

Ipari Ökológia pp. 3–16.
(2015) 3. évfolyam, 1. szám

Magyar Ipari Ökológiai Társaság
© MIPOET 2015

Kell-e aggódnunk, ha ráfolyik a benzin az autógumira?

Cséfalvay Edit^{1,2}, Benkő Tamás², Valentínyi Nóra², Tóth András József², Tukacs József Márk², Gresits Iván², Kovács András², Rác László, Solti Szabolcs, Mizsey Péter^{2,3}

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

³Pannon Egyetem, Műszaki Kémiai Kutatóintézet

KIVONAT

Használt gumiabroncs-őrlemények oldószeres vizsgálatát végeztük el a vegyiparban legnagyobb volumenben alkalmazott oldószerekkel és 95-ös kutatási oktánszámú benzinnel. Az áztatási kísérletek során információt nyertünk arról, hogy az egyes oldószerek diffundálnak-e a gumi polimerbe, kioldanak-e valamilyen komponenst továbbá, hogy reakcióba lépnek-e vele. Kísérleteink eredményeként megállapítottuk, hogy a diklórmetánnak, ciklohexánnak és a benzinnek (95) is jelentős szerepe van a gumi duzzadásában, mind térfogat-, mind tömegnövekedés tekintetében a vizsgált időintervallumban (10 perc–24 óra) és hőmérséklet-tartományban (20–50°C). Az oldószerek extrakciós képességét vizsgálva megállapítottuk, hogy alkalmasak gumiabroncsokban lévő textilhez kötődő műgyantákból nitrogéntartalmú vegyület kivonására. Az oldószerek színváltozása és XRF vizsgálatok is igazolják a gumi polimerben lévő kén-kén és kén-hidrogén kötések felbontását, és a kén oldószerben való megjelenését. Kísérleti eredményeinket hétköznapi életben előforduló eseményekre kivetítve megállapítottuk, hogy a kis érintkezési felület és a rövid érintkezési idő miatt nem kell aggódnunk, hogy az oldószerek jelentős változást okoznának gumiabroncsunkban.

Kulcsszavak: oldószerek, benzin (95), duzzadás, extrakció, oldószer regenerálás

¹ Levelezés: Csefalvay@mail.bme.hu

ABSTRACT

Edit Csefalvay, Tamas Benko, Nora Valentinyi, András Jozsef Toth, Jozsef Mark Tukacs, Ivan Gresits, Andras Kovacs, Laszlo Racz, Szabolcs Solti, Peter Mizsey: Should we worry about pouring petrol on the tyres?

We report here the dipping experiments of shreds into solvents used in large volume in the chemical industry and petrol having a research octane number of 95, as well. The results of the dipping experiments, such as mass- and volume increase are measured and the extracted organic and inorganic compounds are identified and presented. Swelling of shreds in both volumetric- and mass point-of-view verifies the existence of solvents' diffusion into the rubber matrix. Both colour change of solvents and XRF measurements proved the capability of solvents in breaking sulphur-sulphur- and sulphur-hydrogen cross bonds, and efficient extraction of sulphur and nitrogen-containing organic molecules of textile-rubber-bond-origin. Visioning our experiments to average life and whole tyres we can state that due to the small contact area and short contact time solvents and petrol (95) will not affect our car tyres.

Keywords: solvents, petrol (RON 95), swelling, extraction, solvent regeneration

BEVEZETÉS

Biztosan mindenkivel előfordult már, hogy tankolás után a benzinadagoló pisztoly csövéből ráfolyt a benzin az autógumira, esetleg a tankolás után a tankból kivéve az adagolót véletlenül megnyomtuk és kifröccsent a benzin. Arra is volt már példa, hogy elromlott a tankoló pisztoly folyadékérzékelője, és dőlt ki a benzin az autóra és a hátsó kerékre. Ezek nem egyedi esetek, rendszeres tankolóként többször láthatunk, illetve tapasztalhatunk ehhez hasonlót. Felmerül a kérdés, hogy vajon az autógumira fröccsenő benzin okoz-e valamilyen kárt a gumiban. Kioldhat-e belőle valamilyen komponenst, vagy befolyásolja-e a kopásállóságát, esetleg lerövidíti-e élettartamát? Van-e különbség akkor, ha különböző időjárási körülmények között történik mindez?

Vegyi gyár területén autózva óhatatlanul előfordul, hogy valamilyen ismeretlen eredetű tócsában állunk meg. Természetes a gyárak mindent elkövetnek a biztonságos munkahely megteremtése érdekében, továbbá a munkavédelmi és biztonsági előírásokat betartva működnek, azonban ennek ellenére például egy oldószeres tartálykocsi feltöltésekor szintén előfordulhat kifröccsenés. Ilyenkor is felmerül a kérdés, hogy ezek az oldószeresek, hogyan befolyásolják a gumi összetételét, öregedését, vagy élettartamát.

