

Využití odpadní pryžové drti z pneumatik jako plniva do geopolymeru

Bc. Hana Koníčková

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Hana KONÍČKOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Využití odpadní pryžové drti z pneumatik jako plniva do geopolymery**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši o problematice odpadních pneumatik.
2. Provedte laboratorní experimentální studii solidifikace odpadní pryžové drti z pneumatik v geopolymerní matici.
3. Provedte testy fyzikálně-chemických a mechanických vlastností připravených zkušebních těles.
4. Výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Časopisy Odpady, Odpadové fórum, Waste, časopisy abstrahované v databázi Web of Science, Sbírka zákonů ČR.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

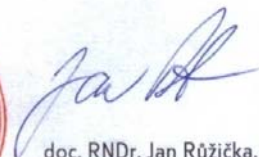
Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bylo testováno využití odpadní pryžové drti z pneumatik jako plniva do geopolymery. Testovány byly dvě frakce pryžové drti lišící se velikostí částic. Byla připravena zkušební tělesa geopolymery s různými obsahy pryžové drti. U zkušebních těles obou frakcí pryžové drti byly provedeny testy pevnosti v tlaku a u tělísek obsahujících jemnější frakci pryžové drti bylo provedeno měření houževnatosti. Dále byly provedeny vyluhovací testy připravených zkušebních těles v destilované vodě a ve výluzích byly stanoveny hodnoty pH, elektrické konduktivity, koncentrace zinku a celkového organického uhlíku. Z geopolymery obsahujícího 25 % odpadní pryžové drti byla připravena dlaždice, která byla umístěna do chodníku pro dlouhodobé sledování odolnosti vůči povětrnostním podmínkám.

Klíčová slova:

odpadní pryžová drť, pneumatika, geopolymer, zkušební tělesa, pevnost v tlaku, vyluhovací test

ABSTRACT

The use crushed waste rubber from tires as a filler in the geopolymer was tested. Two fractions of the crushed rubber with different particle sizes were used for the tests. Test specimens of geopolymers with different contents of crushed rubble were prepared and their compressive strength were measured. The specimens containing the finer fraction of the crushed rubber were also tested for toughness. Further, the leaching of the test specimens in distilled water was carried out and values of pH, electric conductivity, concentration of zinc and total organic carbon in the extracts were determined. A tile from geopolymer mixture containing 25 % of waste crushed rubber was prepared. The tile was placed on the pavement for long-term monitoring for resistance to weather conditions.

Keywords: crushed waste rubber, tyre, geopolymer, test specimens, compressive strength, leaching test

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a podmětné připomínky při zpracovávání této diplomové práce. Hlavně děkuji mým rodičům za podporu v průběhu studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PNEUMATIKY	12
1.1 STAVBA PNEUMATIK	12
1.1.1 Plášť pneumatik.....	13
1.1.1.1 Jednotlivé části pláště pneumatiky	14
1.2 SLOŽENÍ PNEUMATIK.....	16
1.2.1 Kaučuky	17
1.2.2 Přísady do kaučukových směsí	19
2 NAKLÁDÁNÍ S PNEUMATIKAMI	22
2.1 NAKLÁDÁNÍ S PNEUMATIKAMI V ČESKÉ REPUBLICE.....	22
2.1.1 Zpětný odběr použitých pneumatik.....	23
2.1.2 Připravované změny ve zpětném odběru pneumatik	25
2.1.3 Materiálové využití použitých pneumatik.....	26
2.1.3.1 Drcení a granulace	26
2.1.3.1.1 Gumoasfalt.....	28
2.1.3.2 Regenerace.....	30
2.1.3.3 Pyrolýza	30
2.1.3.4 Protektorování.....	31
2.1.4 Energetické využití použitých pneumatik.....	33
2.1.4.1 Cementárny	33
2.1.4.2 Spalovny odpadů.....	34
2.1.4.3 Výroba elektřiny	34
2.1.4.4 Výroba páry	34
2.2 NAKLÁDÁNÍ S PNEUMATIKAMI V EVROPSKÉ UNII.....	35
2.2.1 Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES o spalování odpadů	35
2.2.2 Směrnice Rady 1999/31/EC o skládkování odpadů.....	35
2.2.3 Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/EC o vozidlech s ukončenou životností	36
2.3 RECYKLACE PNEUMATIK	37
2.3.1 Stav recyklace a využití pneumatik v Evropě i ve světě.....	37
2.3.2 Produkty z recyklátů	39
2.3.3 Využití pneumatik v ČR.....	40
3 GEOPOLYMERY	41
3.1 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ GEOPOLYMERŮ	43
3.1.1 Suroviny pro výrobu geopolymery	43
3.1.2 Kompozitní materiály.....	44
II PRAKTICKÁ ČÁST	45
4 STANOVENÍ CÍLŮ	46
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	47

5.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	47
5.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	49
5.3	POUŽITÉ METODY	50
5.3.1	Kryogenní mletí pryžové drti	50
5.3.2	Získání frakcí pryžové drti pomocí přesívání	50
5.3.3	XRF analýza	50
5.3.4	Mikroskopické porovnání frakcí pryžové drti	51
5.3.5	Výroba zkušebních těles geopolymeru	51
5.3.6	Pevnost v tlaku	53
5.3.7	Vodný výluh	53
5.3.8	Rázová houževnatost	53
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	55
6.1	KRYOGENNÍ MLETÍ PRYŽOVÉ DRTI	55
6.2	XRF ANALÝZA	55
6.3	MIKROSKOPICKÉ POZOROVÁNÍ FRAKČÍ PRYŽOVÉ DRTI	56
6.4	ZKUŠEBNÍ TĚLESA GEOPOLYMERU	58
6.5	PEVNOST V TLAKU	60
6.6	VODNÝ VÝLUH	62
6.6.1	pH	62
6.6.2	Elektrická vodivost	64
6.6.3	Koncentrace zinku	65
6.6.4	Celkový organický uhlík	67
6.7	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST	69
	ZÁVĚR	71
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	72
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	76
	SEZNAM OBRÁZKŮ	78
	SEZNAM TABULEK	79
	SEZNAM PŘÍLOH	80

ÚVOD

Pneumatiky a odpady z jejich výroby jsou stále větším problémem životního prostředí, protože nejsou biologicky rozložitelné a jejich komponenty nelze snadno navrátit. Přitom pneumatika v sobě skrývá zátěž životního prostředí již ve fázi výroby - poměrně značnými nároky na energie, spotřebou přírodních zdrojů včetně značných nároků na dopravu ze vzdálených zdrojů. V současné době řešíme zvyšující se nárůst ojetých pneumatik a to díky velkému rozmachu automobilismu za posledních let.

Navíc po roce 2010 nebude možno spalovat staré pneumatiky v cementárnách v rámci Evropské unie [1]. Načež si klademe otázku, kam s ojetými pneumatikami, které se stávají stále větší zátěží pro životní prostředí?

V poslední době se využívá materiálová recyklace pneumatik ve stavebnictví, především ve výrobě asfaltů, kde se stále hledají nové materiály obrusných vrstev netuhých vozovek, které mají vyšší odolnost a vyšší životnost. Proto se drcené pryže z ojetých pneumatik, používají jako přídavek do asfaltových směsí [2].

Diplomová práce si klade za cíl vytvořit a charakterizovat takový kompozitní materiál, který vznikne využitím odpadní pryžové drti z pneumatik, jako plniva do geopolymery. Geopolymery jsou anorganické, uměle vyrobené polymerní materiály, připravované reakcí základních hlinito-křemičitanových minerálů v zásaditém prostředí za normální teploty a tlaku.

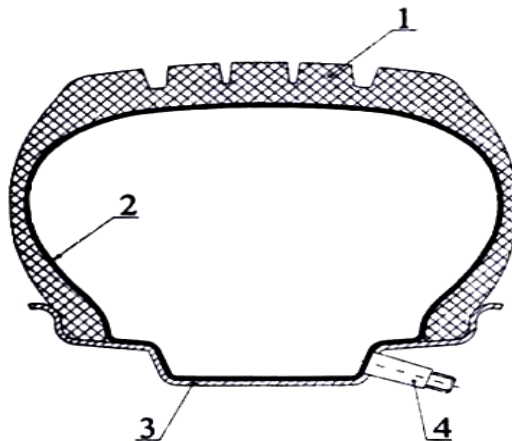
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PNEUMATIKY

Pneumatika je celek složený z několika součástí, jinými slovy, je to neoddělitelný soubor materiálů s velmi odlišnými vlastnostmi, jejichž výroba vyžaduje velkou přesnost [3]. Je to dutá pryžová obruč kol silničních vozidel, sloužící k tlumení nárazů a otřesů na nerovnostech vozovky. Dále musí odolávat smyku za různých povětrnostních podmínek, být odolná proti průrazům a oděrům. U pneumatik pro osobní vozidla dochází k opotřebení po ujetí cca 30 000 až 70 000 km. Rychlost opotřebení a tedy i životnost pneumatiky závisí na jejím druhu, materiálovém složení, pravidelné údržbě, způsobu provozování a technickém stavu vozidla [4].

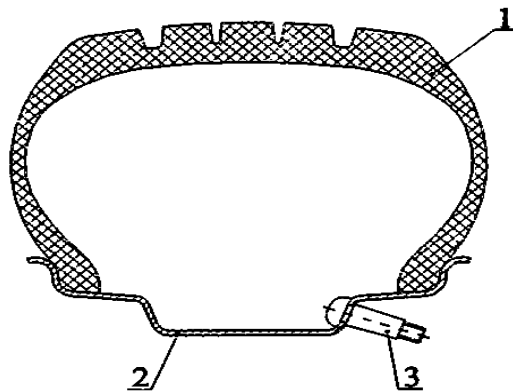
1.1 Stavba pneumatik

Pneumatika se skládá s různých materiálů a strukturních složek, které přispívají ke zlepšení jejich užitkových vlastností. Složení pneumatik závisí na jejich typu [4]. Pneumatika je souborný název pro plášť, popřípadě duši a ochrannou vložku namontovanou na ráfek kola (viz Obr. 1-2). Plášť (u bezdušové pneumatiky) popřípadě duše (u dušové pneumatiky) jsou naplněny tlakovým médiem [5].



Obr. 1. Řez pneumatikou s duší:

1- plášť, 2- duše, 3- ráfek, 4- ventil [6]



Obr. 2. Řez pneumatikou bezdušovou:

1- plášť, 2- ráfek, 3- ventil [6]

1.1.1 Plášť pneumatik

Jednotlivé části pláště mají pro funkci pneumatiky specifickou důležitost (viz Obr.3). A proto všem částem pláště pneumatiky se věnuje velká pozornost, jak z hlediska jejich konstrukce, tak i z hlediska stavby kaučukových směsí. Dokonalé poznání části pneumatiky umožňuje výběr konstrukce i složení směsí tak, aby vyhovovaly požadavkům na bezpečnost jízdy motorového vozidla i na životnost pneumatiky [5]. Plášť je vnější pružnou částí pneumatiky, která umožňuje při styku s vozovkou přenášení veškeré síly z vozovky na vozidlo a naopak.

Skládá se z kostry zhotovené z pogumovaných kordových vložek, která je zakončena patkou obsahující ocelová lana, dále z nárazníků tvořících přechod mezi kostrou a běhounem, z běhounu a bočnice. U bezdušových pneumatik je duše nahrazena pryžovou těsnicí vrstvou, která zabraňuje úniku vzduchu [5].



Obr. 3. Složení pláště pneumatiky : 1 - běhoun, 2– nárazníky, 3 – korunové zesilující nárazníky, 4 - kostra pneumatiky, 5 - vnitřní vložka, vrstva vzduchotěsné syntetické pryže, 6 - patka pláště [7]

1.1.1.1 Jednotlivé části pláště pneumatiky

Běhoun

Běhoun je vzorkovaná část pneumatiky, která je v kontaktu s vozovkou. V místě kontaktu musí být běhoun schopen odolávat značným tlakům. Směs běhounu musí být schopna uchycení na všech typech povrchu, odolávat opotřebení a obušování a měla by se co nejméně zahřívat [7].

Nárazníky

Zpevněné jemnými, velmi pevnými ocelovými lanky mezi dvěma vrstvami pryže. Tyto dvě vrstvy (někdy jich bývá více) jsou přilepené k sobě a k ploše běhounu a svírají úhel asi 60 stupňů. Ocelová lanka kříží tkaninu pláště a tvoří s ní výztužné trojúhelníky [3].

Korunové zesilující nárazníky

Snížením úhlu smyku dochází ke zvýšení kontroly nad vozidlem v zatáčce. Vozidlo je méně náchylné ke smyku a tudíž rychlost v zatáčce se může zvýšit. Toto zajišťují nárazníky [7].

Kostra pneumatiky

Její složení je z textilních vláken. Vlákná kostry jsou uložena rovnoběžně vedle sebe a jsou zalita do pryže. Kostra je klíčovou složkou ve struktuře pneumatiky a zajišťuje její odolnost proti tlaku [7].

Vnitřní vložka, vrstva vzduchotěsné syntetické pryže

Nachází se uvnitř pneumatiky a má stejnou funkci jako duše, která se používala u starších typů pneumatik [7].

Patka pláště

Její úlohou je přenášet točivý moment motoru a brzdění z ráfku pneumatiky až na styčnou plochu pneumatiky s vozovkou. Patní lana, kterými je patka vyztužena, pomáhají držet pneumatiku na ráfku [3].

1.2 Složení pneumatik

Pneumatika je složena ze tří materiálů a to pryže, textilu a ocele (viz Tab. 1). Díky tomuto materiálovému složení jsou pneumatiky velmi stabilní a při běžných podmínkách nedochází téměř k jejich rozpadu. Pryž se získává vulkanizací kaučukové směsi.

Suroviny a materiály používané pro výrobu směsí významně ovlivňují jakost pneumatik. Pouze z kvalitních surovin a materiálů, lze vyrobit plášť pneumatiky. Složení směsí používaných při výrobě pláště pneumatik, patří mezi přísně střežená tajemství jednotlivých výrobců [8].

Tab. 1. Materiálové složení pneumatik [9]

Materiál	Objem pneumatik [%]
Kaučuk / elastomer	45 - 48
Saze	22
Ocel	15 – 25
Textil	0 – 5
ZnO	1 – 1,2
Síra	1
Selen a Tellur	0 – 0,2
Další přísady*	6 – 8

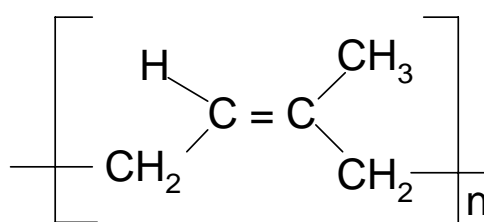
Kde : * urychlovače, aktivátory, plniva, pigmenty, změkčovadla, antioxidanty aj.

1.2.1 Kaučuky

Kaučuky jsou přírodní nebo syntetické polymery, tyto polymery mají mimořádně vysokou elastickou deformaci. Jsou proto vysoce ohebné a odolné vůči oděru. Tyto vlastnosti se ještě zesílí slabým nasít'ováním kaučuku (tzv. vulkanizací), čímž vznikne materiál nazývaný jako pryž [10]. Kaučuk má mnohostranné uplatnění, ale nejvíce se používá k výrobě pneumatik [11].

Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk je chemicky cis 1,4 polyizopren (viz Obr. 4) [10]. Kaučuk je v podobě latexu získávaný ze stromu *Hevea brasiliensis* [11]. Pryžovitá rostlina *Hevea brasiliensis* byla původně divoká rostlina, později pěstovaná na plantážích Amazonie [10]. Kaučuk se může vysrážet například přidáním kyseliny mravenčí, poté se vypere vodou a suší teplým vzduchem. Takto se získá tzv. suchý kaučuk (bílá krepa). Suchý kaučuk se v pneumatikářství používá jen omezeně. Další variantou je tzv. uzený kaučuk (hnědá krepa), kde se plásty při sušení udí kouřem a tím konzervují proti plísním. Uzený kaučuk je velmi kvalitní i proto je v pneumatikářství hojně používán. Kaučukovníky se uměle pěstují na kaučukových plantážích v topických pásmech Jižní Ameriky, jihovýchodní Asie a Afriky, tam se přímo zpracovávají v džungli [8][10].



Obr. 4. Obecný vzorec přírodního kaučuku (NR) [10]

Přírodní kaučuk (NR) má vysokou odolnost proti oděru a velkou odrazivost (resilienci). Málo se zahřívá při dynamickém namáhání, má výbornou „konfekční lepivost“ a dobře se vulkanizuje [10].

Syntetické kaučuky

Rozdíl mezi přírodním a syntetickým kaučukem je v technologii jejich výroby [11]. Syntetický kaučuk je chemickou obdobou přírodního kaučuku a je nepostradatelnou surovinou pro výrobu plášťů pneumatik [8]. Nejčastěji se využívá izoprenový kaučuk (IR), butadienový kaučuk (BR), butadienstyrenový kaučuk (SBR) [8].

Izoprenový kaučuk (IR)

Je syntetický polymer, který se svými vlastnostmi nejvíce blíží vlastnostem přírodního kaučuku (NR). S použitím stereospecifických katalyzátorů (sloučeniny Ti a Li) se obsah cis 1,4 merů nejvíce blíží přírodnímu kaučuku [11]. Vulkanizát má oproti NR nižší modul a vyšší tažnost; nižší odolnost proti oděru, proto se nepoužívá do běhounů [10].

Butadienový kaučuk (BR)

Je produktem stereoregulární polymerace 1,3-butadienu. Spadá do syntetický významných kaučuků pro pneumatiky. Samostatně je obtížně zpracovatelný, používá se však hlavně ve směsích s SBR. Jako pryže mají nižší pevnost než u NR, jsou však stabilnější při vyšších teplotách a mají lepší odrazivost při nižších teplotách než NR [10][11].

Butadienstyrenový kaučuk (SBR)

Představuje nejdůležitější druh syntetického kaučuku, pro průmyslové zpracování. Vyrábí se buď emulzní polymerací (E-SBR) nebo roztokovou polymerací (S-SBR). Vulkanizátory SBR mají podobné vlastnosti jako u NR [10][11]. Vulkanizace sírou, podobně jako NR, pro lepší zpracovatelnost se mohou přidávat i změkčovadla [10].

Tab. 2. Přehled materiálového složení pryže dle typu dopravních prostředků [4]

Skupina pláštěů (pneumatik)	Typ eleastomerů v kaučukové směsi
Osobní	55 % SBR, 30 % BR, 15 % NR
Lehké nákladní	40 % SBR, 30 % BR, 30 % NR + IR
Těžké nákladní	20 % SBR, 25 % BR, 55 % NR + IR
Zadní traktorové	40 % SBR, 30 % BR, 30 % NR + IR

1.2.2 Přířady do kaučukových směsi

Aby se z kaučuku mohly připravit pryže požadovaných vlastností, musí se smíchat s různými přísadami. Mezi tyto přísady patří vulkanizační činidla, aktivátory vulkanizace, urychlovače vulkanizace, antidegradanty, plniva, změkčovadla, plastikační činidla, textil atd.

Vulkanizační činidla

Jsou to látky schopné vytvářet chemickou reakcí příčné vazby mezi řetězci kaučukového uhlovodíku [12]. Síra je nejpoužívanějším vulkanizačním činidlem pro přírodní i syntetický kaučuk. Dále se jako vulkanizační činidla využívá chlorid sirmý, organické peroxidy a další vulkanizační činidla [13].

Aktivátory vulkanizace

Je to skupina anorganických a organických látek, které ve směsích aktivují účinek vulkanizačních činidel. Sírová vulkanizace je aktivována některými kovovými kysličníky nebo soli [12]. Z anorganických aktivátorů jsou to především kysličníky kovů a z nichž nejpoužívanější je zinková běloba (ZnO), která se přidává do směsi v rozmezí 1-5 % (počítáno pro kaučuk). Zinková běloba je vhodná pro všechny typy urychlovačů.

Z organických aktivátorů je to sterearín, nebo-li směs kyseliny platinové a sterearové v poměru 1:1, který se používá jako změkčovadlo [13].

Urychlovače vulkanizace

Jsou to anorganické nebo organické látky, které urychlují průběh vulkanizace, zkracují vulkanizační dobu a snižují vulkanizační teplotu. Příznivě ovlivňují stárnutí pryže a zmenšují potřebné množství síry. Mají podstatný vliv na některé fyzikální vlastnosti vulkanizátu a to na pevnost, odolnost prolamování atd. Urychlovače lze rozdělit na pomalu, středně, rychle působící a ultraurychlovače. Mohou se používat samostatně nebo v kombinaci dvou i více druhů [13].

Antidegradanty

Je to souhrnný název pro antioxidanty a antiozonanty. Antidegradanty jsou to prostředky proti stárnutí. Přidávají se do směsí proto, aby se prodloužila životnost vulkanizátu z přírodního i syntetického kaučuku. Dělí se na zbarvující (např. naftylaminy) a nezbarvující (např. substituované fenoly) antidegradanty [12][13].

Plniva

Plniva se rozděluje na neaktivní a aktivní. Neaktivní plniva jsou vlastní plniva s malým nebo žádným ztužujícím účinkem a aktivní plniva neboli ztužovadla. Mezi plnivy a ztužovadly nelze vymezit přesné hranice, neboť některé plniva mají současně i ztužující účinek. Plniva zvětšují objem kaučukové směsi, ovlivňují tvrdost a tuhost směsi. Nejpoužívanějšími plnivy jsou saze, křída, kaolín, těživec nebo uměle srážený síran barnatý [13].

Změkčovadla

Změkčovadla jsou látky, které se přidávají do kaučukových směsí, aby se zlepšila jejich zpracovatelnost a následně ovlivnila některé vlastnosti vulkanizátu. Velký význam mají při používání syntetických kaučuků. Zvyšují lepivost kaučukových směsí, zlepšují

disperzi práškových přísad, snižují teplotu při míchání směsí a zlepšují některé vlastnosti vulkanizátu (např. odolnost proti stárnutí, slunečnímu záření, prostupu plynu apod.). Používanými změkčovadly jsou parafín, minerální oleje, vosky, přírodní a syntetický asfalt, cerezín, smrkový dehet atd.[12].

Plastikační činidla

Jsou to peptizační činidla též peptizátory, v gumárenském průmyslu umožňují zkrácení doby potřebné k plastifikaci kaučuků na viskozitu vhodnou pro zpracování (např. k usnadnění regenerace odpadu staré pryže) [12].

Textil

Dříve se používaly při výrobě pneumatik textilní materiály z přírodních surovin a to z bavlny, poté z chemických vláken (např. viskózového nebo polyamidového hedvábí). Později byly vyvinuty tkaniny s ocelovými lanky. Tkaniny v pryžových výrobcích zlepšují jejich jakost, pevnost a omezují tažnost a deformace. Textil dodává výrobkům rozměrovou i tvarovou stabilitu [13].

2 NAKLÁDÁNÍ S PNEUMATIKAMI

2.1 Nakládání s pneumatikami v České republice

Právní rámec zpětného odběru pneumatik v ČR se řídí následujícími právními předpisy (všechny ve znění pozdějších předpisů): Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů – § 38 zpětný odběr některých výrobků (dále jen „ZOV“), kde pneumatiky spadají do odpadů, na které se vztahuje povinnost zpětného odběru. Podle vyhlášky č. 353/2005 Sb. Ministerstva životního prostředí České republiky patří pneumatiky mezi výrobky se zpětným odběrem. Tato vyhláška je novelizovanou vyhláškou, kterou se mění vyhláška č. 237/2002 Sb., o podrobnostech způsobu provedení zpětného odběru některých výrobků, ve znění vyhlášky č. 505/2004 Sb. [14][16]. Pneumatiky spadají do seznamu odpadů, které je zakázáno ukládat na skládky všech skupin nebo využívat na povrchu terénu, a do kategorie odpadů, které lze na skládky ukládat jen za určitých podmínek. Podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady [15]. Okamžikem, kdy se použitá pneumatika stane odpadem, na rozdíl od ostatních výrobků ZOV, není zařazena mezi vybrané ani nebezpečné odpady. Stane se odpadem kategorie ostatní katalogového čísla 16 01 03 [16]. Pneumatiky spadají mezi odpady, které lze na skládky ukládat jen za určitých podmínek, a to pokud jsou využívány jako technologický materiál pro technické zabezpečení a uzavírání skládky v souladu s provozním řádem skládky, podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. [15]. Například řízená skládka Suchý důl u města Zlína v obci Mladcová (viz Obr. 5), využívá pneumatiky jako technické zabezpečení skládky.



Obr. 5. Řízená skládka Suchý důl u města Zlína v obci Mladcová

2.1.1 Zpětný odběr použitých pneumatik

Zpětný odběr použitých pneumatik zavedený zákonem o odpadech, stanovil princip zodpovědnosti výrobce za výrobek. Vzhledem minimu informací se zpětný odběr netěší dobré pověsti. Proto řešíme otázku co je možné udělat pro rychlejší růst úspěšnosti zpětného odběru pneumatik [17]. Také jsou důležité výsledky zpětného odběru pneumatik (viz Tab. 3), u kterých bylo porovnáno množství pneumatik uvedených na trh s množstvím zpětně odebraných pneumatik (vypočtena úspěšnost ZOV), s produkcí odpadních pneumatik a s počtem povinných osob [16].

Tab. 3. Vyhodnocení zpětného odběru výrobku pneumatik v ČR (2002-2007) [16]

Rok	Množství výrobků, na které se zpětný odběr vztahuje (t)	Množství zpětně odebraných výrobků (t)	Produkce odpadních pneumatik (t)	Úspěšnost zpětného odběru (%)	Počet povinných osob (%)
2002	43 857	10 951	30 520	25,0	21
2003	46 949	20 082	35 185	42,8	47
2004	66 080	29 792	55 071	45,1	76
2005	71 227	37 070	112 559	52,0	73
2006	72 786	43 520	49 511	59,8	68
2007	76 357	44 392	77 402	59,8	61

Jedním ze stupňů v hierarchii nakládání s odpady je jejich opakované použití. U pneumatik se jedná o protektorování. Množství opakovaně použitých, tj. protektorovaných zpětně odebraných pneumatik bylo v roce 2008 5 %. Dlouhodobě je veden spor o způsobu konečného zpracování použitých pneumatik. Některé názory preferují materiální využití, ale při nakládání se zpětně odebranými pneumatikami se jednoznačně prosazuje energetické využití, zejména v cementářských rotačních pecích. Použitá pneumatika je pro cementárnu zdrojem velmi cenné energie [16]. Například jednou z největších sítí pro sběr pneumatik má na domácím trhu společnost Tasy, s. r. o., která zajišťuje sběr pneumatik z celé České republiky i ze Slovenska. Za rok 2007 sesbírali přes 32 tisíc tun odpadních pneumatik. Většina z nich byla využita, jako palivo v cementárně Mokrá. Jedna tuna pneumatik zde nahradí kolem 750 m³ zemního plynu, navíc v cementářské peci dochází k materiálovému využití železa obsaženého v pneumatikách. Síra z pneumatik se v silně zásaditém prostředí navazuje na vápenaté složky a neuniká proto do ovzduší. Při spalování v jiném zdroji, například v elektrárně, by bylo nutné síru složitě odstraňovat ze spalin. Činnost „spalovačů“ je zdánlivě velmi chvályhodná, ale zákon č. 185/2001 Sb. upřednostňuje materiálové využití před energetickým využitím nebo dokonce odstraňováním [18].

Základní problémy ZOV spočívají v nedostatečné realizaci principu zodpovědnosti některých povinných osob za pneumatiky, které vyrábějí, aby bylo možné dosáhnout zlepšení vlivu na životní prostředí v průběhu celého životního cyklu a zejména při nakládání s produktem na konci životnosti. K uplatňování přímé zodpovědnosti k nakládání s výrobky – odpady nemají povinné osoby zpravidla mnoho možností, ale ani zájmu. Největším nedostatkem bránící rozvoji zpětného odběru je to, že se nedaří zapojit sběrné dvory obcí do systému, jako místa zpětného odběru pneumatik. Tím by se výrazně zvýšil počet, vybavenost těchto míst a jejich dostupnost pro občany [16].

2.1.2 Přípravované změny ve zpětném odběru pneumatik

Navrhovaná nová právní úprava lépe definuje zpětný odběr pneumatik, který se bude týkat pouze vybraných vozidel (osobní a užitková vozidla M1 a N1). V nové právní úpravě jsou navrženy vhodné podmínky pro vznik kolektivních systémů (dále jen „KS“). Plnění povinnosti prostřednictvím KS musí být transparentní, kdy KS umožní realizovat odpovědnost za použitou pneumatiku také povinným osobám s minimálním podílem na trhu, které nejsou schopné samostatně plnit povinnosti uložené zákonem o odpadech. Je navrhováno, aby v každé obci, ve které jsou prodávány pneumatiky uváděné povinnou osobou na trh, povinná osoba zřídila místo zpětného odběru použitých pneumatik a uzavřela s obcí smlouvu o využití systému sběru a třídění komunálního odpadu, pokud o to obec projeví zájem [16]. Povinné osoby a poslední prodejci se musí ještě více zaměřit na odstraňování nedostatků v informovanosti spotřebitelů [16].

Významným faktorem úspěšnosti zpětného odběru pneumatik jsou také náklady na sběr, manipulaci, shromažďování, přepravu a zpracování. Zpracovatelských zařízení (sice s dostatečnou kapacitou) je relativně nízký počet, a proto jsou přepravní vzdálenosti poměrně velké. Chybí doplňková technika upravující použité pneumatiky do formy vhodné pro ekonomickou dopravu [16].

2.1.3 Materiálové využití použitých pneumatik

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech, upřednostňuje materiálové využití před energetickým využitím. Materiálové využití použitých pneumatik se skládá z drcení, granulace, regenerace a pyrolýzy [18]. Vždy se pracuje pouze s pláštěm použitých pneumatik, pro který se v Evropské unii vžila zkratka ELT (End of life tyre) [18].

2.1.3.1 Drcení a granulace

Drcením vznikají hrubé části ELT umožňující snadnější manipulaci a ekonomičtější přepravu takto vzniklé suroviny. Využití musí být dobře ekonomicky vyhodnoceno, protože se jedná o vložení další energie do odpadu [18]. Získaný pryžový granulát z ojetých pneumatik se využívá jako přídavek do asfaltových směsí. Pryžový granulát lze do směsi zabudovávat dvěma způsoby. Prvním způsobem je přidání pryžové drti přímo do míchačky obalovny spolu s kamenivem (dry-process), ale tato metoda nenašla širší uplatnění než druhý způsob, kde se drcená pryž v míchacích zařízeních připojených k obalovně dávkuje za vysoké teploty a za stálého míchání přímo do asfaltového pojiva (wet-process). Tím se asfalt částečně modifikuje, mění své reologické vlastnosti a viskozitu a zahušťuje se [2]. Z granulátu se dále vyrábí párové desky, antivibrační rohože, protihlukové stěny, obrubníky a mnoho dalších výrobků. Lze z nich také vyrobit povrchy pro sportování. Jejich výhodou je, že nekloužou ani nenamrzají a jsou tedy bezpečné. Všechny výrobky musí mít certifikát o zdravotní nezávadnosti a schválení Státní zkušebnou. Nejpoužívanější je granulát do 3 mm. Z něj se připravují aditiva do lepenek nebo do již zmiňovaných asfaltových povrchů [19].

