farb gruntującej oraz nawierzchniowej. Farba nawierzchniowa, w której zastosowano karbonizat jako pigment nie spełniła wymagań dotyczących twardości względnej, choć po 60 min od aplikacji produktu odstępstwo od normy było niewielkie. Po upływie kolejnych 30 min wynik był już zgodny z normą. Jednak w obu przy-

Table 4. Relative hardness of pigments

Tabela 4. Wyniki badania twardości względnej dla różnych pigmentów

Farba	Wymagania	Printex G Powder	Karbonizat
Gruntująca	co najmniej 0,10	0,12	0,11
Nawierzchniowa	co najmniej 0,20	0,22	0,19

padkach lepsze właściwości wykazywał produkt z pigmentem Printex G Powder.

Na podstawie fotografii dokumentujących odlepy nie można było jednoznacznie stwierdzić, która z dwóch powłok była bardziej odporna na działanie mgły solnej, a co za tym idzie na korozję w kwaśnym środowisku (tabela 5 i 6). Uzyskane wyniki wskazują, że powłoka z pigmentem Printex G Powder wykazywała średnią odporność na korozję i średnią odporność na odwarstwienie, a powłoka z karbonizatem dobrą odporność na korozję i słabą odporność na odwarstwienie. Wskazane byłoby zatem wykonanie dalszych badań w komorze solnej aż do uzyskania reprezentatywnej grupy, na podstawie której można będzie dokonać jednoznacznej oceny. Na potrzeby tej pracy uznano, że odporność na działanie mgły solnej dla obu powłok była porównywalna.

Większą odporność na działanie wilgoci wykazywała powłoka z pigmentem Printex G Powder. Rozmiary pęcherzy, jakie pojawiły się na powłokach wskutek długotrwałej ekspozycji na wilgoć były podobne dla obu badanych rodzajów próbek. Jednak powierzchnia na jakiej występowały była wyraźnie większa dla powłoki z karbonizatem, co mogło świadczyć o jego bardziej hydrofilowym charakterze.

Na podstawie wyników badań w komorze klimatycznej (Q-panel) oraz obserwacji płytek (tabela 7) można było stwierdzić, że zarówno

Table 5. Peels of the samples coated with Printex G Powder pigment

Tabela 5. Odlepy z próbek farby z pigmentem Printex G Powder

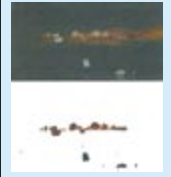


Płytki	1	2	3
Grubość powłoki, μm	59	61	55
Wokół rys nacięcia: – stopień skorodowania	<1	3	3
– stopień odwarstwienia	1	5	3
Odlep			

Table 6. Peels of the samples coated with carbonizate pigment

Tabela 6. Odlepy z próbek farby z pigmentem z karbonizatu

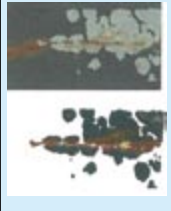


Płytki	4	5	6
Grubość powłoki, μm	62	64	64
Wokół rys nacięcia: stopień skorodowania	2	<1	2
stopień odwarstwienia	4	3	4
Odlep			

Table 7. Gloss changes as tested in the Q-Panel chamber

Tabela 7. Zmiana połysku powłoki podczas badania w komorze Q-panel

Nr płytki	Grubość powłoki, μm	Zmiana połysku po czasie t												
		Czas, h	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	zmiana po 1000 h
1	50	Czas, h	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	zmiana po 1000 h
		Połysk, $^{\circ}\text{G}$	77,0	80,5	80,8	81,7	80,8	80,6	80,8	83,8	82,0	83,3	84,8	10,1%
2	52	Czas, h	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	zmiana po 1000 h
		Połysk, $^{\circ}\text{G}$	77,4	82,2	80,4	81,7	82,1	82,0	83,0	84,0	83,3	83,6	83,3	7,6%
3	56	Czas, h	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	zmiana po 1000 h
		Połysk, $^{\circ}\text{G}$	75,7	73,9	74,3	76,3	77,3	75,7	76,6	75,9	76,1	78,6	78,6	3,8%
4	50	Czas, h	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	zmiana po 1000 h
		Połysk, $^{\circ}\text{G}$	75,2	77,0	72,7	75,6	75,7	75,1	75,0	74,7	74,4	75,2	72,9	3,2%
5	52	Czas, h	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	zmiana po 1000 h
		Połysk, $^{\circ}\text{G}$	77,3	80,2	79,3	78,8	79,2	78,3	78,3	77,3	77,1	77,2	74,2	4,0%
6	56	Czas, h	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	zmiana po 1000 h
		Połysk, $^{\circ}\text{G}$	78,7	79,9	79,4	77,9	78,5	77,6	78,3	77,2	76,7	77,0	75,0	4,7%

płytki 1–3 – pigment Printex G Powder, płytki 4–6 – pigment z karbonizatu

Table 8. Summary of the test results for the paints with the Printex G Powder pigment and the carbonizate

Tabela 8. Zestawienie wyników badań gotowych wyrobów z pigmentem Printex G Powder oraz z pigmentem z karbonizatu

