

**AEA, energia i środowisko**

Sporządziła grupa AEA

**Wytyczne dotyczące zastępowania i redukcji  
LZO w działalności objętej dyrektywą w sprawie  
emisji rozpuszczalników LZO (dyrektywa  
1999/13/WE)**

Wytyczna 18:  
Przeróbka gumy

Komisja Europejska 2009

**okopol**  
Instytut Strategii Środowiskowych  
**BiPRO**

## Spis treści

1	Wstęp .....	3
2	Podsumowanie zastępowania i redukcji LZO .....	3
3	Opis czynności i powiązanych sektorów przemysłu .....	5
4	Opis techniczny procesów .....	6
4.1	Schemat procesu i związana z nim emisja LZO .....	6
4.2	Opis procesu .....	8
5	Stosowanie, emisja i wpływ rozpuszczalników na środowisko .....	10
5.1	Stosowane rozpuszczalniki .....	10
5.2	Zużycie rozpuszczalników i poziom emisji .....	10
5.3	Zasadnicze kwestie ochrony środowiska i zdrowia .....	10
6	Zastępowanie LZO .....	11
6.1	Systemy bez LZO .....	11
6.2	Systemy o zmniejszonej ilości LZO .....	12
7	Inne działania w celu zapobiegania i metody redukcji emisji LZO ..	12
7.1	Usprawnienia procesu .....	12
7.2	Metody redukcji emisji i środki stosowane na końcu rury .....	13
7.3	Środki organizacyjne .....	14
8	Podsumowanie metod redukcji emisji LZO .....	14
9	Przykłady dobrej praktyki .....	15
9.1	Przykład 1: produkcja opon .....	15
9.2	Przykład 2: produkcja opon .....	15
10	Nowe metody i zamienniki na etapie prac rozwojowych .....	16
11	Źródła informacji .....	16

## 1 Wstęp

Niniejsze wytyczne dotyczą przeróbki gumy oraz związanego z tym czyszczenia urządzeń; przedstawia się możliwości zastąpienia lub zmniejszenia stosowania LZO oraz wynikającej z tego emisji.

Tabela 1: określenie zakresu dyrektywy w sprawie emisji rozpuszczalników LZO (dyrektywa SE)

Dyrektywa SE – określenie zakresu (aneks I)
Czynność „przeróbki gumy” definiuje się jako „każdą czynność polegającą na sporządzaniu mieszanek, mieszaniu, mieleniu, kalandrowaniu, wytłaczaniu i wulkanizacji gumy naturalnej lub sztucznej” oraz obejmującą inne operacje pomocnicze przekształcania gumy naturalnej lub sztucznej w produkt gotowy”. Dyrektywa SE obejmuje instalacje, w których takie czynności mają miejsce, przy czym roczne zużycie rozpuszczalników organicznych przekracza 15 t.

Niniejsze wytyczne nie obejmują wytwarzania farb i klejów zawierających gumę.

Dyrektywa SE określa następujące wartości graniczne emisji dla czynności przeróbki gumy:

Tabela 2: wartości graniczne emisji według dyrektywy SE

Dyrektywa SE - wartości graniczne emisji (ELV) (aneks II A – czynność nr 18)				
Czynność	Wartość progowa zużycia rozpuszczalników [ton/rok]	ELV w gazach wylotowych [mg C/Nm <sup>3</sup> ]	Emisja nieorganizowana [% początkowej ilości rozpuszczalnika]	Całkowita ELV [% początkowej ilości rozpuszczalnika]
Przeróbka gumy	>15	20*	25**	25
<b>Postanowienia szczególne</b>				
* Jeśli stosuje się metody pozwalające na ponowne wykorzystanie odzyskanego rozpuszczalnika, wartość graniczna emisji w gazach wylotowych wynosi 150.				
** Wartość emisji nieorganizowanej nie obejmuje rozpuszczalnika sprzedawanego jako składnik produktu lub w preparatach w opakowaniach zamkniętych.				