Jsou dva způsoby granulace. Mechanické drcení s následným mletím postupně v několika stupních granulace, při normální teplotě, nebo kryogenní metoda, kdy mletí následuje po hlubokém zmrazení ELT [18].

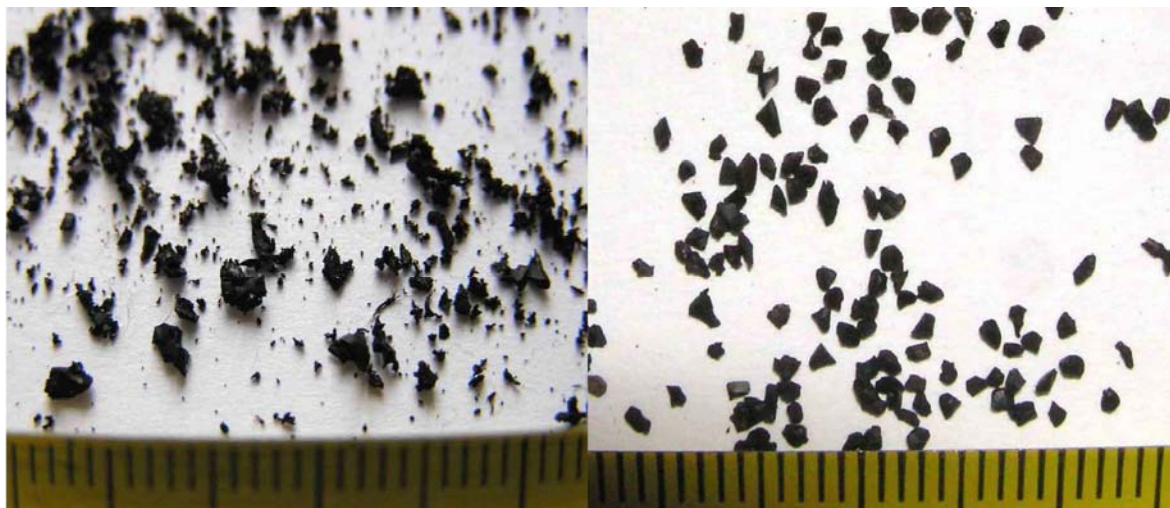
Metoda vícenásobného mletí za normální teploty

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 a to postupné drcení na granulát jemnějších frakcí a separace oceli a textilu. Výstupním produktem je granulát různé velikosti zrna, ocel a textil. Velmi čistý granulát do června 1999 používal k výrobě regenerátu například podnik EKO BARUM Otrokovice. Tato aplikace je výhodná, neboť se tak šetří cenné suroviny v gumárenském průmyslu [20]. Zrno získané mechanickým způsobem bývá přirovnáno svým bohatě členěným povrchem ke sněhové vločce [2].

Metoda kryogenní

Pneumatika se ochladí kapalným dusíkem na velmi nízkou teplotu. 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 [20]. Pryžové zrno získané kryogenním drcením má sklovitý povrch [2].

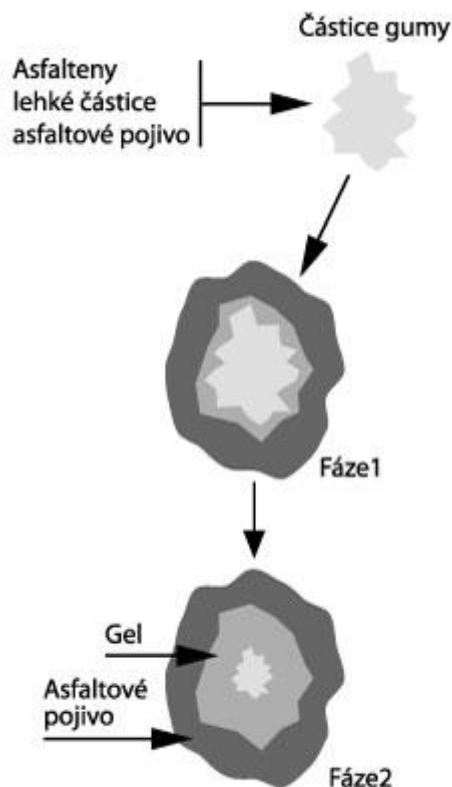
Na Obr. 6 lze vidět patrný rozdíl mezi zrny granulátu získaného mechanickým mletím v několika stupních granulace, při normální teplotě a kryogenním metodou, kde se pneumatika zmrazí kapalným dusíkem a následně rozseká [18][2].



Obr. 6. Pryžový granulát získaný mechanickým mletím (vlevo) a kryogenní metodou (vpravo) [2]

2.1.3.1.1 Gumoasfalt

Výroba gumoasfaltového pojiva spočívá v tom, že do asfaltu, rozehřátého na více než 200 °C, se přidá pryžový granulát v objemu 15 až 25 %. Teplota pojiva okamžitě po přidání pryžového granulátu nesmí klesnout pod 163 °C. Výsledný produkt má vyšší viskozitu než tradiční asfalt při větším rozsahu teplot (viz Obr. 7) a zvyšuje se i jeho nepropustnost [2][21]. Kvalitní klasický asfalt odolává teplotám v rozsahu -28 °C až 58 °C, oproti tomu gumoasfalt při zachování svých fyzikálních vlastností je schopný odolávat teplotnímu rozsahu od -34 do 64 °C. Použitím gumoasfaltu se dosáhne snížení výskytu trhlin vlivem teplotních změn, vzniku výmolů, deformací a zlepšení dalších vlastností, což také prodlouží životnost povrchu vozovky až na trojnásobek oproti klasickému asfaltu [21].



Obr. 7. Reakce asfaltu s částicí pryže a vytvoření živici obalen částice [21]

Chemicky modifikovaný gumoasfalt je chemická vazba mezi pryží a asfaltem, která výrazně redukuje oddělování jednotlivých fází směsi a umožňuje tak vytvoření homogenní směsi, která je odolnější vůči nepříznivým změnám. Je to způsobeno vytvořením chemické vazby namísto fyzikální. Zvýšená stabilita a homogenita směsi tak ovlivňuje příznivě skladování gumoasfaltových směsí a prodlužuje životnost povrchu.. Náklady na výrobu chemicky modifikovaného gumoasfaltu jsou v průměru až o 60 % vyšší než náklady na tradiční asfaltový povrch [21].

Vysoce vytvrzovaný gumoasfalt, který se vyrábí při vysokých teplotách a za přítomnosti kyslíku. Přítomnost kyslíku může urychlit rozpad pryže, proces vytvrzování a urychlovat asimilaci pryže. Oxidace asfaltového materiálu zas vede k vyšší viskozitě materiálu. Přimíchávání pryžového materiálu do asfaltových pojiv zpomaluje stárnutí materiálu [21].

Pryžová drť je cenná komodita, protože použití odpadní pryže, jako přísad do asfaltových směsí prokazatelně zlepšuje vlastnosti, provozní charakteristiky povrchů vozovek, trvanlivost a jízdní vlastnosti. Vysoké náklady jsou kompenzovány ztrojnásobením životnosti vozovky a zmenšením tloušťky gumoasfaltové směsi [21].

2.1.3.2 Regenerace

V souvislosti s využitím procesu vulkanizace byla vyvinuta řada postupů zpracovávajících starou pryž na regenerát. Historicky nejstarší je čistě mechanický způsob rozemílání až na jemný prach, který se přidával do nových směsí (ojediněle 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 [20].

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 [20].

2.1.3.3 Pyrolýza

Jedná se o chemickou konverzi nebo termické odbourávání organických sloučenin. Vznikají saze a oleje podobné ropě [18]. Pyrolýza neboli destruktivní destilace je proces, kterým dochází ke konverzi uhlíkových materiálů na kapalné a plynné uhlovodíky a zuhelnatělý tuhý zbytek. Rozemleté pneumatiky magneticky zbavené ocelových součástí se pyrolyzují při teplotě 800 – 900 °C bez přítomnosti kyslíku. Produktem pyrolýzy pneumatik jsou uhlí (33 – 38 %), oleje (38 – 55 %) a pyrolýzní plyn (10 – 30 %). Plyny produkované při pyrolýze pneumatik jsou z vodíku, oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, methanu, ethanu a butadienu. Pyrolýzou dále získáme kromě směsi uhlovodíků také využitelné saze [20][22].

Aktivní uhlí, získané pyrolýzou z pneumatik, má aktivní povrch (větší než $500 \text{ m}^2/\text{g}$) a významný objem mikropórů. Tento produkt má velmi dobré adsorpční vlastnosti a široké uplatnění například jako adsorbent škodlivých plynů a par v ovzduší. Oleje a plyny, produkované pyrolýzou pryže, je možné zachytávat a také využívat jako zdroj energie v procesech aktivace při výrobě aktivního uhlí [22]. Používají se dva způsoby aktivace uhlí a to fyzikální a chemická aktivace. Fyzikální aktivace využívá působení vysoké teploty a různých reaktivních plynů na uhlíkovém materiálu. Při chemické aktivaci využívá úprav surových uhlíkových materiálů pomocí chemických látek (např. chlorid zinečnatý nebo kyselina fosforečná s tepelnou úpravou). Z environmentálního a ekonomického hlediska se dává přednost fyzikální aktivaci před chemickou aktivací [22].

Některé procesy ještě používají pyrolýzu spojenou s hydrogenací. Vzniká směs nasycených uhlovodíků, síra se převede na sirovodík (H_2S) [20].

2.1.3.4 Protektorování

Protektorování z hlediska účinků na životní prostředí je nejvhodnější způsob recyklace, ale pouze v případě, že by nedocházelo ke stárnutí pneumatik. I nepoužitá pneumatika se díky samovolným degradačním procesům stává po 6 - 7 letech nevyhovující z hlediska bezpečnosti. V současné době se protektorují především pneumatiky nákladních automobilů, které jsou denně v provozu a plně se opotřebí v poměrně krátké době, tj. procesy stárnutí u nich proběhly jen částečně [20]. Protektorováním klesá spotřeba surové ropy na sedminu množství použitého na výrobu nových pláštěů. Pomocí protektorování může být ušetřeno až 80 % energie a surovin potřebných k výrobě nového pláště [18]. Při protektorování se obnovuje cca 12 % hmotnosti pneumatiky. Uvádí se, že může být protektorováno přibližně 80 % nákladních a 20 % osobních pneumatik. Osobní pneumatiky bývají většinou protektorovány jednou, nákladní a autobusové 3 - 4x a letecké 8x. V EU se zatím v takové míře této možnosti nevyužívá, například v západní Evropě se průměrně protektoruje přibližně 1,5 a ve střední Evropě 2,5x [18]. Jednou z možností výroby protektorů je tzv. studené protektorování [20].

Studené protektorování

Jedná se o technologický proces obnovy běhounové části pneumatik, která ve fázi vulkanizace probíhá za teploty kolem 100 °C, tedy nižší, než je běžná vulkanizační teplota gumárenských materiálů, která bývá cca 143 °C. Proto touto technologií nedochází k tepelné degradaci materiálu pneumatik [20]. Pokud jsou protektory vyrobeny výrobci, kteří splňují nejvyšší kvalitní kritéria, jsou parametry protektorovaných pneumatik srovnatelné s novými pneumatikami. Aplikace vysoce kvalitních materiálů na výrobu dezénů umožňuje protektorům dosahovat výkonů na úrovni nových pneumatik, někdy i vyšších. Protože cena studeného protektoru je vždy zlomkem ceny nové pneumatiky, představuje studený protektor ekonomicky velmi vhodné řešení [18][20].

2.1.4 Energetické využití použitých pneumatik

Nepřipadá-li v úvahu materiálové (ani chemické) využití, je možné zužitkovat výrobek energeticky. Pryž totiž představuje i ve stádiu odpadu cenný zdroj energie [20]. Do energetického využití použitých pneumatik spadají cementárny, spalovny odpadů, výroba elektřiny a vodní páry. I když dle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech, je upřednostňované materiálové využití použitých pneumatik, přes to se energetického využití využívá.

2.1.4.1 Cementárny

ELT se využívá jako doplňkové palivo, které díky vysokému energetickému potenciálu šetří drahé hlavní topné médium [18]. Použité pneumatiky, pro které není další využití, jsou spalovány jako palivo v cementářských rotačních pecích. Cementárny využívají pneumatiky jako alternativní palivo a tím nahrazují paliva klasická, jakostnější, která tak zůstanou k dispozici pro vytápění např. bytových objektů nebo pro rafinérský průmysl. Dále cementárny využívají pneumatiky nejen energeticky, ale i materiálově. Pneumatiky obsahují řadu oxidů a prvků, které při výrobě cementářského slínku pomáhají, a zbylou popelovinu zabudují do tzv. slínkových minerálů, kde odolává působení rozkladných reakcí. Tím se cementárny liší od spaloven, kdy popel a škvára nacházejí praktické uplatnění spíše výjimečně a produkty z čištění spalin se musí ukládat na skládkách nejpřísnější kategorie [23]. Pneumatiky, zejména radiální, obsahují 18 – 20 % ocelového kordu, tedy železa, které při výrobě cementářského slínku působí nejen jako součást suroviny, s níž je nutno počítat při výpočtu surovinové směsi, kde ušetří přidávání železité korekce, ale nadto působí jako účinný mineralizátor, tj. snižují hodnotu teploty vzniku eutektika, tedy teplotu, při níž vzniká první tavenina a tím představují i energetickou úsporu při výrobě. Pneumatiky obsahují rovněž síru, která je důležitým bilančním prvkem pro vlastní provoz rotační pece a souvisejících zařízení. V provozu je třeba, aby v určitém množství byla v pecním systému přítomna, neboť je schopna vázat volné alkálie ve formě síranů [23].

Z jednoho kilogramu pneumatiky se spálením získá cca 25 MJ energie a zbude i cca 5 – 7 % popela, který je zabudován při slinování do pevných roztoků slínkových minerálů [23].

České cementárny nahrazují cca 7 % spotřebovávaného tepla energií ze spalovaných pneumatik, což činí cca 70 kt ročně. Materiálové a energetické využívání pneumatik v cementářských rotačních pecích na základě všech dosavadních zkušeností přispívá k úspoře klasických surovin i paliv pro jiná ušlechtlejší využití v průmyslu. Jedná se o bezodpadové materiálové a energetické využití odpadu. Využívání pneumatik vede ke snižování měrné spotřeby energie na výpal a přispívá snižování emisí NO_x [23].

2.1.4.2 Spalovny odpadů

ELT mohou tvořit až 10 % spalovaného odpadu podle výhřevnosti odpadu. Při dostatečné výhřevnosti odpadu se podíl ELT snižuje [18]. Jako sekundární palivo při získávání energií. Při spalování v upravených topeništích kotlů spočívá přednost spalování pryžového odpadu (mimo energetické využití) též v radikální redukci objemu odpadu [20].

2.1.4.3 Výroba elektřiny

Některé elektrárny, sloužící ke snižování spotřeby hlavního média, jsou navrženy ke spalování ELT. Obliba těchto elektráren není příliš velká [18].

2.1.4.4 Výroba páry

Spalování s výrobou páry je často uplatňováno v průmyslu výroby a protektorování pneumatik. Energetické využití celkového sebraného objemu ELT dosahovalo v roce 2007 72,3 %. V téže roce materiálové využití představovalo pouze asi 5,3 % a jiné využití sebraného objemu ELT 22,4 % [18].