Badana właściwość	Pigment Printex G Powder	Pigment z karbonizatu	Metoda badań
Wstępne sprawdzenie, wygląd podkładu/emalii	+	+	PN-EN ISO 1513:1994
Lepkość umowna	+	+	PN-C-81701:1997
Gęstość	++	++	PN-EN ISO 2811-1:2011
Zawartość substancji lotnych	++	++	ZN-PCW-1358:2004
Roztarcie pigmentów	++	+++	PN-EN ISO 1524:2002
Czas schnięcia w temperaturze pokojowej	++	+++	PN-79 C-81519
Czas schnięcia w temperaturze podwyższonej	++	+	PN-79 C-81519

– wynik nie spełniający wymogów normy, + wynik spełniający wymogi normy, ++ wynik lepszy od wymagań normy, +++ wynik znacznie lepszy od wymagań normy

powłoka z pigmentem Printex G Powder, jak i ta z karbonizatem mieściły się w normie zmiany połysku oraz barwy po trwającej 1000 h ekspozycji w komorze klimatycznej Q-panel.

W tabelach 8 i 9 zestawiono wyniki wszystkich pomiarów przeprowadzonych w trakcie badań porównawczych. Analizując wyniki z tabeli 8, można stwierdzić podstawowe różnice w roztarciu pigmentów oraz w czasie schnięcia (zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej) wyrobów z zawartością różnych pigmentów. W przypadku badań powłok (tabela 9) różnice wystąpiły w twardości względnej oraz odporności na działanie wilgoci.

Wnioski

Korzystna dla karbonizatu różnica w roztarciu pigmentów pozwala spodziewać się, że w skali przemysłowej przy zastosowaniu karbonizatu jako pigmentu możliwa byłaby oszczędność energii w procesie uciekania. Krótki czas schnięcia wyrobu z tym pigmentem oraz możliwość zwiększenia gęstości lakieru i zawartości w nim części nielotnych wskazują, że możliwa byłaby zmiana spoiwa na cięższe, a co za tym idzie bardziej wytrzymałe mechanicznie.

Mniej korzystne wyniki badania twardości względnej powłoki z karbonizatem wskazują na konieczność poprawy tego parametru. Słabsze wyniki badania odporności na wilgoć dla powłoki z karbonizatem najprawdopodobniej wynikają z odmiennych właściwości powierzchniowych tego pigmentu i wskazują na bardziej hydrofilowy charakter karbonizatu. Problem ten można rozwiązać przez zastosowanie innych dodatków w recepturze farby, które, będąc bardziej dostosowane do danego pigmentu, mogą zrównoważyć tę niedogodność.

Table 9. Summary of the test results for the coatings with the Printex G Powder pigment and the carbonizate pigment

Tabela 9. Zestawienie wyników badań pokryć z pigmentem Printex G Powder oraz z pigmentem z karbonizatu

Badana właściwość	Pigment Printex G Powder	Pigment z karbonizatu	Metoda badań
Wygląd powłoki	+	+	ocena własna
Krycie	+++	+++	ZN-PCW-1512:2006
Połysk	++	++	PN-EN ISO 2813:1999
Twardość względna	++	–	PN-EN ISO 1522:2006
Odporność powłoki na uderzenie	+++	+++	PN-EN ISO 6272-1:2004
Przyczepność powłoki	++	++	PN-EN ISO 2409:2007
Odporność powłoki na działanie wilgoci	++	+	PN-76/C-81521
Odporność powłoki na działanie Na_2CO_3 i NaCl	++	++	PN-EN ISO 2812-1:2008
Odporność powłoki na działanie emalii celulozowej	++	++	ZN-PCW-1358:2004
Odporność powłoki na działanie mgły solnej	+	+	PN-EN ISO 9227:2006

– wynik nie spełniający wymogów normy, + wynik spełniający wymogi normy, ++ wynik lepszy od wymagań normy, +++ wynik znacznie lepszy od wymagań normy

Badaniom porównawczym poddano farby otrzymane wg receptury opracowanej wcześniej dla pigmentu Printex G Powder, zatem wyniki dla karbonizatu można by z pewnością poprawić, stosując inny zestaw dodatków, zwłaszcza ułatwiających zwilżanie.

Otrzymano: 23-10-2014

LITERATURA

1. J.D. Osborn, *Rubber World* 1995, **34**, nr 5, 12.
2. P.T. Williams, *RSC ECG Bull.* 2012, **2**, 5.
3. J.D. Martinez, N. Puya, R. Murillo, T. Garcia, M.V. Navarro, A.M. Mastrala, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013, **23**, 179.
4. M. Musiał, *Weryfikacja przydatności odpadowego pigmentu czarnego w lakiernictwie*, praca magisterska, AGH, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków 2013.
5. S. Stelmach, *Arch. Gosp. Odpadami* 2011, **13**, nr 3, 37.
6. A. Chaala, H. Darmstadt, C. Roy, *Fuel Process. Technol.* 1996, **46**, 46.
7. P.T. Williams, *Waste Manage.* 2013, **33**, 1714.
8. D.G. Weldon, *Failure analysis of paints and coatings*, John Wiley, Chichester 2009.
9. M. Tušara, L. Tušarb, J. Zupan, *J. Mater. Process. Tech.* 2006, **171**, 48.
10. F.R. Spinelli, [w:] *Paint and coating testing manual* (red. J.V. Koleske), American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1995.
11. *Pat. franc.* FR WO 2010/139888 A1 (2010).