Ezen kérdéseknek utánajárva kísérleteket végeztünk: megvizsgáltuk különböző oldószeresek (köztük a benzin) hatását a használt gumiabroncsokra és azt, hogy az oldószerbe áztatás okoz-e, és ha igen, akkor milyen mértékű duzzadást, továbbá kioldódik-e valami a gumiból? Az oldószer visszanyerés szempontjából pedig a használt oldószeresek regenerálását is elvégeztük.

A GUMIABRONCSOK ÖSSZETÉTELE

Ahhoz, hogy megértsük, milyen változást okozhatnak az oldószerek a gumiabroncsban, ismernünk kell annak alkotóelemeit.

A gumiabroncs arányaiban 45% gumit (különböző arányban természetes és mesterséges kaucsukgumit) tartalmaz. A plasztikus viselkedésű kaucsukot vulkanizálással alakítják térhálós szerkezetű, rugalmas gumivá, azaz elasztomerré. További alkotórészeit tekintve 20–28% kormot, 13–25% acélt és 10–14% textilkordot tartalmaz. A gumi öregedésének gátlásához adalékanyagokat, mechanikai tulajdonságának javításához pedig töltőanyagokat használnak. A kívánt képlékenységet lágyítók adagolásával állítják be. Természetesen égésgátlókat, többnyire bróm-tartalmú vegyületeket is adagolnak, elsősorban biztonságtechnikai szempontból (Pálfi, L 2010).

Alapanyagok, tömeg %	Európai Unió	
	Személyautó	Nehéz- gépjármű
Természetes gumi	22	30
Szintetikus gumi	23	15
Korom	28	20
Acél	13	25
Textil, töltő anyag, gyorsítók, öregedésgátlók stb.	14	10

1. táblázat. A gumiabroncsok átlagos összetétele az EU-ban (Sienkiewicz, M & Kucinska-Lipka, J & Janik, H & Balas, A 2012)

A gumi valójában makromolekuláris hálózat, amely hosszú szénhidrogén-láncokból épül fel. Egy makromolekula 1000–5000 izoprénegységből is állhat. A makromolekulák lehetnek lineárisak, elágazóak, de az autógumikban a vulkanizálásnak köszönhetően többnyire keresztkötéseket tartalmazókat találunk.

OLDÓSZEREK HATÁSA A GUMIRA – AZ ELMÉLET

Lineáris és elágazó láncú polimerek esetében található olyan folyadékok, melyek teljes mértékben feloldják a polimert, homogén oldatot képezve, azonban a gumi keresztkötéses, térhálós rendszerében – oldószerekkel való érintkezésükkor – csak duzzadás jelentkezik. A duzzadás során az oldószerek molekulák diffúzióval behatolnak a térhálóba, ahol a láncok távolodását, tágulását okozzák. Ezen tágulás, térfogatnövekedés ellen hat a láncok felcsavarodása, így végül beáll egy egyensúlyi duzzadás, mely az oldószerek típusától és a térháló sűrűségétől függ. Minél nagyobb a térháló sűrűsége, annál kisebb mértékű a duzzadás (Cowie, JMG 1973).

Különböző oldószerek eltérő hatással lehetnek a gumira. A folyadékok elasztomerekben való abszorpciója során különböző változások következnek be az elasztomerek fizikai tulajdonságaiban, mint például az elasztomer méretének növekedése. Ezen méretnövekedés nyomom követhető a minta tömegnövekedésében az oldószerekkel történt érintkezés időtartamának függvényében. A méret növekedése jelentheti az

elasztomer eredeti funkciójának változását, elvesztését is (Fedors, RF 1979).

A duzzadás nagyobb mértékben függ a gumi és az oldószer kémiai összetételétől, kevésbé a gumi térháló-sűrűségétől. A nem térhálós polimer a duzzadás során oldatba megy, a térhálós azonban nem oldódik, hanem több-kevesebb oldószert vesz fel, és ezáltal megduzzad (Czvikovszky, T & Nagy, P & Gaál, J 2007).

A gumi oldószerekkel történő érintkezéskor háromféle hatást különböztetünk meg:

- a leggyakoribb hatás a *duzzadás*, melyet a folyadékok gumi főtömegbe történő abszorpciója okoz
- kevésbé gyakori az *extrakció* jelensége, amely során a gumi vulkanizátum bizonyos komponensei kioldódnak és eltávoznak, ezzel a gumi térfogata csökken
- a harmadik lehetséges hatás az *oldószer kémiai reakciója a gumival*. Ez ugyan térfogatváltozást nem okoz, viszont a fizikai paraméterek jelentős változását eredményezheti.

Jellemzően bizonyos mértékig mindhárom hatás előfordul, de gumi esetében a duzzadás a meghatározó folyamat. A változások gravimetrikusan, illetve volumetrikusan követhetők nyomon (Dick, JS 2001).

KÍSÉRLETI RÉSZ

A gumiabroncsok nagy méretére való tekintettel a laboratóriumi oldószeres vizsgálatokhoz 1–2 mm átmérőjű, a használt gumiabroncsból shreddeléssel (aprítással) előállított őrleményt használtunk (l. 1. ábra), amely acélmentes elasztomernek tekinthető. A vizsgált gumiőrlemény néhány fizikai jellemzőjét a 2. táblázat mutatja.