**Dyrektywa SE dotyczy czynności przeróbki gumy, jeśli zużycie rozpuszczalnika przekracza 15 ton rocznie.**

Zamiast przestrzegania powyższych ELV operatorzy mogą zdecydować się na zastosowanie programu redukcji zgodnie z wymaganiami aneksu II (B) do dyrektywy SE.

Szczególne wymagania obowiązują w przypadku LZO klasyfikowanych jako substancje CMR<sup>1</sup> oraz w przypadku fluorowcowanych LZO, którym przypisano zwroty R40 lub R68<sup>2</sup>. Istnieje ogólny obowiązek zastępowania substancji CMR (w możliwie największym zakresie) substancjami lub preparatami mniej szkodliwymi najszybciej, jak to możliwe. W przypadku natężenia przepływu masy  $\geq 10$  g/h dla LZO klasyfikowanych jako substancje CMR lub  $\geq 100$  g/h dla chlorowcowanych<sup>3</sup> LZO, którym przypisano zwroty R40/R68, ELV w gazach wylotowych wynoszą odpowiednio 2 i 20 mg/Nm<sup>3</sup>; wartości te są obowiązujące także przy zastosowaniu programu redukcji.

W przepisach krajowych mogą zostać ustalone niższe wartości progowe zużycia rozpuszczalników, bardziej restrykcyjne ELV lub dodatkowe wymagania.

## 2 Podsumowanie zastępowania i redukcji LZO

Rozpuszczalniki w przemyśle przeróbki gumy wykorzystuje się głównie jako środki zwiększające lepkość do łączenia różnych rodzajów warstw gumy lub elementów powlekanych gumą oraz środki ułatwiające wyjście z formy. Zastępowanie i redukcja ilości rozpuszczalników stosowanych jako środki zwiększające lepkość wiąże się często ze zmianami w procesie produkcji oraz recepturze mieszanek.

<sup>1</sup> Według poprawnej terminologii powinno być: kauczuku naturalnego i syntetycznego; przyjęto jednak oficjalny polski tekst dyrektywy [przyp. tłum.].

W przemyśle oponiarskim bardzo skutecznym zamiennikiem jest stosowanie gumy o silnych właściwościach klejących lub cienkich warstw pasków gumy o silnych właściwościach klejących zamiast środków zwiększających lepkość na bazie rozpuszczalników podczas montażu. Połączenie etapów produkcji (np. współwytłaczanie) także jest skutecznym środkiem pozwalającym uniknąć stosowania dodatkowych środków zwiększających lepkość. Dostępne są środki ułatwiające wyjście z formy na bazie wody do procesów podwulkanizacji; zastępują one LZO.

Połączenie etapów produkcji (np. współwytłaczanie), zmiany projektowe linii produkcyjnej w celu przyspieszenia procesu, aby uniknąć strat mieszanki lub inne usprawnienia procesu produkcji także stanowią bardzo skuteczne środki zmniejszające zużycie roztworów zwiększających lepkość na bazie LZO.

Ogólnie w przemyśle gumowym powszechnie stosuje się środki ułatwiające wyjście z formy na bazie wody jako zamienniki niezawierające rozpuszczalników. Zmiany w procesie produkcji (np. współwytłaczanie) także są skutecznymi środkami pozwalającymi zmniejszyć emisję LZO.

Jeśli produkty lub systemy bez LZO lub o zmniejszonej ilości LZO nie są dostępne, skutecznymi środkami redukcji emisji LZO są technologie redukcji emisji, takie jak adsorpcja na węglu aktywnym lub zastosowanie regeneracyjnego utleniania termicznego.