2.2 Nakládání s pneumatikami v Evropské unii

Nakládání s použitými pneumatikami v rámci Evropské unie není upraveno samostatným specifickým právním předpisem, přesto se k němu vztahují směrnice EU o spalování odpadů [24][25], skládkách odpadů [25], o vyřazených vozidlech [26] a další významné strategické dokumenty [16]. Provádění předpisů o odpadech v evropské unii je stále nedostatečné. Výsledkem je, že se neplní cíle stanovené pro opětné použití, recyklaci a využití odpadů. Existuje rovněž značný počet případů nedovolené přepravy odpadů. Předpisy týkající se nakládání s odpady nabízí společností v EU značné možnosti v oblasti inovací a přístup k hodnotným druhotným surovinám. Správné provádění předpisů povede k jednoznačným přínosům pro životní prostředí. Za posledních deset let míra recyklace a využití obalových odpadů neustále roste, což vede ke snižování emisí skleníkových plynů a úsporám zdrojů. Zákaz ukládání odpadních pneumatik na skládky zvýšil využívání pneumatik na 95 %, vytvořil silný trh pro materiály odvozené od pneumatik a snížil nebezpečí požárů na skládkách [27].

2.2.1 Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES o spalování odpadů

Cílem této směrnice, ze dne 4. prosince 2000, je předcházet negativním účinkům spalování a spoluspalování odpadu na životní prostředí, zejména znečišťování ovzduší, půdy a vod povrchových i podzemních, a z toho vyplývající ohrožení lidského zdraví, nebo tyto účinky podle možností omezit [24]. Na základě této směrnice se spalují staré pneumatiky v cementářských pecích. V současné době jsou v ČR tři cementárny, které využívají rotační pece pro spalování odpadů. V jedné se spalují staré pneumatiky [25].

2.2.2 Směrnice Rady 1999/31/EC o skládkování odpadů

Tato směrnice, ze dne 26. dubna 1999, má za cíl postupně vyloučit ze skládkování určité druhy upotřebených pneumatik [25].

2.2.3 Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/EC o vozidlech s ukončenou životností

Cílem této směrnice, ze dne 18. září 2000, je předcházení vzniku odpadů z vozidel a dále na opětné použití, recyklaci a jiné formy využití vozidel s ukončenou životností a jejich součástí, aby bylo sníženo množství odpadu k odstranění a zlepšena účinnost všech hospodářských subjektů zasahujících do životního cyklu vozidel, pokud jde o ochranu životního prostředí, a zejména hospodářských subjektů přímo zapojených do zpracování vozidel s ukončenou životností [26]. Tato směrnice podává povinnost zpracovatelům autovraků, aby měli vhodné skladovací prostory pro použité pneumatiky, které splňují podmínky prevence požáru a nadměrného hromadění. A aby zpracovatelé autovraků odebrali pneumatiky tak, aby mohly být účinně recyklovány [26].

2.3 Recyklace pneumatik

Větší část veřejnosti si klade otázku zda by se daly použité pneumatiky použít na výrobu nových. Odborníci z oboru vulkanizace dokazují, že vulkanizovaný kaučuk není nejvhodnější pro tuto recyklaci a ekonomové nadto prokáží, že výroba pneumatik z nových surovin je bohužel lacinější. Tím pádem se vyrábějí stále nové pneumatiky a ty použité pneumatiky jsou cementárnami využívány jako alternativní palivo a tím nahrazují paliva klasická, jakostnější, která tak zůstanou k dispozici pro vytápění např. bytových objektů [28].

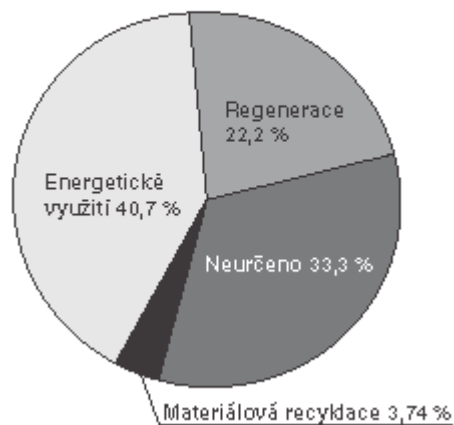
V Evropské unii není možné po roce 2006 používat staré pneumatiky do zavážek a po roce 2010 nebude možno staré pneumatiky spalovat v cementárnách. Vyplývá to z konference ETRA (European Tyre Recycling Association), která proběhla v Bruselu [1].

2.3.1 Stav recyklace a využití pneumatik v Evropě i ve světě

Recyklace pneumatik není příliš rozšířená, stav recyklace a využití pneumatik je v Evropě i ve světě velmi rozdílný. Například v Rakousku je ročně vyřazeno 40 tis. tun pneumatik a jejich sběrem se zabývá 6-7 center. Za to Španělsko udává pro vyřazené pneumatiky následující čísla: protektorování 13,78 %, recyklace 1,43 %, energetika 6,06 %, zavážky 75,69 %, export 2,28 %, není však zcela jasné, jak bylo těchto přesných údajů dosaženo. Ve Finsku se systémem sběru vyřazených pneumatik zabývá na 120 středisek (zapojen prakticky každý obchod). Navíc mají dva mobilní stroje. Z celých pneumatik se dělají zvukové bariéry: nahromaděné pneumatiky překryté geotextilií se zasypou vrstvou zeminy, na které pak vyrůstá vegetace. Až 7000 tun celých osobních pneumatik se ročně využije jako podklad silnic v oblastech s málo únosným podložím. Monitorování pitné vody v jejich okolí zatím nezjistilo žádné znečištění škodlivými látkami. Ve Velké Británii v roce 1995 vyřadili 370 tis. tun pneu, v roce 2001 to bylo již 480 tis tun. V USA dosahuje množství vyřazených pneumatik astronomického čísla 280 mil. pneumatik ročně, z toho 84 % osobních a 15 % nákladních. V Řecku se pneumatikami zabývá nezisková společnost ECO-Elastice. Zvažuje se zavedení daně z likvidace pneumatik ve výši 0,8 euro za osobní a 5 euro za nákladní pneumatiku. Polsko, jako jedno z nově přijatých zemích v EU, má 38,7 mil obyvatel a na 1000 obyvatel připadá 213 aut. Vyřazuje se 114 tis tun pneumatik za rok. O recyklaci se stará jedno centrum.

Slovinsko (malá země se 2 mil obyvatel) v roce 2005 vyřadilo celkem 15 000 tun pneumatik. Zavedlo daň ve výši 0,15 euro na kg, což odpovídá přibližně 1 euro za 1 pneumatiku [1].

Podle souhrnných údajů za Evropskou unii vysoce převažuje energetické využití, tj. spálení v cementárnách. Na druhém místě je regenerace, tj. protektorování. Materiálová recyklace představuje v celkovém objemu vyřazených pneumatik takřka zanedbatelný podíl (viz Obr. 8) . V roce 2005 se zabývalo recyklací pneumatik 135 nezávislých firem v 15 členských státech. Protektorování nákladních pneumatik zaznamenávalo pokles, zatímco u osobních pneumatik byl zaznamenán vzrůst z 12 na 23 % [1].



*Obr. 8. Nakládání s vyřazenými pneumatikami
(1 354 725 t) v Evropě [1]*

Tab. 4. Metody zpracování pryže ve světě [29]

Metody Zpracování (%)	Francie (1996)	Německo (1996)	Itálie (1996)	UK (1996)	Belgie (1996)	Nizo- zemsko (1996)	Švédsko (1996)	USA (1994)
Protektorování	20	17,5	22	31	20	16	5	-
Recyklování	16	11,5	12	16	10	12	12,5	28
Energie	15	46,5	23	27	30	28	64	72
Skládka odpadů	45	4	40	23	5	0	5	-
Vývoz	4	16	2	2,5	25	NA	7	-

2.3.2 Produkty z recyklátů

Recykláty se získávají klasickým způsobem, kdy se pneumatiky mechanicky dělí za normální teploty se separací oceli a textilu. Další možností je kryogenní postup (zmrazením, které přivodí rozpad pneumatiky) nebo pyrolýzou buď konvenčními způsoby nebo nově s použitím mikrovln či plazmy [1].

Velkou příležitostí pro recyklovanou pryž nalézáme v přídavech do asfaltu při budování silnic, kde přídavek pryže výrazně snižuje hlučnost dopravy a prodlužuje trvanlivost povrchu. Využívá se často drti získané kryogenním způsobem. Dalším využitím jsou za studena nastříkávané membrány, pěny a emulze, modifikátory asfaltu, směsi na spoje a těsnění, termoplastické elastomery a pryžový beton, nebo směsi na povrchy hřišť [1].

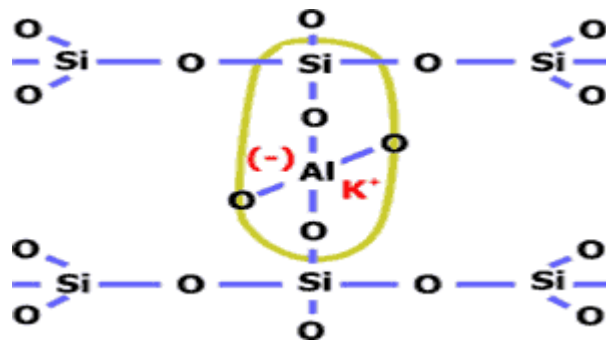
2.3.3 Využití pneumatik v ČR

Z celkového množství asi 60 kt/rok je v České republice protektorováno asi 7 tisíc tun. V cementárnách se spaluje asi 30 kt/rok, zpracování na granule, drť a prášek představuje asi 15 kt/rok. Část jde na skládky a část se využívá při stavbě silážních jam, bariér, ohrad a do základů. Původní výroba regenerátu v hodnotě asi 10 kt/rok byla ukončena z ekonomických důvodů. Podobně skončil provoz pyrolýzy pneumatik pro vysoké náklady a nejasné možnosti využití produktů pyrolýzy. K většímu využití granulátu z recyklovaných pneumatik u nás zatím nedochází. Důvodem je rozběh samotné recyklace a s tím související vyšší cena granulátu [1].

Na českém trhu existuje v současné době jen velmi málo firem, které se zabývají využitím pneumatik a pryžového odpadu. V podstatě jsou jen čtyři: TASY Mokrá u Brna, MONTSTAV CZ, s.r.o. Dolní Rychnov, DARTA Uherský Brod a Cementárna Čížkovice [20].

3 GEOPOLYMERY

Francouzský profesor chemie Joseph Davidovits v roce 1974 přišel s objevem, že každý kámen se dá vytvořit uměle a tuhle novou hmotu pojmenoval geopolymery [30]. Geopolymery jsou anorganické uměle vyrobené polymerní materiály, připravované reakcí základních hlinito-křemičitanových minerálů v zásaditém prostředí za normální teploty a tlaku [31]. Tyto sloučeniny hliníku a křemíku (vazby -Si-O-Al-O) jsou pojícím stavebním prvkem chemických řetězců. Ke geochemickým syntézám dochází pomocí oligomerů (dimerů, trimerů), které tvoří strukturu jednotky třírozměrné makro- molekulární stavby (viz Obr. 9) [32].



Obr. 9. Příklad struktury geopolymery [32]

Geopolymery jsou řetězce z minerálních molekul spojené s kovalentními vazbami. Zahrnují tyto molekulární jednotky, kde každý kyslík, vznikl v důsledku kondenzace reakce a váže sousední Si nebo Al tetraedrálně :

- Si - O - Si - O - poly (siloxo)
- Si - O - Al - O - poly (siláty)
- Si - O - Al - O - Si - O - poly (sialáty-siloxo)
- Si - O - Al - O - Si - O - Si - O - poly (sialáty-disiloxo) [33][34]

3.1 Vlastnosti a využití geopolymérů

Geopolymerní materiály jsou alkalicky aktivované materiály na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály. Vhodné suroviny pro přípravu geopolymérů mohou být převážně látky odpadního charakteru jako jsou elektrárenské popílký, strusky z metalurgických procesů a jiné anorganické odpady nebo přírodní materiály jako jsou jíly, kaolíny, aj.[32]. Na první pohled jsou geopolymery nerozeznatelné od kamene, ale svými atributy jej převyšují. Geopolymery nabízejí velké množství modifikací, při nichž materiál přečká tisíciletí. Patří k nim především vysoká pevnost v tlaku a odolnost vůči kyselým dešťům, ohni i bakteriím, respektive, vzhledem k plně anorganické skladbě geopolymérů, vůči vysokým teplotám (do 1000°C), při kterých již nelze použít cement. Geopolymery mají přívlastek "materiálu šetřící životní prostředí", protože při přípravě geopolymérů se vznik emisí CO₂ snižuje o více než 50 % [30]. Při výrobě geopolymerních materiálů vzniká o 80 až 90 % méně CO₂ než při výrobě portlandského cementu [35].

Geopolymery jsou z hlediska životního prostředí ideální pro trvalé zapouzdření radioaktivních nebo jiných nebezpečných odpadů, toxických kovů a také se mohou využívat k následné stabilizaci toxických odpadů [35]. Dále se využívají jako stavební materiál, izolace, k výstavbě silnic, protihlukových stěn, mostů, budov a jiných původně betonových staveb [30]. Dle výzkumu z UNSW (University of New South Wales) má geopolymerní beton, v porovnání s tradičním betonem, lepší vlastnosti například pevnost, odolnost a nižší součinitel smrštění [36].

3.1.1 Suroviny pro výrobu geopolyméru

Vhodnými surovinami pro výrobu geopolyméru jsou ty materiály, které se vyznačují latentními hydraulickými vlastnostmi. Do této skupiny spadají materiály přírodního nebo syntetického původu, například aktivované kaolinické hlíny, nejčastěji metakaolin, popílký, vysokopeční struska nebo jejich směsi. Nejčastější využívání metakaolinu je díky jeho dostupnosti. Reaktivita metakaolinu je závislá na kalcinační teplotě, která se pohybuje optimálně okolo 700 °C. Dále klíčovou složkou geopolymerní reakce jsou alkalické aktivátory, které zásadně ovlivňují pevnost a vlastnosti vzniklého produktu.

Mezi aktivátory spadají alkalické roztoky sodíku a draslíku – hydroxidy, uhličitany (soda nebo potaš) a vodní sklo, a to samostatně nebo ve směsi [37].

Díky svým fyzikálním a mechanickým vlastnostem, které geopolymery mají, jsou schopny převést odpadní suroviny obsahující, jak křemík tak i hliník.

3.1.2 Kompozitní materiály

V kompozitních materiálech jsou specifickým způsobem kombinovány dvě nebo více komponent nebo fází s výrazně se lišícími fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Kompozity ve srovnání s jednotlivými komponentami (tj. vlákny, pryskyřicí) mají podstatně odlišné unikátní vlastnosti [38].

Významnou výhodou kompozitu je možnost integrace více součástí do jedné (např. u automobilového a leteckého průmyslu) a nebo také vysoká životnost kompozitu.

Kompozitní materiály jsou vyráběny zejména pro zlepšení mechanických vlastností, proto se studium kompozitních materiálů zabývá prostřednictvím zkoumání mechanismů jejich pevnostního chování. Poté se materiály třídí na základě geometrie vyztužení na částicové kompozity a vláknové kompozity [39].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 STANOVENÍ CÍLŮ

Jak z literární rešerše vyplývá, staré pneumatiky jsou stále větším problémem životního prostředí. Navíc po roce 2010 nebude možno spalovat staré pneumatiky v cementárnách v rámci Evropské unie. Také pneumatiky spadají mezi odpady, které lze na skládky ukládat jen za určitých podmínek, a to pokud jsou využívány jako technologický materiál pro technické zabezpečení a uzavírání skládky v souladu s provozním řádem skládky, podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. V poslední době se využívá materiálová recyklace pneumatik ve stavebnictví, například při výrobě asfaltů, kde se drcené pryže z ojetých pneumatik, používají jako přídavek do asfaltových směsí. V Evropské unii a i ve světě je kladen důraz na materiálové využití starých pneumatik. Proto touto diplomovou prací hledáme nové využití pryžové drti jako plnivo do geopolymerního materiálu.