1. ábra. A vizsgált gumiőrlemények

Szemcse- átmérő	Halomsűrűség	Hézagterfogat	Gumiőrlemény sűrűség	Fajlagos felület
1–2 mm	0,49 g/cm ³ (szórás 0,008)	0,704 cm ³ /cm ³ (szórás 0,019)	1,67 g/cm ³	40 m ² /m ³

2. táblázat. A vizsgált gumiőrlemény jellemzői

Korábban kimutattuk, hogy a különböző gyártmányú abroncsok anyagukat tekintve lényegesen nem különböznek egymástól, ezért az oldószeres vizsgálatokat márkától függetlenül használt gumiabroncsok keverékéből előállított gumiőrleményekkel végeztük el. A gumiőrleményben a hazai forgalomban lévő összes abroncstípus fellelhető: különböző gyártók használt személy- és teherautó, targonca, babakocsi és mezőgazdasági járművekhez készült gumiabroncsai.

A vegyipar legnagyobb volumenben, illetve gyakorisággal használt oldószereit vizsgáltuk, kiegészítve a 95-ös kutatási oktánszámú benzinnel: ezek a diklórmetán (DKM), ciklohexán, normál-hexán (továbbiakban *n*-hexán), aceton, etil-acetát, normál-heptán (továbbiakban *n*-heptán), gamma-valerolakton (GVL) és benzin (kutatási oktánszáma 95).

Az időjárás hatását az áztatási hőmérséklet változtatásával modelleztük, figyelembe véve az oldószerek forráspontját.

A duzzasztási kísérletekhez alkalmazott oldószerek által különböző hőmérsékleten előidézett gumitömeg- és térfogat-növekedéseket a 3. táblázat foglalja össze. A megadott értékek párhuzamos kísérletek átlagai, amelyek kezdetben ugrásszerű növekedést mutatnak, majd első 15–30 perc elteltével ez a növekedés lassul, és egy adott értékhez tart (l. 2. ábra). Az oldószerek diffúziója jelentős mértékű volt a kísérletek első 15–20 percében, majd lassulást követően a duzzadás megállt.

A benzinnel, mint keverék oldószerral végzett kísérleteknél is megfigyelhetjük a kezdeti jelentős, ugrásszerű tömeg- és térfogat-növekedést, majd a további növekedést egy korábban tapasztaltakhoz hasonló tendenciájú görbével jellemezhetjük (l. 2. ábra). A 20, 30 és 50°C-on végzett kísérletek során mért tömeg- és térfogatnövekedés-értékek nem térnek el jelentősen egymástól, így azt mondhatjuk, benzin esetében a hőmérsékletnek nem volt jelentős hatása a gumiőrlemények térfogat-növekedésére.

A legnagyobb mértékű térfogati duzzadást ciklohexán oldószerral értük el. A vizsgált oldószerek térfogatnövekedést okozó hatása csökkenő sorrendben a következő:

ciklohexán > benzin (95) > DKM > n-heptán > n-hexán > GVL > etil-acetát > aceton.

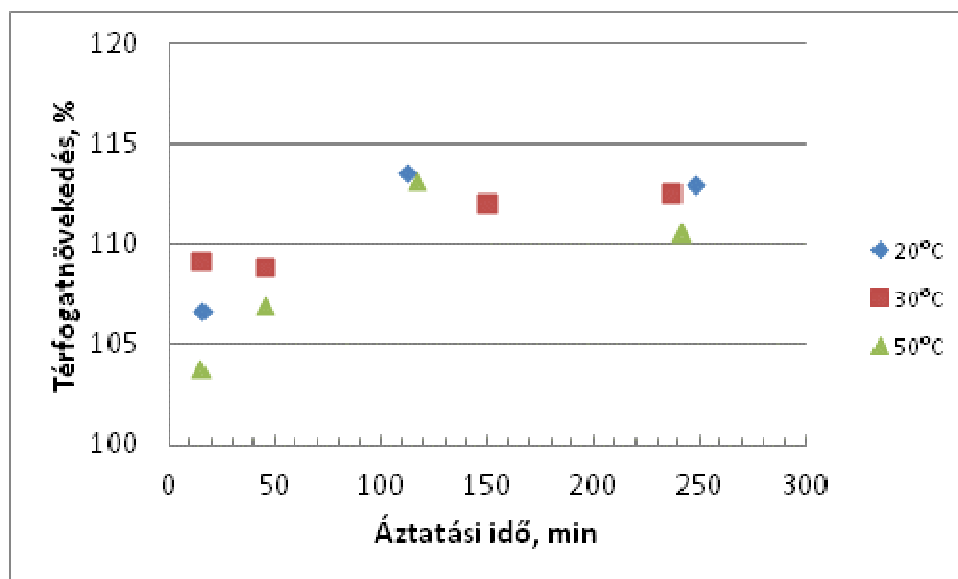
Tömegnövekedés tekintetében a vizsgált oldószerek hatása csökkenő sorrendben a következő:

DKM > ciklohexán > benzin (95) > n-heptán > n-hexán > etil-acetát > GVL > aceton.