### **Usprawnienia procesów to główne środki zmniejszające emisję LZO w przemyśle gumowym.**

<sup>1</sup> Substancje CMR – rakotwórcze (R45, R49), mutagenne (R46) lub toksyczne dla reprodukcji (R60, R61)

<sup>2</sup> Po przyjęciu dyrektywy SE miała miejsce zmiana treści zwrotu R o symbolu R40. Pierwotne brzmienie R40 było następujące: „Możliwe ryzyko powstawania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia człowieka”. Nowe brzmienie to: „Ograniczone dowody działania rakotwórczego”. Poprzednie brzmienie obejmowało mutagenność (kat. 3). Działanie mutagenne obejmuje obecnie oddzielny zwrot R68: „Możliwe ryzyko powstawania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia”. Nowy zwrot R nie obejmuje rakotwórczości. Nowe brzmienie zwrotu R40 jest rzecz jasna mniej restrykcyjne niż poprzednie. Do momentu dostosowania dyrektywy SE do tej zmiany decyzję ostateczną co do tego, która wersja jest obowiązująca, może wydać jedynie Europejski Trybunał Sprawiedliwości.

<sup>3</sup> Fluorowcowane rozpuszczalniki organiczne to węglowodory zawierające jeden lub więcej następujących fluorowców: fluor, chlor (np. trichloroetylen), brom (np. bromek n-propylu) lub jod.

### 3 Opis czynności i powiązanych sektorów przemysłu

Okolo 4200 przedsiębiorstw wytwarza produkty gumowe w 27 państwach członkowskich UE. Całkowita ilość gumy poddanej przeróbce w 2007 r. wyniosła 4 miliony ton (35% kauczuku naturalnego, 65% gumy syntetycznej). [ETRMA 2008]

W przemyśle gumowym można wyróżnić dwie zasadnicze grupy czynności: produkcja opon oraz przemysł wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia.

Okolo 70% produkcji kauczuku naturalnego na świecie zasila przemysł oponiarski. W 2007 r. w Europie funkcjonowało 88 fabryk opon. Roczna produkcja opon w Europie wyniosła<sup>4</sup> 240 milionów sztuk w 2006 r. (228 milionów sztuk opon do samochodów osobowych oraz opon do pojazdów lekkich i 12 milionów opon do pojazdów użytkowych średnich i ciężkich), co stanowi okolo 22% produkcji opon na świecie.

Przemysł wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia tworzy ponad 4100 przedsiębiorstw, z których większość to przedsiębiorstwa małe i średnie. Wytwarzają one szeroki asortyment wyrobów gumowych, takich jak medyczne, dla dzieci, konstrukcyjne i do przemysłu motoryzacyjnego. Sektor motoryzacyjny, poprzez części i komponenty, takie jak wycieraczki, elementy zawieszenia silników, uszczelki do okien, pasy do wentylatorów itd., jest największym odbiorcą wyrobów gumowych i stanowi 75% produkcji w UE [ETRMA 2008].