Experimentální část diplomové práce bude v souladu se zadáním využití odpadní pryžové drti jako plniva do geopolymeru. Budou vyrobeny vzorky geopolymerního materiálu s různým obsahem pryžové drti pro dvě frakce, které získáme kryogenním mletím odpadního obrusu z pneumatik a sitováním. Zkušební tělesa obou frakcí budou tuhnout 28 dní, jak je tomu tak i u těles testovaných z betonu. Také budou zkušební tělesa pozorovány během tuhnutí a mechanicky testovány.

Hodnocení vlastností materiálu obou frakcí bude pomocí testu pevnosti v tlaku, vyluhovacího testu, kde bude z výluhů zkušebních těles změřeno pH, elektrická vodivost, koncentrace zinku a celkový organický uhlík. Dále bude u zkušebních těles testována rázová houževnatost geopolymerních materiálů. Pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie budou vzorky analyzovány. Také bude provedeno mikroskopické porovnání obou vzorků pryžové drti.

V rámci testu dlouhodobé stability geopolymerního materiálu s obsahem pryžové drti bude vytvořena dlažební kostka, která bude umístěna na frekventované místo u fakulty technologické.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály

Suchý led

Pro kryogenní mletí byl použit suchý led, který byl dodán firmou Linde Gas a.s., Praha. Suchý led byl uchováván v mrazáku v tepelně izolované nádobě – lepenková krabice tepelně izolovaná vrstvou lehčeného polystyrénu.

Surovina pro geopolymerizaci

Jako základní surovina na výrobu geopolymery byl použit kaolinitický jíl (jíl S-N), který je vedlejším produktem těžby sklářského písku a byl dodán společností Sklopísek Střeleč a.s. Před použitím jako surovina pro geopolymeraci byl materiál dostatečně vysušen, rozmlet a tepelně upraven (kalcinován) v rozmezí 650-700 °C. Chemické složení S-N jílu bylo zjištěno pomocí rentgenové fluorescenční analýzy (viz Tab.5).

Tab. 5. Chemické složení S-N jílu XRF analýzou

Složka	w [%]
Al ₂ O ₃	23,9
SiO ₂	67,2
K ₂ O	0,24
CaO	0,12
TiO ₂	0,37
Fe ₂ O ₃	0,35
Σ	92,2

KOH

Byl použit hydroxid draselný, p.a. Penta výrobní divize Chrudim.

Vodní sklo

Dále bylo použito křemičité vodní sklo, které bylo dodané firmou Koma, spol. s.r.o. Ústí nad Labem. Vodný roztok křemičitanu draselného složeného z 27,1 % SiO_2 a 14,7 % K_2O .

Odpadní obrus z pneumatik

Pro získávání vzorků byl použit odpadní obrus vzniklý odsáváním při protektorování pneumatik od nejmenovaného výrobce. Velikost částic obrusu byla kolem 4 cm, proto byly použity ty částice, které prošly sítím s velikostí ok 1,25 mm a 0,71 mm.

5.2 Použité přístroje a pomůcky

- Kulový mlýn MK labor, Rajhrad
- Elektrická programovatelná muflová pec MP 05-1.0, Martínek Laboratorní, Kladno
- Kulový mlýnek MM 301 Retsch GmbH & Co. KG, Německo
- Síta s velikostí ok 0,71 mm a 1,25 mm, n.p. Zličín, Brno
- Analytické váhy, KERN, Abstadt, Německo
- Elektromagnetické míchalo MM 4, Lavat Chotutice, Česká republika
- Robot kuchyňský 5K9M150, Artisan, USA
- Elektrické vrtulové míchadlo RZR 2020, Heidolph, Německo
- Plamenový atomový absorpční spektrometr GBC Scientific equipment PTY LTD, Austrálie
- Mikroskop CX41RF, Olympus, Filipíny
- Posuvné elektronické měřadlo 14007, Stainless Hardened, Ltd
- Hydraulický lis H -62, Trystom spol. s.r.o., Olomouc
- Třepačka – RS/OS 10 basic, IKA-WERKE GmbH and Co. KG, Staufen
- pH metr InoLab pH 730, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten G.M.B.H., Německo
- Konduktometr LF 3000, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten G.M.B.H., Německo
- Charpyho kladivo B5113.303, Zwick/Roell, August-Nagelstr 11.D-89079 Ulm, Německo

5.3 Použité metody

5.3.1 Kryogenní mletí pryžové drti

Pro získání pryžového granulátu byl použit odpadní obrus z pneumatik, který byl ochlazen suchým ledem na teplotu cca $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté kulovým mlýnkem rozemlet. Mlecí nádoby (o objemu 25 ml) s odpadním obrusem z pneumatik, byly chlazeny v suchém ledu (v tepelně izolované nádobě) po dobu 24 hodin, až po uplynutí doby byly vloženy do držáku kulového mlýnku. Kryogenní mletí probíhalo po dobu 5 minut, frekvence vibrací 30 Hz.

5.3.2 Získání frakcí pryžové drti pomocí přesívání

Jemná frakce byla získána přesíváním odpadního obrusu z pneumatik přes síto s velikostí ok 0,71 mm a naopak hrubá frakce byla získána přesíváním přes síto s velikostí ok 1,25 mm.

5.3.3 XRF analýza

Pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie byly analyzovány vzorky kryogenně pomleté pryžové drti a pryžové drti přesívaného přes síta. Analýza provedena pomocí spektrometru ElvaX, při následujících podmínkách měření (viz. Tab. 6) :

Tab. 6. Podmínky měření pomocí spektrometru ElvaX

Parametry analýzy	velikost
napětí	5 kV
proud	25 μA
doba expozice	120 s

5.3.4 Mikroskopické porovnání frakcí pryžové drti

Pro mikroskopické pozorování byly vzorky kryogenně pomleté pryžové drti a přesívané pryžové drti dostatečně rozprostřeny po povrchu podložního sklíčka, z důvodu lepší pozorovatelnosti pryžových zrn. Pozorování bylo prováděno při 100x zvětšení pro oba vzorky, aby byl dostatečně vidět patrný rozdíl mezi vzorky pryžové drti.

5.3.5 Výroba zkušebních těles geopolymery

Pro všechny směsi byl zvolen geopolymery s molárním poměrem Si/Al = 2:1 a obsah vody ve všech směsích byl konstantní. Pro výrobu matrice byly použity materiály S-N jílu, vodní sklo a hydroxid draselný.

V kádince bylo rozpuštěno 19,8 g hydroxidu draselného ve 140,0 g vodního skla a následně mícháno po dobu 15 minut pomocí magnetického míchadla. Poté se roztok smíchal s 200,0 g S-N jílu. Pomocí kuchyňského robotu Artisan se geopolymerní směs promíchávala po dobu 15 minut, dokud se nespojila, až pak byl přidán odpadní obruš z pneumatik a směs se ještě promíchávala 5 minut. Pouze u směsi s přídavkem odpadního obrusu s pneumatik hmotnostních 30 % se nepodařila směs rozmíchat. Vytvořily se jemné hrudky, které se až po přidání 20 ml destilované vody podařilo rozmíchat. Tato získaná směs byla během převádění do plastových forem (válcového tvaru, průměr 30 mm, výška 50 mm) protřepávána pomocí vibračního stolku, aby se zamezilo vzduchovým bublinkám. Naplněné formičky byly poté uzavřeny zátkami, které zabránily odpařování vody z materiálu. Zátka po týdnu byly otevřeny a směs tuhla při přístupu vzduchu. Zkušební tělesa tuhly 28 dní, tak jak je to i u těles testovaných z betonu. Po uplynutí této doby byly zkušební tělesa z forem vyjmuty. Byly vytvořeny tělesa s přídavkem odpadního obrusu od 0 – 30 hmotnostních % z jemnější frakce (částice, které prošly sítím s velikostí ok 0,71 mm) a to 6 až 13 vzorků, jelikož s rostoucím přídavkem odpadního obrusu z pneumatik se zvyšoval obsah směsi. U hrubší frakce (částice, které prošly sítím s velikostí ok 1,25 mm) byly vytvořena tělesa od 15 – 25 hmotnostních % z 9 až 13 vzorků. Složení připravených zkušebních těles je v Tab. 7.

Pro dlouhodobější zkoumání trvanlivosti geopolymerních materiálu s plnivem odpadních obrusů z pneumatik byla vytvořena dlažební kostka (o rozměrech 29,5 x 29,5 x 29,5x 29,5 cm) z hrubého neupraveného odpadního obrusu z 25 hmotnostních % obsahu. Tato geopolymerní kostka byla umístěna před fakultou technologickou na dlažební chodník. Kde je každodenně vystavena povětrnostním podmínkám.

Tab. 7. Složení zkušebních vzorků z jemné a hrubé frakce

w [%]	m_{OB} [g]	m_{GS} [g]
0	0	360,0
2	7,35	360,0
5	18,95	360,0
10	40,00	360,0
15	63,53	360,0
20	90,00	360,0
25	120,0	360,0
30*	154,3	360,0

Kde : w. hmotnostní procenta [%]

m_{OB}. . . . hmotnost odpadní obrusu z pneumatik [g]

m_{GS}. . . . hmotnost geopolymerní směsi [g]

*. přídavek 20 ml destilované vody

5.3.6 Pevnost v tlaku

Před měřením bylo nutno zkušební tělesa upravit a to tak, že jejich povrch se vybrousil, po obou stranách do hladké plochy. Poté se změřil průměr zkušebních těles, ze kterých se vypočetla plocha průřezu tělesa S [mm²] a tlaková síla F [N] potřebná k rozdrčení tělesa. Z těchto hodnot se vypočítala pevnost v tlaku zkušebních těles s různými obsahy odpadního obrusu z pneumatik ze vztahu :

$$P = \frac{F}{S} \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

5.3.7 Vodný výluh

Vyluhovací test byl proveden dle platné legislativy ČR pro hodnocení odpadů. Hmotnostní poměr pevného materiálu : voda byl 1:10. V horizontální třepačce s frekvencí třepání 120 kmitů za minutu bylo, po dobu 24 hodin, provedeno třepání v 1250 ml uzavřených nádobách. Po uplynutí doby bylo u výluhu měřeno pH, elektrická vodivost, koncentrace zinku a celkový organický uhlík. Pro stanovení zinku a celkového organického uhlíku bylo pH upraveno kyselinou dusičnou, pro zinek na pH 2 a pro celkový organický uhlík na pH 7.

5.3.8 Rázová houževnatost

Na měření rázové houževnatosti musí být minimálně deset těles o tvaru hranolu a jejich povrch musí být hladký. Proto byla vyrobena formička ze silikonového kaučuku na požadovaná tělíska pro měření rázové houževnatosti. Tělíska byly vyrobena z jemné frakce odpadního obrusu z pneumatik a to od 2 do 15 hmotnostních %, jelikož směsi s vyšším obsahem pryže nebyly dostatečně tekuté, nebylo je možné tímto způsobem vyrobit. Pak byla tělíska přikryta plastovou fólií, která zabránila odpařování vody z materiálu. Následně zkušební tělíska tuhly 28 dní, jak to v případě testování zkušebních těles z betonu.

Rázová houževnatost byla testována metodou Charpy. Zkušební těleso bylo vodorovně umístěno na dvou podpěrách a přeráženo otáčivým kyvadlem uprostřed. Rázová houževnatost je kinetická energie kyvadlového kladiva, spotřebována na přeražení zkušebního tělesa bez vrubu, vztažená na původní plochu příčného řezu, vypočtená ze vztahu :

$$A_n = \frac{W}{b \cdot h} \quad [\text{kJ/m}^2] \quad (2)$$

Kde : W. deformační energie spotřebovaná k přetržení tělesa a odečtená na stupnici zkušebního přístroje

b. šířka zkušebního tělesa [mm]

h. tloušťka zkušebního tělesa [mm]

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Kryogenní mletí pryžové drti

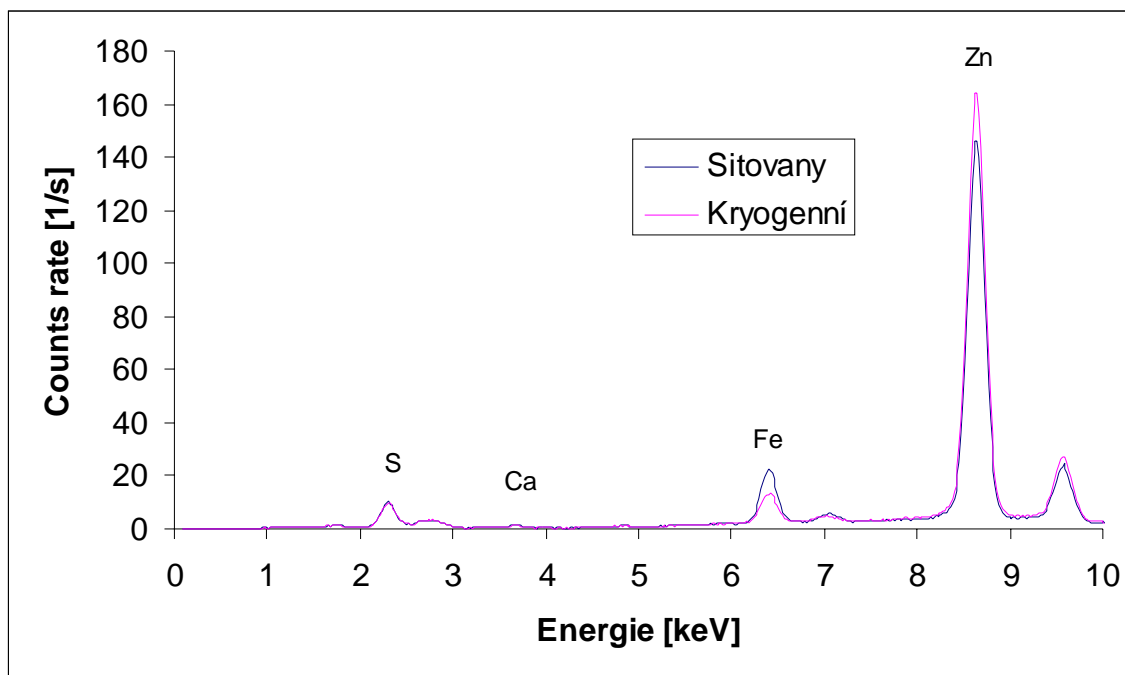
Kryogenním mletím pryžové drti, nebyl odpadní obrus z pneumatik dostatečně rozmlát, proto se mlecí nádoby chladily 24 hodin v tepelně izolované nádobě, aby se odpadní obrus z pneumatik dostatečně kulovým mlýnkem rozemlel. I přes to byla účinnost kryogenního mletí velmi nízká, velikost částic pryžové drti se mletím téměř nezměnila. Proto byl zvolen způsob získávání pryžové drti přesíváním přes síta. Získáním pryžové drti pomocí přesívání byly zvoleny dvě frakce a to jemná a hrubá.

6.2 XRF analýza

Pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie byly porovnány vzorky pryžové drti kryogenně pomletého a přesívaného přes síta, zda mají stejné zastoupení prvků a zda se spektra od sebe moc neliší. Z naměřených spekter (viz Obr.11) vyplývá, že oba vzorky pryžové drti mají přibližně stejné zastoupení zinku, železa, síry a vápníku, a tedy se z chemického hlediska prakticky neliší.

Při detailnějším pohledu na spektra jde vidět vyšší obsah zinku a železa. Může to být způsobeno, tím že odpadní obrus z pneumatik byl skladován v ocelových nádržích a byl následně pomýván vodou. Voda může vyluhovat zinek z povolených zrněk pryže. Naopak železo se může na povrch těchto zrněk usazovat z vody vymývající povrch ocelových nádrží. Při pomletí pryžové drti se vytvoří nový povrch, který není vymýt nebo kontaminován železem.