Oldószer	Oldószer forráspont, °C	Oldó- szer sűrűség, g/cm ³	Tömegnövekedés, %			Térfogatnövekedés, %			Oldószer színvált. színtel- lenről
			20°C	30°C	50°C	20°C	30°C	50°C	
Diklór-metán (DKM)	40	1,325	181,08	181,95	-	105,53	103,75	-	fekete
Ciklo-hexán	81	0,779	121,13	126,90	121,86	139,17	133,33	134,43	halvány- barna
<i>n</i> -hexán	69	0,659	44,46	52,11	48,80	52,78	66,53	65,69	halvány- barna
Aceton	56	0,791	5,32	5,17	-	11,25	11,69	-	vörös- barna
Etil-acetát	77	0,901	27,93	21,79	30,62	23,80	15,13	18,33	halvány- sárga
<i>n</i> -heptán	98,4	0,684	-	61,16	-	-	82,33	-	halvány- barna
gamma- valero- laktón (GVL)	208	1,050	-	17,35	-	-	37,78	-	színtelen
Benzin (95)	54–186	0,72– 0,77	112,62	110,69	108,63	130,74	125,63	126,05	sötét- barna

3. táblázat. A választott oldószerrel különböző hőmérsékleten végzett duzzasztási kísérletek során kapott tömeg- és térfogatnövekedés

Jól láthatjuk, hogy a térfogat-, illetve a tömegnövekedés sorrendje változik, amelynek oka az egyes oldószer sűrűség-különbségében keresendő. Amíg a diklórmetán (DKM) csak a harmadik a térfogatnövekedést tekintve, addig első helyre került a tömegnövekedést figyelembe véve, hiszen sűrűsége 1,325 g/cm³ (25°C-on és atmoszférikus nyomáson) (Molar 2013). Az oldószer sűrűségét tekintve a GVL-t várnánk a következő helyre a sorban, ellenben a ciklohexán következik, köszönhetően annak, hogy a GVL-hez képest jelentősebb mértékű a gumi polimerbe történő diffúziója, és ebből következően jelentősebb az általa okozott tömeg- és térfogatnövekedés. Míg GVL-t alkalmazva mindössze közel 38% térfogat- és 17% tömegnövekedést mértünk, addig ezek az értékek messze elmaradnak a ciklohexán által okozott 133 és 127%-os térfogat- és tömegnövekedéstől. Látható, hogy csak azonos mértékű térfogatnövekedés esetén vizsgálhatók csak a sűrűségkülönbség miatt adódó tömegnövekedési sorrendben kapott eltérések.



2. ábra. A benzinbe történő áztatás hatása a gumigranulátumra

A diklórmetán, és az acetón esetében a hőmérsékletnek nincs lényeges hatása a tömegnövekedés mértékére, azonban ciklohexán, *n*-hexán esetében egy maximumos, vagyis 30°C-on volt a legnagyobb mértékű a duzzadás, míg etil-acetát esetében egy minimumos görbét kapunk, vagyis 30°C-on volt a legkisebb mértékű a duzzadás (l. 3. táblázat).

Az oldószer színének változása arra enged következtetni, hogy nemcsak duzzadás, hanem extrakció is történik az áztatás során. Szembetűnő változást okozott a diklórmetánban történő áztatás, amely esetben a színtelen oldószer feketére változott. Jelentős színbeli változás okozott még a benzin, amely a kísérleteket követően sötétbarna lett. Acetón oldószerrel végzett kísérleteket tekintve jelentős térfogati, vagy tömeget érintő változást nem tapasztaltunk, de az oldószer vöröses-barnára színeződött. Ciklohexán, *n*-hexán és *n*-heptán esetén halvány barna, etil-acetát esetén halványsárga elszíneződést tapasztaltunk, míg a GVL oldószer nem színeződött el (l. 2. ábra).

A KÍSÉRLETEK EREDMÉNYEINEK KIVETÍTÉSE GUMIABRONCSRA

Laboratóriumi kísérleteket 1–2 mm tartományba eső átmérőjű, 0,49 g/cm³ halomsűrűségű, 0,704 cm³/cm³ hézagterefogatú gumiőrleménnyel végeztük, melynek részecske sűrűsége 1,67 g/cm³ volt. A gumiőrlemény szemcsék viszonylag nagy, 1,5 mm-es átlagos átmérővel számolva 40 m²/m³ fajlagos felületűek.