**Przemysł oponiarski jest najważniejszym użytkownikiem gumy.**

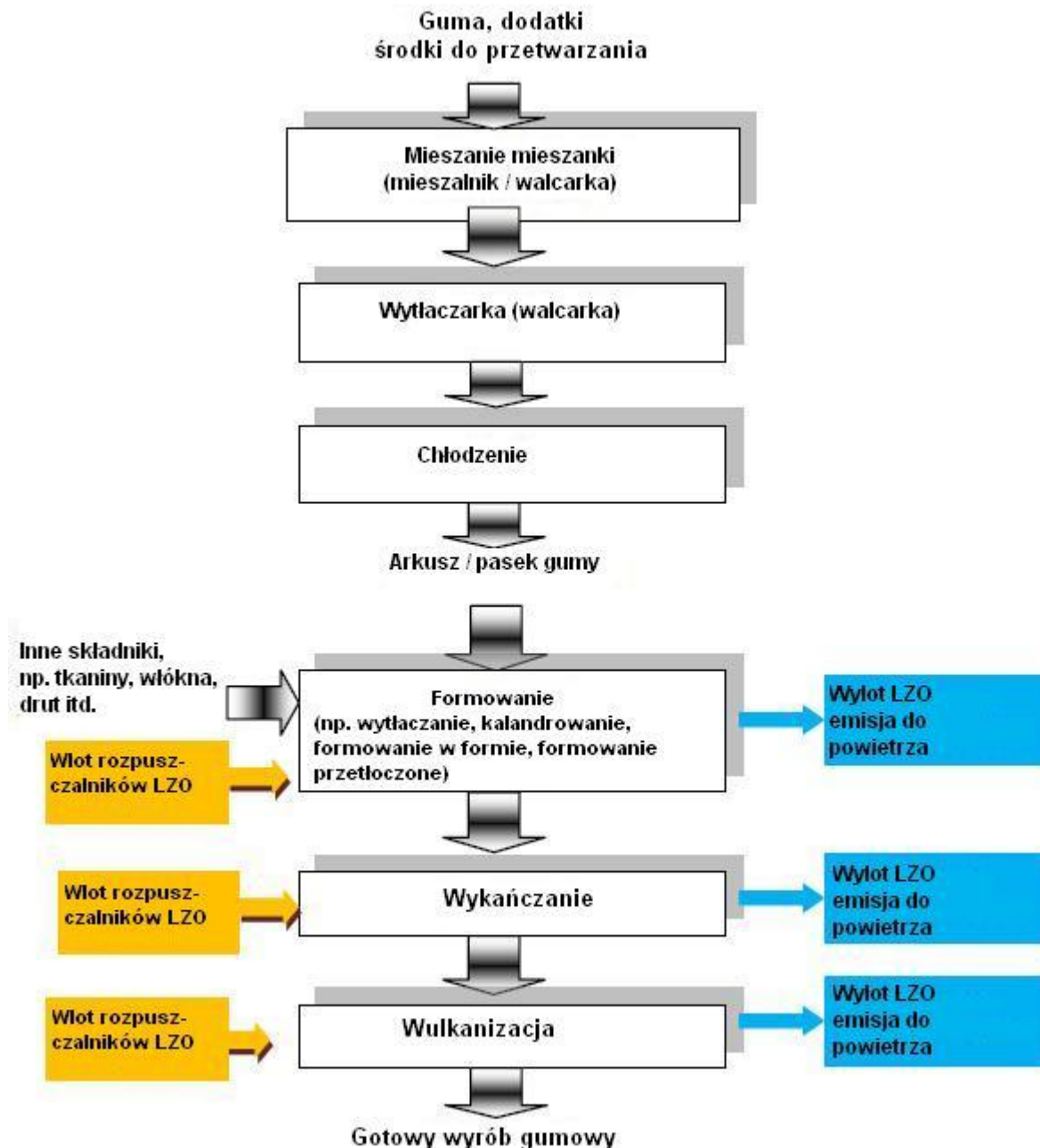
<sup>4</sup> 27 państw członkowskich UE i Turcja

## 4 Opis techniczny procesów

### 4.1 Schemat procesu i związana z nim emisja LZO

#### Produkcja wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia

Schemat przedstawiony na rysunku 1 pokazuje główne etapy procesu produkcji wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia z zastosowaniem produktów na bazie rozpuszczalników oraz stanowi przegląd emisji LZO występujących potencjalnie w procesie produkcji:



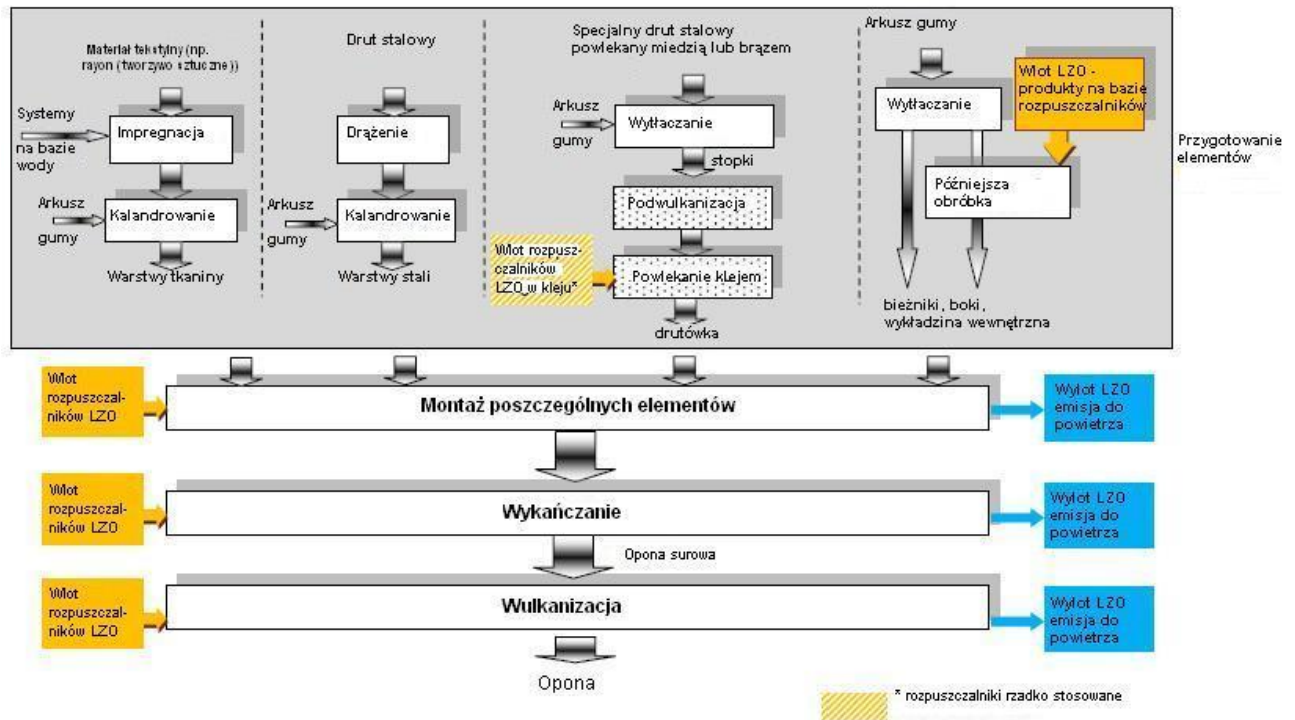
Rysunek 1: Możliwe źródła emisji LZO z procesu produkcji wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia przy użyciu produktów na bazie rozpuszczalników

#### Produkcja opon

Na rysunku 2 przedstawiono produkcję opon z zastosowaniem produktów na bazie rozpuszczalników oraz przegląd emisji LZO występujących potencjalnie w procesie produkcji:

Sporządzanie mieszanki i mieszanie warstwy gumy jest analogiczne do procesu opisanego w

przypadku sektora wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia. W kolejnych etapach procesu, takich jak sporządzanie elementów opon, montaż, wykańczanie i czynności przed procesem wulkanizacji, stosuje się rozpuszczalniki.



Rysunek 2: Możliwe źródła emisji LZO z procesu produkcji opon przy użyciu produktów na bazie rozpuszczalników

Zasadniczą funkcją rozpuszczalników w produkcji opon jest przygotowanie nieutwardzonej powierzchni gumy przed każdym etapem produkcji. Jest to konieczne, aby zwiększyć adhezję pod działaniem rozpuszczalnika, dzięki czemu poszczególne warstwy mieszanki odpowiednio łączą się ze sobą (tak zwane odświeżanie powierzchni gumowych). Czyszczenie mieszanek i maszyn pozostających w kontakcie z gumą także przeprowadza się za pomocą rozpuszczalników, jest to jednak znacznie mniej istotne źródło emisji – zazwyczaj od 3 do 10% zużycia rozpuszczalników.