Ze spektra lze vidět větší zastoupení zinku u kryogenně pomleté pryžové drti, z důvodu otevření zrn během kryogenního mletí, ze kterých se zinek vyloužil. U přesívané pryžové drti bylo naopak větší zastoupení železa. Další zastoupení prvku, jako síry, vápníku atd, u obou vzorků bylo stejné.



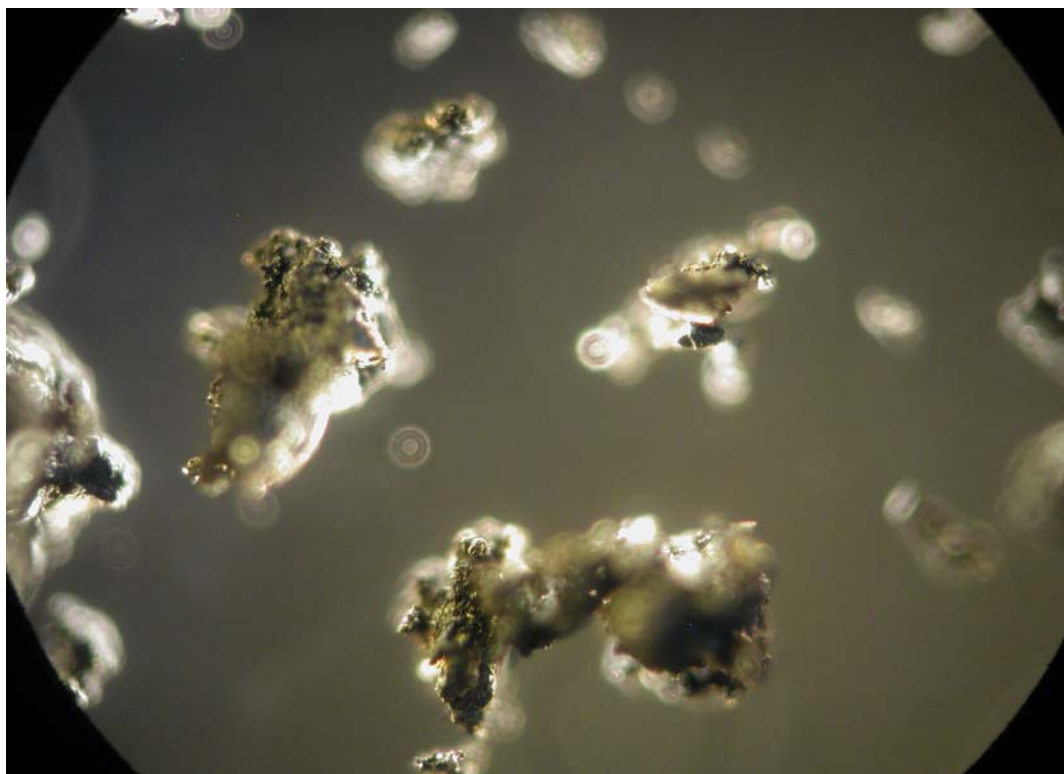
Obr. 11. Porovnání XRF spekter vzorků pryžové drti a přesívaného přes síta

6.3 Mikroskopické pozorování frakcí pryžové drti

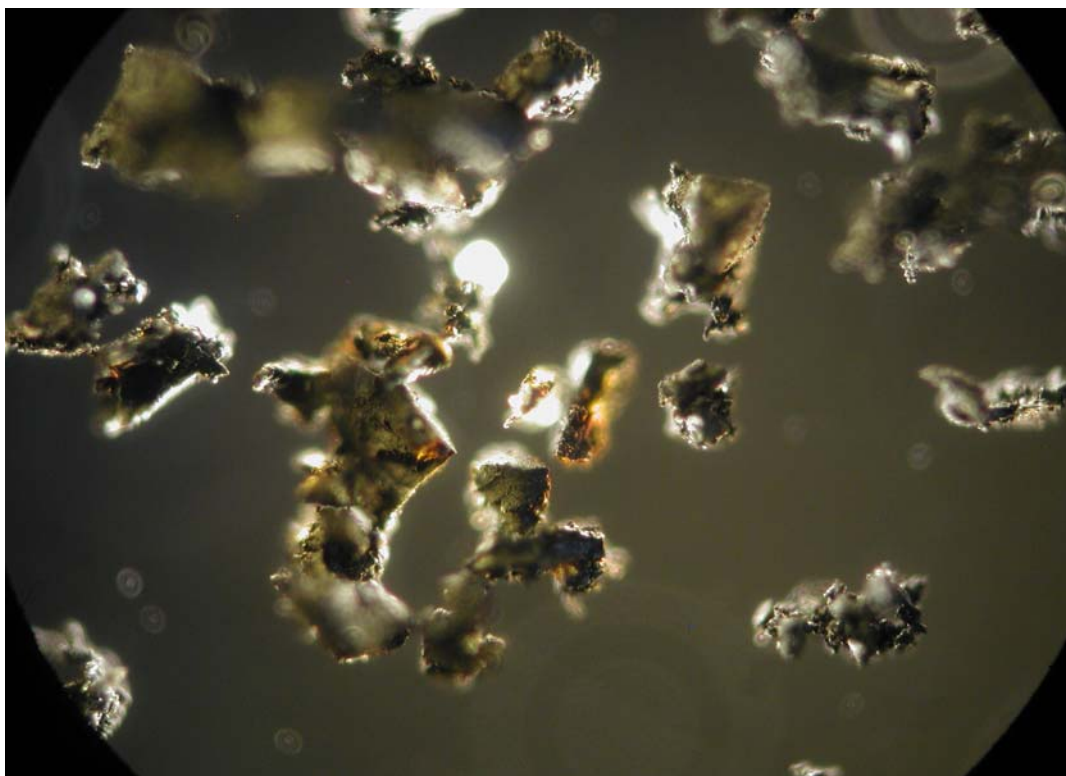
Pozorování bylo prováděno při 100x zvětšení u kryogenně pomleté pryžové drti a pryžové drti přesívané přes síta (viz Obr. 12 a 13).

Vzorek kryogenně pomleté pryžové drti měl zaoblené pryžové zrna a sklovitý povrch (viz Obr. č. 12), jak je uvedeno v publikaci :“ Směsi obrusných vrstev vozovek s pojivem upraveným gumovým granulátem z ojetých pneumatik“ , kde takto získanou pryžovou drť využijí jako pojivo na výrobu gumoasfaltu [2]. Pomocí počítače připojeného k mikroskopu byla změřena velikost pryžových zrn. Velikost částic kryogenně pomletých pryžových zrn se pohybovala v rozmezí 37 až 650 μ m.

Naopak vzorek pryžové drti přesívané přes síta (viz Obr. 13) byl hrubší, měl ostřejší hrany než vzorek kryogenně pomleté pryžové drti. Svým tvarem bývá pryžové zrno přirovnáváno sněhové vločce, jak je uvedeno v publikaci :“ Směsi obrusných vrstev vozovek s pojivem upraveným gumovým granulátem z ojetých pneumatik“ [2]. Velikost pryžových zrn byla změřena pomocí počítače připojeného k mikroskopu. Velikost částic pryžové drti přesívané přes síta se pohybovala v rozmezí 90,2 až 265 μ m



Obr. 12. Vzorek kryogenně pomleté pryžové drti (100x zvětšení)



Obr. 13. Vzorek pryžové drti přesívané přes síta (100x zvětšení)

6.4 Zkušební tělesa geopolymeru

Zkušební tělesa byly hodnoceny vizuálně, na základě jejich barvy a vzhledu. S vyšším obsahem pryžové drti ve vzorku se barva měnila od světle oranžové s jemně rozprostřenými malými černými částicemi pryže (tělesa s obsahem pryže 2 a 5 %), pak barva přecházela na světle šedou s hustě rozprostřenými malými černými částicemi pryže (tělesa s obsahem pryže 10, 15 a 20 %) až po tmavě šedou barvu (tělesa s obsahem pryže 25 a 30 %). Také viskozita směsi pro výrobu zkušebních těles se měnila s přibývajícím obsahem pryžové drti. U směsi z jemné frakce s obsahem pryže 30 % se viskozita výrazně zvýšila, přelitím směsi do plastových forem nebylo tak snadné jako u méně viskozitních směsí (směsi s obsahem pryže 0 až 25 %). Naopak u hrubé frakce měla vyšší viskozitu už směs s 25 % obsahem pryže. U těchto zkušebních těles s vyšší viskozitou, je patrný rozdíl mezi jemnou a hrubou frakcí. Také u těchto těles byly na povrchu patrné nerovnosti, které vznikly v důsledku vzduchových bublin, které nemohly díky velké viskozitě směsi vystoupit na povrch zkušebních těles. V důsledku vypařování vody a vodního skla byly vidět na povrch zkušebních těles barevné odstupy, například u zkušebních těles z jemné frakce s obsahem pryže 20 %. Po rozlomení obou frakcí zkušebních byly vidět patrné rozdíly. U těles z jemné frakce nevyčnívají kusy pryžové drti, kdežto u těles z hrubší frakce vyčnívaly. Dalo by se říct, že větší části pryžové drti drží geopolymerní těleso pohromadě.

Z hrubého neupraveného odpadního obrusu z 25 % obsahu, byla vyrobena geopolymerní dlažební kostka (viz Obr. 14), pro dlouhodobější zkoumání trvanlivosti a odolnosti geopolymerních materiálů. Která byla následně umístěna před fakultou technologickou na dlažební chodník. Tato geopolymerní dlažební kostka byla také hodnocena vizuálně na základě její barvy a vzhledu. Barva geopolymerní dlažební kostky byla světle oranžová s jemně rozprostřenými malými černými částicemi pryže. Během testování se na jejím povrchu vyskytly malé trhlinky viz Obr. 15.



Obr. 14. Geopolymerní dlažební kostka umístěná před fakultou technologickou



Obr. 15. Měsíc po umístění geopolymerní dlažební kostky

6.5 Pevnost v tlaku

Vyrobená zkušební tělesa z jemné a hrubé frakce (viz Tab.8,9) byly podrobeny testu pevnosti tlaku. V průběhu měření pevnosti v tlaku došlo buď k roztržení tělesa nebo k vytvoření trhlin na tělese. Se zvyšujícím obsahem pryže převládala pouze tvorba trhlin a nedocházelo k úplnému roztržení, jelikož zkušební tělesa byla čím dál více pevnější a odolnější. Pevnost v tlaku z hrubších frakcí je menší než pevnost v tlaku z jemnějších frakcí.

Tab. 8. Stanovení pevnosti v tlaku pro jemnou frakci

w [%]	průměr pevnosti v tlaku [MPa]	směrodatná odchylka
0	33,04	0,06
2	33,85	1,36
5	27,54	2,49
10	18,71	2,00
15	15,82	1,46
20	10,48	1,43
25	9,34	1,29
30	4,43	0,82

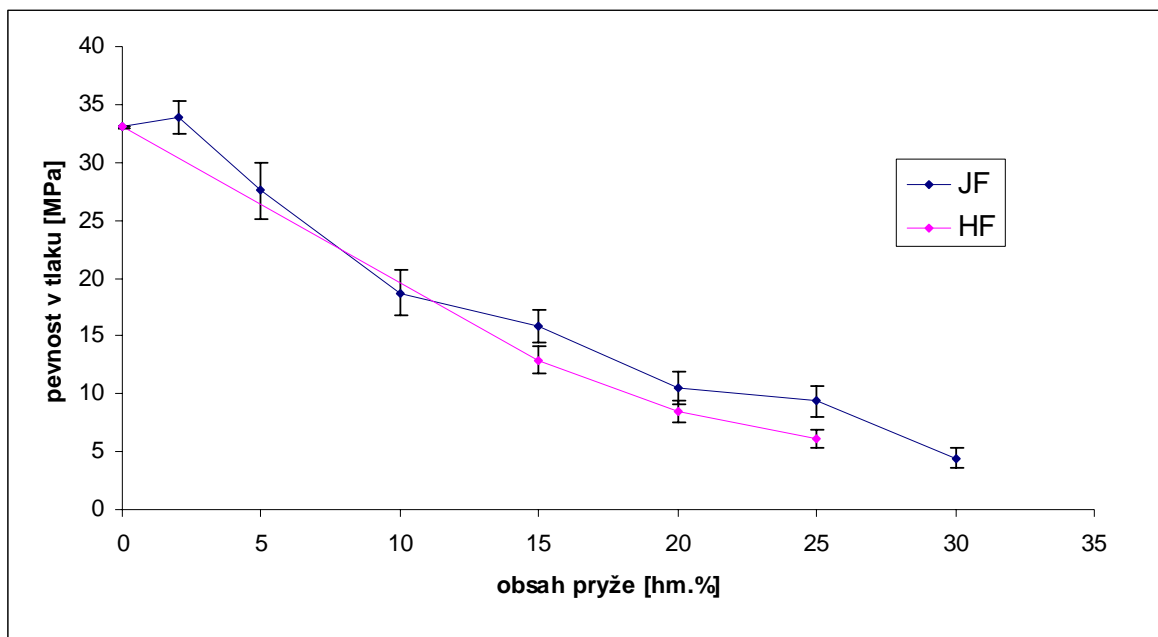
Tab. 9. Stanovení pevnosti v tlaku pro hrubou frakci

w [%]	průměr pevnosti v tlaku [MPa]	směrodatná odchylka
0	33,04	0,06
15	12,93	1,12
20	8,46	0,99
25	6,13	0,80

Tělesa vyrobená z jemné frakce měla klesající trend (viz Obr. 16). Od 2 % obsahu pryže ke změně pevnosti v tlaku prakticky nedocházelo. S přibývajícím obsahem pryže do 30 % se pevnost v tlaku postupně snižovala z 33,04 na 4,43 MPa.

U těles z hrubé frakce se také vyskytl klesající trend (viz Obr. 16). S přibývajícím obsahem pryže do 25 % se pevnost v tlaku postupně snižovala, jako u těles z jemné frakce z 33,04 na 6,13 MPa.

Tělesa vyrobená z jemné frakce mají větší pevnost v tlaku, než tělesa vyrobená z hrubé frakce. V rámci směrodatné odchylky jsou tělesa skoro stejná, chybové úsečky se často překrývají.



Obr. 16. Pevnost v tlaku zkušebních těles z jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže

6.6 Vodný výluh

Zkušební tělesa jemné a hrubé frakce použité k vyluhovacím testům tuhly 28 dní. Použitá destilovaná voda na testy vodných výluhů měla pH 3,7.

Všechny vodné výluhy měly mírně nažloutlou barvu s tím, že čím větší obsah pryže tím více nažloutlá. Žluté zbarvení výluhu mohlo být způsobeno směsí s rozpuštěným alkalickým uhlíkem. Ve vodném výluhu bylo měřeno pH, elektrická konduktivita, koncentrace zinku a celkový organický uhlík. Pro stanovení zinku a celkového organického uhlíku bylo pH upraveno kyselinou dusičnou, pro zinek na pH 2 a pro TOC na pH 7.