Egy jó viszonyszámot kaphatunk akkor, ha a gumiőrlemény minták által felvett oldószermennyiséget a minták összfelületére vonatkoztatjuk a jellemző időtartományban. Az oldószerbe történő áztatást több óráig, egyes esetekben egy napig is elvégeztük, azonban a legintenzívebb méretnövekedés a mintákon, vagyis a maximális oldószer felvétel a kísérletek elején ugrásszerűen ment végbe. A 4. táblázatban foglaltuk össze az egyes oldószerekhez és áztatási hőmérsékletekhez tartozó legnagyobb duzzadást jelentő időintervallumokat és a felvett oldószermennyiségét g/m² gumifelület/min mértékegységben.

Oldószer	Maximális oldószer felvétel, g/m ² gumifelület/min (különböző hőmérsékleteken a jellemző időtartományokban)						Oldószerfelvétel sebessége tenyérnyi (0,02 m ²) gumiabroncs felületre 30°C-on, g/min
	20°C	idő, min	30°C	idő, min	50°C	idő, min	
Diklórmetán (DKM)	140,92	5-10 között	132,49	5-10 között	na	na	2,65
Ciklohexán	5,61	5-90 között	9,09	5-60 között	32,69	15-30 között	0,18
<i>n</i> -hexán	13,56	0-10 között	20,45	0-10 között	18,80	0-10 között	0,41
Aceton	3,55	0-5 között	4,23	0-5 között	na	na	0,08
Etil-acetát	8,75	0-15 között	6,48	0-16 között	8,55	0-15 között	0,13
<i>n</i> -heptán	na	na	15,24	0-15 között	na	na	0,30
gamma- valerolakton (GVL)	na	na	1,76	0-30 között	na	na	0,04
Benzin (95)	27,38	0-16 között	28,81	0-15 között	30,97	0-15 között	0,58

4. táblázat. Gumiórlemény 1 m² felületére eső maximális oldószer áram a jellemző érintkezési idők figyelembevételével, továbbá a gumiabroncs talajjal történő érintkezési felületére számolt oldószerfelvétel (na: nincs adat)

Habár a gumiabroncs felülete nagynak tekinthető különösen a sokféle futófelületi mintának köszönhetően, a talajjal történő érintkezés mindössze tenyérnyi felületen történik abroncsenként. Ha feltételezzük, hogy oldószer tócsában állunk meg, akkor ez a tenyérnyi felület fog érintkezni az oldószerrel. A tenyérnyi felületet 10 cm × 20 cm = 0,02 m²-nek véve ezen felületen felvett oldószer mennyisége egy percre vonatkoztatva diklórmetán esetében a legnagyobb 2,65 g/min. Jelentős továbbá a benzinre kapott 0,58 g/min-es érték is. Ezen oldószer gumiabroncsba történő diffúziójának sebességét azonban nem tekinthetjük kizárólagos adatnak, hiszen jelentős mértékben befolyásolják a felszívódást az aktuális időjárási körülmények, továbbá az egyes oldószer gőztenzió értékei is, amelyek a párolgással vannak szoros kapcsolatban.

Azért, hogy megvizsgáljuk az egyes oldószer illékonyságát, a ChemCAD 6.1. szimulációs szoftver adatbázisában található konstansok felhasználásával és az Antoine-egyenlet segítségével kiszámoltuk azok gőznyomását különböző hőmérsékleteken

$$p_0 = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E\right) \quad (1),$$

ahol p_0 a tiszta oldószer gőznyomása (Pa), A, B, C, D, E az Antoine-egyenlet konstansai, T a hőmérséklet (K).

A képlet szerint kiszámoltuk a vizsgált oldószer vegyületek gőznyomásait 20, 30, 38, és 50°C hőmérsékleteken; a szénhidrogének elegyéből álló motorbenzinre az EN 13016-1-ben térségünkre előírt – 38 °C melletti – (Reid) gőznyomás-tartományt (nyáron 45–60 kPa, télen 60–90 kPa) vettünk figyelembe. Az 5. táblázatból látható, hogy 38°C-on a diklórmétán gőznyomása a legnagyobb (95 kPa), ezt követi a benziné (nyáron 45–60, télen 60–90 kPa).

Gőznyomás, kPa	DKM	Ciklo- hexán	n- hexán	Ace- ton	Etil- acetát	n- heptán	GVL	Benzin (95) Reid-féle gőznyo- más*
20°C	48	10	16	25	10	5	0	
30°C	71	16	25	38	16	8	0	
38°C	95	23	35	52	23	11	0	45–90
50°C	144	36	54	82	38	19	0	

5. táblázat. A vizsgált oldószer Antoiné-egyenlettel számolt gőznyomásai különböző hőmérsékleten

* Irodalmi adat MOL 95-s oktánszámú benzinének biztonsági adatlapjáról

Mindezek alapján megállapítható, hogy a gumi jelentős mértékű duzzadását okozó oldószeresek közül a diklórmétán és a benzin a legillékonyabbak, így duzzadás csak abban az esetben jön létre, ha az egész gumifelületet ezekbe az oldószerbe áztatjuk (a ciklohexán kevésbé illékony). Ha diklórmétánt vagy benzint öntünk a gumiabroncsra, abban jelentős változást nem fog okozni, mert ezen vegyületek párologási sebessége nagyobb, mint a gumiabroncsba történő diffúziójuk sebessége. A párologást gyorsítja, ha fúj a szél, de kedvezően hat a nyári meleg is, mivel a felmelegedett gumiabroncsról gyorsabban párolog el a benzin. Az elpárologott oldószeres illékony szerves anyagként jelennek meg a levegőben, egészségügyi és környezetvédelmi problémát okozva, de ez nem képezi tárgyát vizsgálatainknak.