W poniższej tabeli przedstawiono udziały typowej emisji rozpuszczalników w poszczególnych procesach. Przykład dotyczy zakładu, w którym wytwarza się 46 500 ton opon do maszyn rolniczych rocznie, przy czym wykorzystuje się 252,4 ton rozpuszczalników [SNCP 2002].

Tabela 3: źródła emisji LZO w procesie produkcji opon do maszyn rolniczych [SNCP 2002]

<b>Etap procesu</b>	<b>Roczna emisja LZO [t]</b>	<b>Emisja LZO* [%]</b>
Przygotowanie stopki opony	38,6	15
Wykonywanie bieżników (2 powłoki)	68,4	27
Montaż opony	41,5	17
Powlekanie opony surowej przed wulkanizacją	80,5	32
Naprawa opon**	15	6
Operacje czyszczenia	8,4	3
<b>Suma</b>	<b>252,4</b>	<b>100</b>

\* bez zastosowania technologii redukcji emisji

\*\* ten etap produkcji dotyczy opon z niewielkimi wadami po procesie wulkanizacji

Wartości te w przypadku produkcji opon do samochodów, ciężarówek i autobusów mogą się nieco różnić procentowym udziałem rozpuszczalników w procesie produkcji (zasadniczo dominującą pozycją może być wykonywanie bieżnika i wyłaczanie). Całkowita wartość emisji LZO zależy od wielkości zakładu. Typowy zakład produkcji opon samochodowych emitował w roku 2000 od 400 do 800 ton rozpuszczalników rocznie.

## 4.2 Opis procesu

### Produkcja wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia

Sektor wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia obejmuje szeroki asortyment produktów o różnych kształtach, wielkości i składzie mieszanki. W wyniku tego w przypadku różnych produktów mogą być konieczne różne etapy produkcji. W przypadku wszystkich procesów przeróbki gumy niezbędne są jednak następujące zasadnicze etapy procesu:

- Przygotowanie mieszanki gumowej
- Formowanie
- Obróbka wykańczająca
- Wulkanizacja

Sporządzanie mieszanki i mieszanie mieszanek gumowych nie wymaga użycia rozpuszczalników.

#### *Przygotowanie elementów*

Niektóre produkty wymagają przygotowania elementów – np. włókien w przypadku dętek lub innych elementów wzmacnianych. Etap przygotowania może wymagać zastosowania rozpuszczalników.

W przypadku wielu produktów stosuje się połączenie gumy z metalem (lub innym materiałem, np. tkaniną). Metal służy zazwyczaj do stabilizacji lub wzmacniania produktu.

#### *Formowanie*

Do uformowania mieszanki gumowej wykorzystuje się różne techniki, takie jak wyłaczanie, kalandrowanie, formowanie w formach lub formowanie przetłoczone.

Urządzenia do wyłaczania stosuje się zazwyczaj do formowania gumy w paski, rury, profile, arkusze bądź do zamykania kabli i przewodów. Jeśli wyłaczanie jest jedynym procesem produkcji, formowane produkty gumowe przechodzą następnie bezpośrednio do pieca do suszenia do utwardzenia. W procesie formowania częściowo wykorzystuje się rozpuszczalniki.

Do formowania cienkich arkuszy materiałów powlekanych gumą (np. włókien) wykorzystuje się kalandry. W przypadku produkcji tego rodzaju nie wykorzystuje się rozpuszczalników



organicznych.

Wyroby formowane wytwarza się w procesach, takich jak prasowanie, formowanie przetłoczone i formowanie wtryskowe. W procesach tych zazwyczaj łączy się w jeden etap formowanie i wulkanizację. Rozpuszczalniki wykorzystuje się jako środki ułatwiające wyjście z formy (patrz informacje poniżej dotyczące wulkanizacji).

#### *Obróbka wykańczająca*

W tym etapie produkcji produkt gotowy uzyskuje się z warstw materiałów wytłaczanych, kalandrowanych lub wzmacnianych (np. drutem, włóknami aramidowymi itd.).