6.6.1 pH

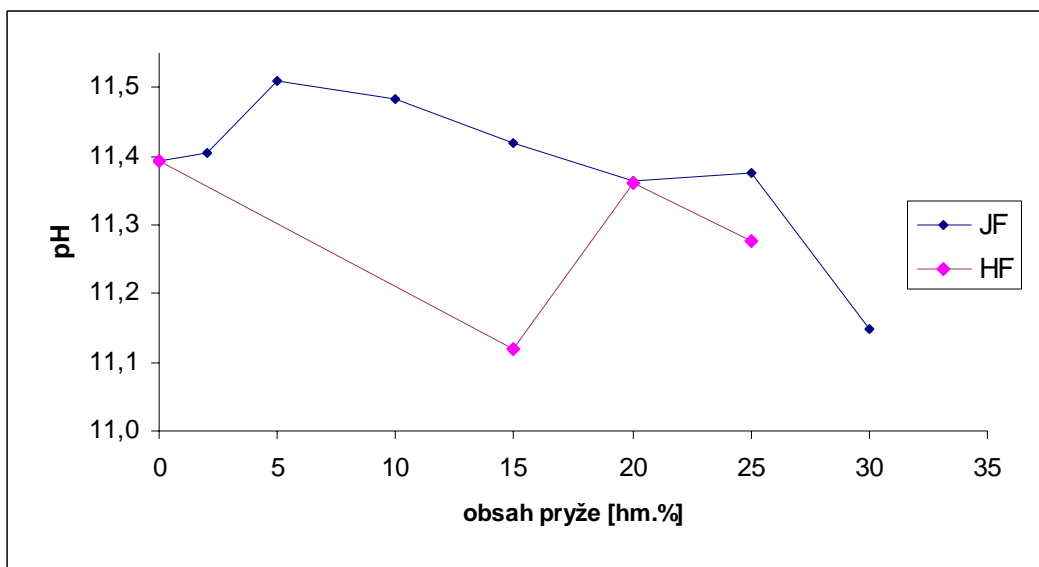
Hodnoty pH vodných výluhů zkušebních těles se u jemné a u hrubé frakce pohybovaly v rozmezí 11,1 až 11,5 (viz Tab.10). Rozmezí obou vodných výluhů se od sebe příliš nelišilo. Hodnoty vodných výluhů zkušebních těles byly vysoké z důvodu uvolňování nezareagovaného hydroxidu draselného do vodného prostředí.

Tab. 10. pH výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF)

w [%]	pH	
	JF	HF
0	11,39	
2	11,40	-
5	11,51	-
10	11,48	-
15	11,42	11,12
20	11,36	11,36
25	11,38	11,28
30	11,15	-

U výluhu zkušebních těles z jemné frakce (viz Obr.17) lze vidět pokles pH s rostoucím obsahem pryže. Kde se pH od 5 % obsahu pryže z 11,5 snižuje na 11,1 30 % obsahu pryže. Následný pokles byl způsoben snížením množstvím geopolymerní matrice a snížení volného hydroxidu s rostoucím obsahem pryže. Výluhy zkušebních těles jemné a hrubé frakce s 20 % obsahem pryže se vyrovnaly pH čistému geopolymernu 11,4.

Ve výluzích zkušebních těles připravovaných z hrubé frakce (viz Obr.17) se neprojevil jednoznačný trend.



Obr. 17. pH výluhů zkušebních těles z jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže

6.6.2 Elektrická konduktivita

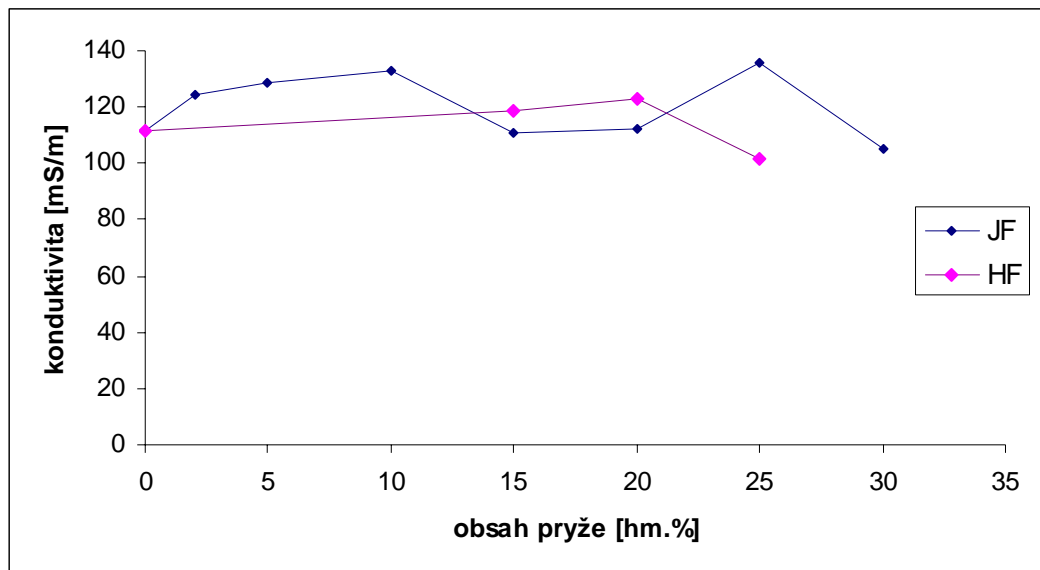
Hodnoty konduktivity vodných výluhů zkušebních těles jemné a hrubé frakce se pohybovaly v rozmezí 101,5 až 135,8 mS/m (viz Tab.11).

Tab. 11. Konduktivita výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF)

w [%]	konduktivita [mS/m]	
	JF	HF
0	111,8	
2	124,5	-
5	128,6	-
10	132,7	-
15	111,2	118,8
20	112,3	122,7
25	135,8	101,5
30	104,9	-

Z Obr. 18 není vidět žádný zřetelný trend růstu nebo poklesu konduktivity. U jemné frakce lze vidět s rostoucím obsahem pryže pokles konduktivity vodného výluhu. Výjimku tvoří vodný výluh s 25 % obsahem pryže, který se vyrovnává vodnému výluhu s 10 % obsahem pryže. Může to být způsobeno vyšším zastoupením pryže na povrchu zkušebních těles. Je zajímavé, že výluhy zkušebních těles s 15 % a 20 % obsahem pryže se vyrovnávají čistému geopolymernu.

Naopak u hrubé frakce se konduktivita také postupně snižuje, ale o něco dokonce více než u jemné frakce.



Obr. 18. Konduktivita výluhů zkušebních těles jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže

6.6.3 Koncentrace zinku

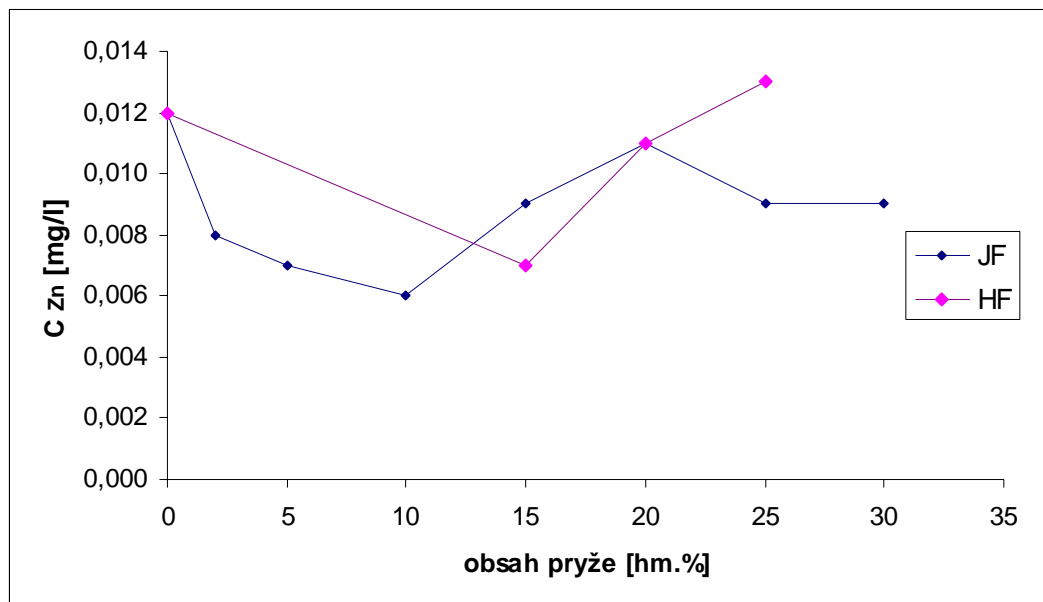
Sledováním koncentrace zinku ve výluhu zkušebních těles jemné a hrubé frakce, z důvodu použití zinku při výrobě, kde je zinek součástí vulkanizačních systémů. Limitní hodnota vyluhovatelnosti pro třídu I pro inertní odpad je 0,4 mg/l, tuto limitní hodnotu splňují výluhy všech testovaných zkušebních těles (viz Tab.12).

Koncentrace zinku nemá jednoznačný trend (viz Obr. 19), žádná hodnota jemné frakce nevyrostla na hodnotu čistého geopolymery, všechny výluhy těles s obsahem pryže mají menší obsah zinku než výluhy těles bez obsahu pryže. Koncentrace zinku zprvu klesala, u výluhu s 10 % obsahu pryže začala narůstat a u výluhu s 25 % obsahu pryže se ustálila na hodnotu 0,009 mg/l. Koncentrace zinku ve výluzích zkušebních těles s obsahem pryže je nižší než čistý geopolymery.

Naopak u hrubé frakce koncentrace zinku narůstala s větším obsahem pryže (viz Obr. 19). Dokonce koncentrace zinku u výluhu s 20 % obsahu pryže byla stejná jako u jemné frakce a navíc nejvyšší hodnota byla vyšší než u čistého geopolymery.

Tab. 12. Koncentrace zinku výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF)

w [%]	c _{Zn} [mg/l]	
	JF	HF
0	0,012	
2	0,008	-
5	0,007	-
10	0,006	-
15	0,009	0,007
20	0,011	0,011
25	0,009	0,013
30	0,009	-



Obr. 19. Koncentrace zinku výluhů zkušebních těles z jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem prýže

6.6.4 Celkový organický uhlík

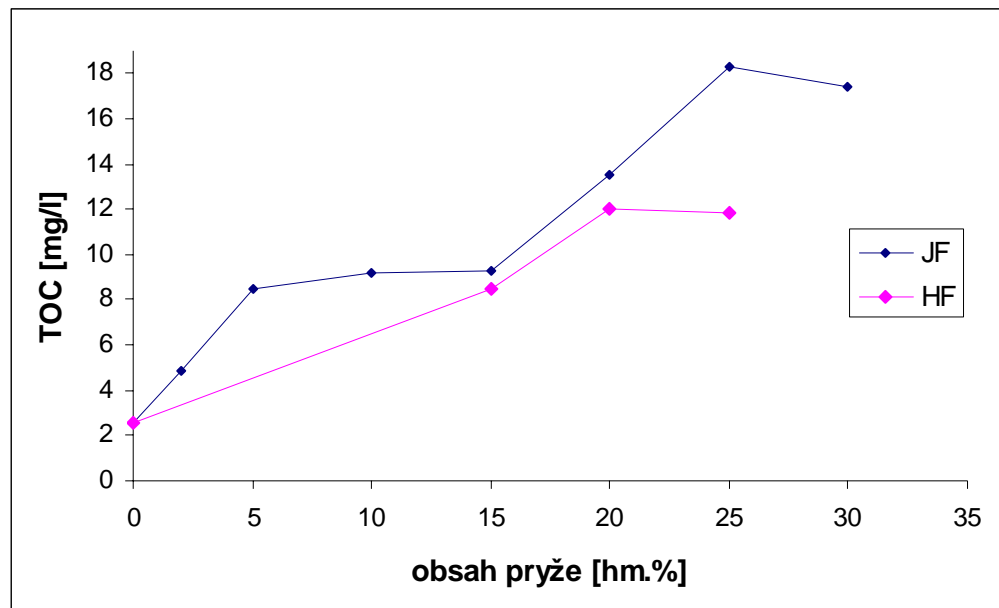
Celkový organický uhlík ve vodném výluhu splňuje limitní hodnotu vyluhovatelnosti třídy I pro inertní odpad 50 mg/l, tuto limitní hodnotu splňují výluhy všech testovaných zkušebních těles (viz Tab. 13). U výluhů z obou frakcí je zřejmé, že celkový organický uhlík přechází z pryže, převážně z olejů, které se používají jako změkčovadla pro výrobu pryže.

Tab. 13. Celkový organický uhlík z výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF)

w [%]	TOC [mg/l]	
	JF	HF
0	2,58	
2	4,83	-
5	8,46	-
10	9,16	-
15	9,28	8,47
20	13,5	12,1
25	18,3	11,9
30	17,4	-

Rozmezí celkového organického uhlíku u jemné frakce (viz Obr. 20) bylo od 2,6 do 18,3 mg/l. Celkový organický uhlík s přibývajícím obsahem pryže roste.

U hrubé frakce (viz Obr. 20) bylo rozmezí celkového organického uhlíku od 8,5 do 12,1 mg/l. S přibývajícím obsahem pryže též celkový organický uhlík roste.



Obr. 20. Celkový organický uhlík z výluhů zkušebních těles jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže

6.7 Rázová houževnatost

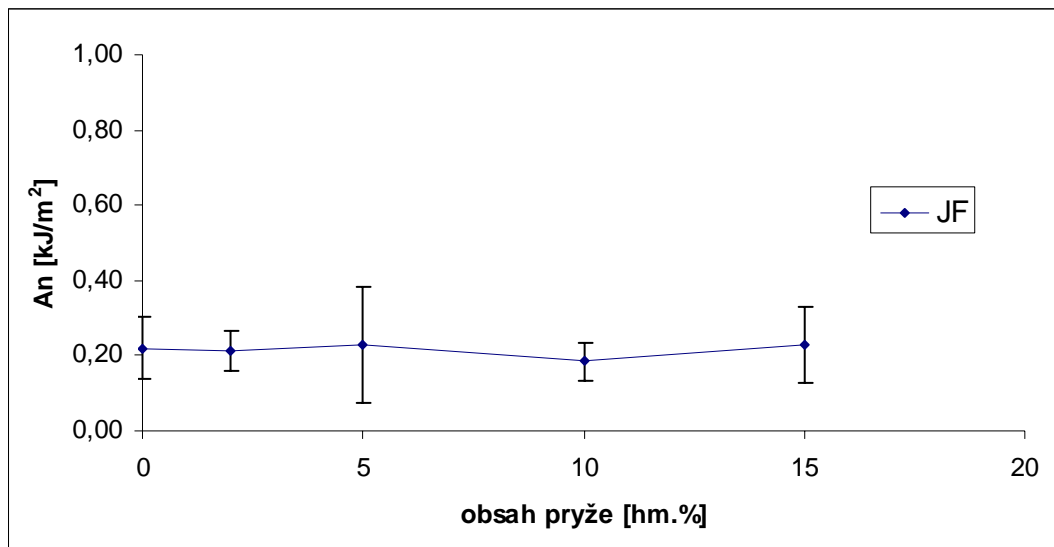
Rázová houževnatost byla měřena pro normu neinstrumentované rázové zkoušky, dle ČSN EN ISO 179-1. Stanovená metodou Charpy pro plasty.

Hladká tělíška jemné frakce o šířce cca 10 mm a tloušťce cca 5 mm, byla vložena mezi dvě podpěry s plochou prožeru 62,0 mm o teplotě 23,0 °C. Při samotné zkoušce byly tělíška přeraženy. Tělíška vyrobené z čistého geopolymery a z jemné frakce vykazují nízkou rázovou houževnatost (viz Tab.14).

Rázová houževnatost u jemné frakce se pohybovala v rozmezí 0,19 až 23 kJ/m² (viz Tab. 14). U rázové houževnatosti jemné frakce nebyl zjištěn žádný zřetelný trend (viz Obr. 21). Tělíška s 5 % obsahem pryže měla dokonce vyšší rázovou houževnatost než čistý geopolymery. Naměřené hodnoty mohou být zkreslené, díky koncentraci vzduchových bublinek, které se v tělíškách vytvořily a nebo procentuální zastoupení pryže u jednotlivých těles. V rámci směrodatné odchylky jsou tělíška skoro stejná, chybové úsečky jsou větší u tělísek s obsahem pryžové drti 5 a 15 %.