AZ OLDÓSZEREK ELEMZÉSE

Az oldószeres tömegspektrométerrel kapcsolt gázkromatográf (GC-MS) elemzését Agilent 6890 Plus gázkromatográf (kolonna HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, injektor hőmérséklete 300°C, kolonna hőmérséklete 80°C, detektor hőmérséklete 300°C, vivőgáz: hélium 1 ml/min) végeztük. Az elemzés során egyértelmű bizonyítékot kaptunk arra, hogy nemcsak duzzadás és extrakció, hanem kémiai reakció is történt a gumi mátrixban. A GVL kivételével az összes oldószerben megjelent egy amin vegyület, amelyet a GC-MS készülék NIST MS nevű

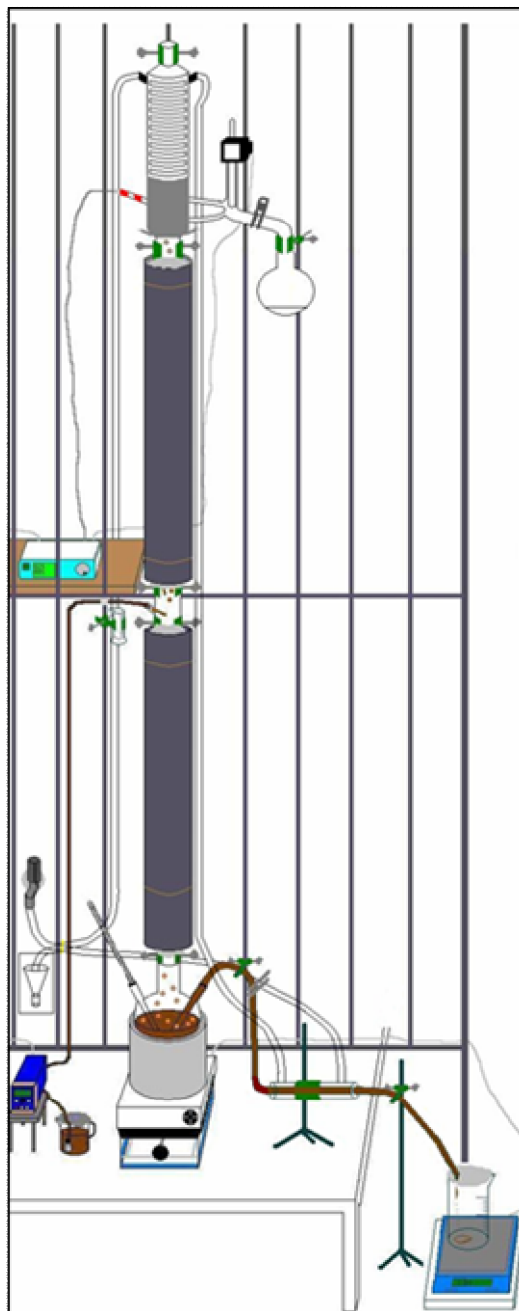
szoftvere 78%-os biztonsággal azonosított be: 1,4-benzoldiamin-N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil. A GC-MS analízis alapján elmondhatjuk, hogy ezt a vegyületet normál-hexán, etil-acetát, ciklohexán, normál-heptán, acetón és diklórmétán oldószerekkel is elő tudtuk állítani. Ez a nitrogéntartalmú vegyület a textilhez kötődő műgyantákból vagy izocianátokból keletkezik, illetve vonható ki. Mivel a gumikeverékekbe gyakran rezorcint és formaldehid-donort (hexametilén-tetramin, hexa-metoxi-metilmelamin, pl. Cohedur® A) tesznek, a megjelenő nitrogéntartalmú vegyület a formaldehid-donor vegyületekből is adódhat.

AZ OLDÓSZEREK REGENERÁLÁSA

A kísérletekhez használt oldószereket desztillációs eljárással regeneráltuk, újbóli felhasználás céljából. A többszörös elpárologtatáson és kondenzáción alapuló rektifikálást szakaszos és folyamatos üzemmódban is lehet végezni. Ennek kiválasztásakor két szempontot vettünk figyelembe: a feldolgozandó anyagmennyiséget és azt, hogy szükség van-e szegényítő oszloprészre. Tekintettel arra, hogy a laboratóriumi kísérletek során minden oldószerezrel és hőmérsékleten egységesen 2×50 ml mennyiséggel dolgoztunk, majd elemzés után az azonos oldószereket összeöntöttük, így is kevés volt az oldószer mennyisége, emiatt szakaszos desztillációt választottunk a regeneráláshoz. A szakaszos desztilláció ugyanis kis anyagmennyiségek szétválasztására is alkalmas és jelen esetben eredményesebben alkalmazható a folyamatos desztillációnál. A szakaszos desztilláció kivitelezésekor az oszlop teljes egésze dúsító / rektifikáló feladatot végzett, és nem tartalmazott szegényítő részt. A kísérleti berendezés felépítése a 3. ábrán látható.