Do sklejania poszczególnych warstw wykorzystuje się kleje na bazie rozpuszczalników (spoiwa).

#### *Wulkanizacja i utwardzanie*

Wulkanizacja zmienia właściwości gumy od termoplastycznych do elastycznych przez usieciowanie makrocząsteczek gumy w podwyższonej temperaturze. W samym procesie wulkanizacji nie wykorzystuje się rozpuszczalników. W celu jednak poprawy przepływu mieszanki gumowej do formy i zapobiegania przyleganiu produktu po wulkanizacji do formy, często stosuje się środki ułatwiające wyjście z formy na bazie rozpuszczalników jako obróbkę wstępną przed wulkanizacją.

#### *Czyszczenie urządzeń*

Do czyszczenia urządzeń częściowo wykorzystuje się rozpuszczalniki organiczne.

#### **Produkcja opon**

Produkcja opon obejmuje szereg etapów procesu, począwszy od przygotowania mieszanki gumowej, przez produkcję elementów składowych opony surowej (np. kord tekstylny, stopki, bieżniki) do montażu i wulkanizacji opony surowej. Poszczególne etapy produkcji przedstawiono w punkcie 4.1.

Opona składa się zasadniczo z następujących elementów:

- Wewnętrzna wykładzina gumowa
- Pas z kilku warstw kordu stalowego
- Dwa pierścienie stalowej drutowki powlekanej gumą
- Gumowe boki opony
- Różne warstwy włókien wzmacniających zatopionych w gumie
- Gruby bieżnik gumowy

#### **Opony wytwarza się z kilku różnych warstw gumy i elementów powlekanych gumą**

Wytwarzanie niektórych elementów opony, np. impregnowanego kordu tekstylnego, może się odbywać w fabryce opon lub w fabryce, w której wytwarza się tkaninę.

Główne etapy produkcji są następujące:

#### *Mieszanie / wytwarzanie mieszanki*

Mieszanie i sporządzanie mieszanki gumowej odbywa się w specjalnych mieszalnikach (mieszarki typu Banbury). Po wytłaczaniu lub kalandrowaniu gotowe mieszanki gumowe są gotowe do kolejnego etapu. W tym etapie produkcji nie stosuje się rozpuszczalników.

#### *Przygotowanie*

W tym etapie prowadzi się szereg różnych procesów obejmujących przygotowanie poszczególnych elementów opony, takich jak warstwy tkaniny, drutowka stalowa i bieżniki. Wytłaczanie bieżników i innych elementów w tych etapach to procesy najczęściej wymagające zastosowania rozpuszczalników organicznych w celu sklejenia gumy.

#### *Montaż*

W tym etapie poszczególne elementy opony składa się, a więc opona jest wytwarzana warstwa po warstwie. Produkty na bazie rozpuszczalników wykorzystuje się jako spoiwa (rozpuszczalnik o niewielkiej zawartości rozpuszczonej w nim mieszanki), aby skleić poszczególne warstwy. Główną funkcją spoiwa jest przygotowanie, czyli odświeżenie powierzchni poszczególnych warstw, dzięki czemu zwiększa się kleistość poszczególnych warstw.

#### *Obróbka wykańczająca*

Po złożeniu elementów następuje formowanie opony w etapie obróbki wykańczającej. W tym procesie produkcji rozpuszczalniki mogą być wykorzystywane jako środki smarujące do niektórych rodzajów opon. Nie mają one większego znaczenia w ogólnym zużyciu rozpuszczalników w procesie.

#### *Wulkanizacja*

W procesie wulkanizacji zmieniają się właściwości gumy od termoplastycznych do elastycznych. W niektórych wypadkach surową oponę poddaje się działaniu środków ułatwiających wyjście z formy przed procesem wulkanizacji. Ułatwiają one płynięcie surowej opony do formy.