Tab. 14. Stanovení rázové houževnatosti

w [%]	rázová houževnatost [kJ/m ²]	směrodatná odchylka
0	0,22	0,08
2	0,21	0,06
5	0,23	0,16
10	0,19	0,05
15	0,23	0,10



Obr. 21. Rázová houževnatost zkušebních tělísek jemné frakce (JF) s různým obsahem pryže

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo využití odpadní pryžovou drť z pneumatik jako plniva do geopolymeru. Pro zjištění vlastností geopolymerních materiálů s obsahem pryžové drti byla vyrobená zkušební tělesa z jemné a hrubé frakce s různými obsahy pryžové drti. U zkušebních těles obou frakcí byly provedeny testy pevnosti v tlaku, vyluhovací testy v destilované vodě a u tělísek z jemné frakce byl proveden test rázové houževnatosti.

Výsledky testů v pevnosti v tlaku vykazují, že pryžová drť obsažená v geopolymeru snižuje tříštivost materiálu a také zlepšuje pružnost a tvrdost materiálu. Se zvyšujícím obsahem pryžové drti převládala pouze tvorba trhlin a nedocházelo k úplnému roztříštění zkušebního tělesa. Zkušební tělesa vyrobená z jemné frakce vykazovala o něco vyšší pevnost v tlaku. Limitní hodnotu vyluhovatelnosti třídy I pro inertní odpad splnily výluhy všech testovaných zkušebních těles u koncentrace zinku, která byla nižší než limitní hodnota 0,4 mg/l a celkového organického uhlíku, který byl také nižší než je limitní hodnota 50 mg/l. Zvyšující obsah pryžové drti snižuje pevnost v tlaku a zvyšuje vyluhovatelnost TOC na pH a konduktivita obsahu zinku ve výluhu vliv nemá. Testy rázové houževnatosti prokázaly nízkou houževnatost geopolymerního materiálu samotného i s obsahem pryžové drti.

Pro dlouhodobou odolnost geopolymerního materiálu s obsahem pryžové drti z pneumatik byla vyrobená geopolymerní dlažební kostka z neupraveného odpadního obrusu z pneumatik, která byla umístěna před fakultou technologickou pro dlouhodobé zkoumání stability materiálu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ŠPAČEK, Josef. Odpady : Recyklace pneumatik není příliš rozšířená [online]. 2003 [cit. 2009-11-16]. Dostupný z WWW: <<http://odpady.ihned.cz/c1-13640750-recyklace-pneumatik-neni-prilis-rozsirena>>.
- [2] DAŠEK, Ondřej. Směsi obrusných vrstev vozovek s pojivem upraveným gumovým granulátem z ojetých pneumatik. *Vydalo Juniorstav 2008 - Vysoké učená technické v Brně, fakulta stavební s. 1-8.*
- [3] MICHELIN. *Co je to pneumatika?* [online]. 2004 [cit. 2009-10-06]. Dostupný z WWW: <http://www.michelin.cz/cz/auto/auto_cons_bib_qu_est_pne.jsp>.
- [4] ZÁVESKÝ, M.. *Pneumatiky* [online]. 2003 [cit. 2009-10-06]. Dostupný z WWW: <<http://www.waste.cz/waste.php?clanek=pneuvvod.htm>>.
- [5] MARCÍN, Jiří. *Pneumatiky – výroba, použití, údržba. Vydalo SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1976. 04-617-76.*
- [6] PROKOP, Štefan. *Gumárenská technológia II.. Vydalo MATADOR – výzkumný ústav gumárenský s Trenčínskou univerzitou, Trenčín 2003.*
- [7] PNEUCENTRUM. *Složení pneumatik* [online]. 2009 [cit. 2009-10-06].
- [8] PNEU- ASISTENT. *Konstrukce, funkce a výroba pneumatiky* [online]. 2008 [cit. 2009-11-09]. Dostupný z WWW: < http://www.pneu-asistent.cz/Konstrukce_funkce_a_vyroba_pneumatiky.html>.
- [9] DVOŘÁK, Petr. Zpracování pryže a ojetých pneumatik. Semestrální práce z předmětu životního prostředí. 1999/2000, s. 1-10.
- [10] STOKLASA, Karel, *Makromolekulární chemie II. – Polymerní materiály.* Vyd. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2006, 87 s.
- [11] PROKOP, Štefan. *Gumárenská technológia I.* Vyd. Žilinská univerzita v Žilině, Žilina 1998, 28s
- [12] FRANTA, I. A kol . *Gumárenská technologie I., Gumárenské suroviny. Vydalo SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1979.*
- [13] DROBNÝ, Jiří a kol. *Přehled technologické pryže Vydalo SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1962.*

- [14] *Ministerstvo životního prostředí České republiky : Vyhláška č.353/2005 Sb.* [online]. c2008 [cit. 2009-11-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/5771fdac4aeda5efc125708f0033fa10?OpenDocument>>.
- [15] *Ministerstvo životního prostředí České republiky : Vyhláška č.294/2005 Sb.* [online]. c2008 [cit. 2009-11-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/96f060c6a3d87823c125708f00317b16?OpenDocument>>.
- [16] ŠPŮR, Jaroslav, DREFKO, Filip. Zpětný odběr pneumatik. *Odpadové fórum*. roč.2009, č. 10 ,s. 26-27.
- [17] ŠPŮR, Jaroslav. Zpětný odběr minerálních olejů, pneumatik, baterií a akumulátorů. *Odpady*. 1.5.2008, roč. 2008, č. 5, s. 21-23.
- [18] BORECKÝ, Karel. Ojeté pláště pneumatik a jejich postavení v systému odpadového hospodářství ČR. , *Odpadové fórum*, roč.2009, č. 10 , s. 23-25.
- [19] ENVIWEB. Recyklace pneumatik [online]. 2008 [cit. 2010-02-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.enviweb.cz/clanek/recykl/76640/recyklace-pneumatik>>.
- [20] DOLEŽAL, Jaroslav, SYNKOVÁ , Markéta. Využití opotřebovaných pneumatik a jejich recyklace. Semestrální práce z předmětu Životní prostředí. 2001, s. 1-13.
- [21] RADVANSKÁ, Agáta. Kam s gumovou drtí z pneumatik? Do vozovek! *Odpady* roč.2009, č. 6 ,s. 10.
- [22] RADVANSKÁ, Agáta. Aktivní uhlí z pneumatik. *Odpady* roč.2008, č. 1 ,s. 20.
- [23] GEMRICH, Jan, JUNGMANN, Jiří. Odpadové fórum : Současná paliva v cementářském průmyslu [online]. 2/2009 [cit. 2009-12-08]. Dostupný z WWW: <<http://www.odpadoveforum.cz/prilohy/Priloha3.pdf>>.
- [24] FONTANE, N., VÉDRINE, F. *Přístup k právu Evropské unie : Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadů* [online]. 2009- [cit. 2009-11-23]. Dostupný z WWW: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:332:0091:01:CS:HTML>>.

- [25] HAVRÁNKOVÁ, Věra, *Ministerstvo životního prostředí České republiky : Český ekologický ústav* [online]. c2002 [cit. 2009-11-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.mzp.cz/ris/visedce.nsf/6d13b004071d0140c12569e700154acb/663cbb7dc29b42c6c1257419002c271e?OpenDocument>>.
- [26] FONTAINE, N., VÉDRINE, H.. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2000/53/ESze dne 18. září 2000 o vozidlech s ukončenou životností : EVROPSKÝ PARLAMENT A RADA EVROPSKÉ UNIE [online]. 2000 [cit. 2009-11-23]. Dostupný z WWW: <http://ceho.vuv.cz/CeHO/CeHO/Autovraky/Smernice_2000_53_ES_Preklad.pdf>
- [27] *Nakládání s odpady: Komise vyzývá členské státy, aby lépe prováděly právní předpisy EU o odpadech* [online]. V Bruselu : 20.11.2009 [cit. 2009-11-20]. V češtině. Dostupný z WWW: <<http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/09/1795&format=HTML&aged=0&language=CS&guiLanguage=en>>.
- [28] GEMRICH, Jan, JUNGMANN, Jiří. Odpadové fórum : Současná paliva v cementářském průmyslu [online]. 2/2009 [cit. 2009-12-08]. Dostupný z WWW: <<http://www.odpadoveforum.cz/prilohy/Priloha3.pdf>>.
- [29] ADHIKARI, B., MAITI, S. Reclamation and recycling of waste rubber : Materials Science Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India. [online]. 2000 [cit. 2010-01-24].
- [30] TECHNIK. Geopolymer Valley: Nitky směřují do České republiky [online]. 1996 [cit. 2010-02-15]. Dostupný z WWW: <<http://technik.ihned.cz/c1-21783300-geopolymer-valley-nitky-smeruji-do-ceske-republiky>>.
- [31] BEDNAŘÍK, Vratislav, VONDRUŠKA, Milan, SLAVÍK, Roman. Odpady : Geopolymery a jejich použití pro nakládání s odpady [online]. 1996 [cit. 2010-02-15]. Dostupný z WWW: <http://odpady.ihned.cz/c4-10066110-18251200-E00000_d-geopolymery-a-jejich-pouziti-pro-nakladani-s-odpady>.
- [32] Česká rozvojová agentura o.p.s. [online]. 2008 [cit. 2010-03-08]. Chemická podstata hmoty. Dostupné z WWW: <<http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/podstata-hmoty.html>>.

- [33] Geopolymer Institute [online]. 1996-2010 [cit. 2010-03-02]. What is a geopolymer? Introduction. Dostupné z WWW: <<http://www.geopolymer.org/science/introduction>>.
- [34] Geopolymer Alliance [online]. 2007 [cit. 2010-03-02]. The Geopolymerization Process. Dostupné z WWW: <<http://www.geopolymers.com.au/science/about-geopolymers/geopolymerization.html>>.
- [35] Geopolymer Institute [online]. 1996-2010 [cit. 2010-03-08]. Cements, Concretes, Toxic Wastes, Global Warming. Dostupné z WWW: <<http://www.geopolymer.org/science/cements-concretes-toxic-wastes-global-warming>>.
- [36] NG, T.S.; FOSTER, S.J. Advancements in High Performance Geopolymer Concrete : Sustainable Materials. Sustainability Symposium. Processes & technology. 9.10.2009, s. 19.
- [37] ČERVINKA, Josef. Geopolymery - využití pro restaurování kamene a souvisejících materiálů. Bakalářské práce. : Univerzita Pardubice. Pardubice 2008.
- [38] JANČÁR, J.. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT v Brně, Fakulta chemická, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [39] SKOBA, O. *Solidifikace pryžového odpadu z pneumatik do geopolymerní matrice*. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zlín 2005.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NR	přírodní kaučuk
IR	izoprenový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
SBR	butadienstyrenový kaučuk
E-SBR	emulzní polymerace
S-SBR	roztoková polymerace
ČR	Česká republika
ZOV	zpětný odběr některých výrobků
KS	kolektivní systém
ELT	End of life tyre
NO _x	oxidy dusíku
EU	Evropské unie
ETRA	European Tyre Recycling Association
UK	United Kingdom
USA	United States of America
UNSW	University of New South Wales
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
w	hmotnostní procenta [%]
m_{OB}	hmotnost odpadní obrusu z pneumatik [g]
m_{GS}	hmotnost geopolymerní směsi [g]
P	pevnost v tlaku [MPa]
F	síla [N]
S	obsah plochy [m ²]
A _n	rázová houževnatost [kJ/m ²]

W	deformační energie spotřebovaná k přetržení tělesa
b	šířka zkušebního tělesa [mm]
h	tloušťka zkušebního tělesa [mm]
JF	jemná frakce pryžové drti
HF	hrubá frakce pryžové drti
TOC	celkový organický uhlík (Total Organic Carbon) [mg/l]
c_{Zn}	koncentrace zinku ve vodném výluhu [mg/l]

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Řez pneumatikou s duší: 1- plášť, 2- duše, 3- ráfek, 4- ventil [6]</i>	12
<i>Obr. 2. Řez pneumatikou bezdušovou: 1- plášť, 2- ráfek, 3- ventil [6]</i>	13
<i>Obr. 3. Složení pláště pneumatiky : 1 - běhoun, 2– nárazníky, 3 - korunové zesilující nárazníky, 4 - kostra pneumatiky, 5 - vnitřní vložka, vrstva vzduchotěsné syntetické pryže, 6 - patka pláště [7]</i>	14
<i>Obr. 4. Obecný vzorec přírodního kaučuku (NR) [10]</i>	17
<i>Obr. 5. Řízená skládka Suchý důl u města Zlína v obci Mladcová</i>	23
<i>Obr. 6. Pryžový granulát získaný mechanickým mletím (vlevo) a kryogenní metodou (vpravo) [2]</i>	28
<i>Obr. 7. Reakce asfaltu s částicí pryže a vytvoření živici obalen částice [21]</i>	29
<i>Obr. 8. Nakládání s vyřazenými pneumatikami (1 354 725 t) v Evropě [1]</i>	38
<i>Obr. 9. Příklad struktury geopolymeru [32]</i>	41
<i>Obr. 10. Mechanismus geopolymerace (dle Davidovits) [32]</i>	42
<i>Obr. 11. Porovnání XRF spekter vzorků pryžové drti a přesívaného přes síta</i>	56
<i>Obr. 12. Vzorek kryogenně pomleté pryžové drti (100x zvětšení)</i>	57
<i>Obr. 13. Vzorek pryžové drti přesívané přes síta (100x zvětšení)</i>	57
<i>Obr. 14. Geopolymerní dlažební kostka umístěná před fakultou technologickou</i>	59
<i>Obr. 15. Měsíc po umístění geopolymerní dlažební kostky</i>	59
<i>Obr. 16. Pevnost v tlaku zkušebních těles z jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže</i>	61
<i>Obr. 17. pH výluhů zkušebních těles z jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže</i>	63
<i>Obr. 18. Konduktivita výluhů zkušebních těles jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže</i>	65
<i>Obr. 19. Koncentrace zinku výluhů zkušebních těles z jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže</i>	66
<i>Obr. 20. Celkový organický uhlík z výluhů zkušebních těles jemné frakce (JF) a hrubé frakce (HF) s různým obsahem pryže</i>	68
<i>Obr. 21. Rázová houževnatost zkušebních tělísek jemné frakce (JF) s různým obsahem pryže</i>	70

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Materiálové složení pneumatik [9].....</i>	16
<i>Tab. 2. Přehled materiálového složení pryže dle typu dopravních prostředků [4]</i>	19
<i>Tab. 3. Vyhodnocení zpětného odběru výrobku pneumatik v ČR (2002-2007) [16]</i>	24
<i>Tab. 4. Metody zpracování pryže ve světě [29]</i>	39
<i>Tab. 5. Chemické složení S-N jílu XRF analýzou</i>	47
<i>Tab. 6. Podmínky měření pomocí spektrometru ElvaX</i>	50
<i>Tab. 7. Složení zkušebních vzorků z jemné a hrubé frakce</i>	52
<i>Tab. 8. Stanovení pevnosti v tlaku pro jemnou frakci.....</i>	60
<i>Tab. 9. Stanovení pevnosti v tlaku pro hrubou frakci.....</i>	60
<i>Tab. 10. pH výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF).....</i>	62
<i>Tab. 11. Konduktivita výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF).....</i>	64
<i>Tab. 12. Koncentrace zinku výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF)</i>	66
<i>Tab. 13. Celkový organický uhlík z výluhů zkušebních těles pro jemnou (JF) a hrubou frakci (HF)</i>	67
<i>Tab. 14. Stanovení rázové houževnatosti.....</i>	69

SEZNAM PŘÍLOH

- 1) Mapa rozmístění zařízení pro využití pneumatik v ČR [16]