A nagy mennyiségben illékony szerves komponenseket (VOC) tartalmazó hulladékoldószer elegyek regenerálására kidolgozott metodika (Koczka, K & Mizsey, P 2010; Tóth, AJ & Gergely, F & Mizsey, P 2011) középpontjában a desztilláció áll. Ezzel a módszerrel a nagy kémiai oxigénigényű (KOI) és nagy adszorbeálható szerves halogéntartalmú (AOX) technológiai hulladékvizeket lehet kezelni úgy, hogy a bennük lévő szerves anyag kinyerhető és oldószerként akár más iparágban újrahasznosítható (Mizsey, P & Tóth, AJ 2012). Ez a hulladékvízre kidolgozott kezelési módszer tökéletesen megfelel a kísérleteink során használt oldószerek regenerálására, mivel az oldószerek illékonyságuknak köszönhetően lepárolhatók, és a gumiból kioldott színezőanyagok pedig a fenéktermékben koncentrálhatóak.

A regenerálást frakcionált szakaszos desztillációval végeztük el atmoszférikus nyomáson, vagyis a fejterméket frakciónként vettük el és elemeztük. A desztilláció maradékát megszáritottuk, majd a fekete színű kocsonyás anyagot röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) segítségével analizáltuk. Az alkalmazott műszer: röntgen-fluoreszcenciás mérőfej (sugárforrás és Canberra SSL 8016 Si(Li) félvezető detektor), továbbá Canberra DSA-1000 digitális spektrum analízátor volt.



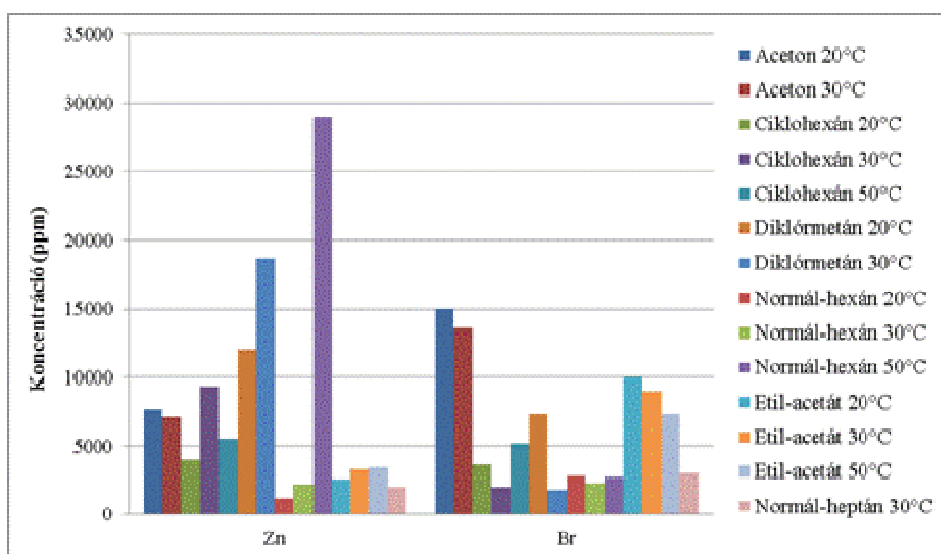
3. ábra. A kísérleti rektifikáló oszlop sematikus felépítése (Tóth, AJ 2011)

A maradék tartalmazta a gumi mátrixból kioldott szerves komponenseket, amelyek közül kiemelkedő mennyiségben a kén van jelen. Az etil-acetáttal 30°C-on végzett kísérletnél volt a legmagasabb a kioldott kén mennyisége: 7,90 m% a kioldott szárazanyag tömegre vonatkoztatva.

A kén megjelenése az extraktumokban (oldószer-regenerálás után a szárított desztillációs maradékban) egyértelműen igazolja a kén-hidrogén keresztkötések, továbbá a gumi elasztomerben a keresztkötést jelentő diszulfid hidak felbomlását. Habár az oldószer gumi mátrixba történő diffúzióját intenzifikálja a hőmérséklet emelése, az általunk kapott

eredmények ellentmondanak ennek, hiszen az áztatás hőmérsékletének növekedésével a kioldódott kén mennyisége csökkent. Ez alapján azt feltételezzük, hogy magasabb hőmérsékleten az oldószer reagált a gumi-elasztomerrel, míg alacsonyabb hőmérsékleten „csak” a keresztkötéseket bontotta meg.

A desztillációs maradékok nyomelemek vizsgálatát tekintve kiemelkedő mennyiségű cinket és brómot tudtunk kimutatni a (l. 4. ábra). A 4. ábrán feltüntetett koncentráció értékek a megszáritott desztillációs maradék tömegére vonatkoztatott értékek. Valószínűsíthetően a cink a gumigyártási technológiából adódik, a bróm jelenléte pedig az égésgátlók adagolására vezethető vissza.



4. ábra. Megszáritott desztillációs maradékok száraz tömegére vonatkoztatott cink- és bróm tartalmak

ÖSSZEFOGLALÁS

Laboratóriumi kísérleteket végeztünk annak bizonyítására, hogy a benzín és a vegyiparban leggyakrabban vagy legnagyobb volumenben alkalmazott oldószerek milyen mértékben befolyásolják az autógumit. A kísérletekhez fémmentes 1–2 mm átmérőjű gumiórleményt használtunk, amelyből ismert mennyiséget 8 különböző oldószerbe áztattunk. Kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy az áztatással duzzadás, extrakció és kémiai reakció is történt a gumi mátrixban. Megállapítottuk, hogy az áztatási időnek jelentős szerepe van, azonban az áztatás hőmérséklete (20–50°C) jelentősen nem befolyásolja a gumi által felvett oldószer mennyiségét. Az oldószerek GC-MS elemzése alapján megállapítható, hogy a gumiabroncsban a textilhez kötődő műgyanták vagy izocianátok a vizsgált oldószerekkel reagálva amin vegyületet képeznek, amely illékony szerves komponensként jelenik meg az oldószerben. Nyomelem vizsgálat tekintetében megállapítottuk, hogy az égésgátlóként használt bróm, továbbá csúsztató, formaleválasztó anyagként cink-sztearát formájában adagolt cink az oldószer regenerálás maradékaként megszáritott fenéktermékben akár 3 m% koncentrációban is jelen lehet.

KÖVETKEZTETÉSEK

Vizsgálataink során körbejártuk azt a kérdést, hogy vajon az autógumira fröccsenő benzin okoz-e valamilyen változást a gumiban. Kutatásunk alapján megnyugtató eredmények születtek: a gumiabroncsra ráfröccsenő benzin és diklórmetán nagy illékonysága miatt gyorsan párolog, és ez a párologás intenzívebb, mint a gumiba történő diffúziójuk. Emiatt a gumiabroncs jelentős mértékű duzzadására számíthatunk akkor, ha a teljes gumiabroncs teljes felületét benzinbe, vagy diklórmetánba áztatjuk. Mivel a hétköznapi életben vegyszerek maximum egy tenyérnyi felületen (0,02 m²) lépnek érintkezésbe a gumiabronccsal (pl. megállunk egy oldószeres tócsában, vagy a benzin ráfröccsen az abroncsra), a kis felület és a rövid érintkezési idő miatt nem kell aggódnunk, hogy az oldószerek jelentős változást okoznának gumiabroncsunkban.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatócsoport köszönetét fejezi ki KMR - 12-1-2012-0066 számú „Hulladék gumiabroncs összetevőinek szelektív és teljeskörű újrahasznosítása” című pályázat anyagi támogatásáért.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- Cowie, JMG 1973, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, International Textbook Co. Ltd, London, p. 258.
- Czvikovszky, T & Nagy, P & Gaál, J 2007, *A polimertechnika alapjai*, Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ, Budapest.
- Dick, JS 2001, *Rubber Technology, Compounding and Testing for Performance*, Carl Hanser Verlag, Munich.
- Fedors, RF 1979, 'Absorption of liquids by rubber vulcanizates', *Polymer*, vol. 20, issue 9, 1045–1172.
- Koczka, K & Mizsey, P 2010, 'New area for distillation: wastewater treatment', *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 54, no. 1, 41–45.
- Mizsey, P & Tóth, AJ 2012, 'Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fizikokémiai módszerekkel történő kezelésénél', *Ipari Ökológia*, vol. 1, no. 1, 101–125.
- Molar 2013, Diklórmetán biztonsági adatlapja, Molar, megtekintve 2013. április 30, www.molar.hu/pdf/bt02590.pdf.
- Pálfi, L, 2010, 'A súrlódás hiszterézis komponensének végeselemes modellezése gumi-érdes felület csúszó pár esetén', PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Gép- és Terméktervezés Tanszék, megtekintve 2013. április 30, 30, <http://www.omikk.bme.hu/collections/phd/Gepeszmernoki_Kar/2011/Palfi_Laszlo/ertekezes.pdf>, p. 13.)
- Sienkiewicz, M & Kucinska-Lipka, J & Janik, H & Balas, A 2012, 'Progress in used tyres management in the European Union: A review', *Waste Management*, vol. 32, no. 10, 1742–1751.
- Tóth, AJ 2011, 'Gyógyszergyári hulladékvizek fiziko-kémiai kezelése', MSc diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Budapest.

Tóth, AJ & Gergely, F & Mizsey, P 2011, 'Physicochemical treatment of pharmaceutical process wastewater: distillation and membrane processes', *Periodica Polytechnica-Chemical Engineering*, vol. 55, no. 2, 59-67.