#### Czyszczenie urządzeń

Do czyszczenia urządzeń mających styczność z gumą częściowo wykorzystuje się rozpuszczalniki organiczne.

## 5 Stosowanie, emisja i wpływ rozpuszczalników na środowisko

### 5.1 Stosowane rozpuszczalniki

#### Wyroby gumowe ogólnego przeznaczenia

W przemyśle produkcji wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia stosuje się następujące rozpuszczalniki jako środki klejące oraz czyszczące.

Tabela 4: rozpuszczalniki stosowane w produkcji wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia [SNCP 2002]

Rozpuszczalnik	Funkcja
toluen	Klej
etanol	Czyszczenie
trichloroetylen	Czyszczenie
keton metyloowo-etylowy (butanon)	Obróbka wstępna elementów

#### Przemysł oponiarski

W przemyśle oponiarskim jako rozpuszczalniki w różnych etapach procesu produkcji wykorzystuje się jedynie heptan lub frakcje benzyny lekkiej. Głównym składnikiem spoiwa stosowanego w czynnościach klejenia w poszczególnych etapach montażu jest heptan (90%).

### 5.2 Zużycie rozpuszczalników i poziom emisji

Roczne zużycie rozpuszczalników w przemyśle gumowym stanowi ~4% ogólnego zużycia rozpuszczalników w Europie [ESIG].

W przypadku produkcji opon średni wskaźnik emisji zmienił się w ciągu minionych 10 lat od 7,1 kg/t opon do około lub nawet poniżej 3 kg/t opon w przypadku niektórych rodzajów opon [SNCP 2002], [Bridgestone 2008A], [Michelin 2007], [Pirelli 2007]. W roku 2000 emisję LZO z produkcji opon szacowano na 22 kt, co stanowiło 0,21% całkowitej emisji NMVOC w 25 państwach członkowskich UE [EGTEI]. W przypadku produkcji wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia średnia emisja rozpuszczalników zmniejszyła się z 13,8 kg/t produktu (1990) do 8 kg/t produktu w 1999 r. [SNCP 2002]. Obecnie średnia emisja LZO jest niższa niż 5 kg/t produktu.

#### Wskaźnik emisji LZO w przemyśle gumowym znacznie się zmniejszył w ciągu minionych 10 lat

### 5.3 Zasadnicze kwestie ochrony środowiska i zdrowia

Emisja LZO wraz z emisją NO<sub>x</sub> jest prekursorem tworzenia ozonu przy ziemi w obecności promieniowania słonecznego. Należy uwzględnić istniejące wartości graniczne w miejscu pracy.

Emisja LZO do powietrza może występować w związku z:

- składowaniem rozpuszczalników,
- przygotowaniem elementów,
- montażem elementów,
- obróbką wykańczającą,
- wulkanizacją,
- operacjami czyszczenia.

Rozlanie i wycieki z miejsc składowania mogą doprowadzić do emisji do gleby i wód podziemnych. W procesie tworzą się odpady zawierające rozpuszczalniki, które należy usunąć w taki sposób, aby uniknąć lub zmniejszyć emisję do atmosfery, gleby i wód podziemnych.

W przypadku produkcji wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia szczególną uwagę należy zwrócić na fluorowcowany rozpuszczalnik trichloroetylen (R45, R68; R67; R36/38; R52/53).

## 6 Zastępowanie LZO

W niniejszej części omówiono możliwe zamienniki LZO (stosowanie systemów bez LZO lub o zmniejszonej ilości LZO). Podano opisy technologii nakładania lub niezbędnych warunków specjalnych oraz zalety i wady w porównaniu z systemami wykorzystującymi rozpuszczalniki o dużej zawartości LZO.

### 6.1 Systemy bez LZO

W niniejszej części omówiono zastosowanie produktów lub systemów bez LZO w celu zastąpienia aktualnie stosowanych rozpuszczalników organicznych.

#### 6.1.1 Systemy na bazie wody

Ogólne: czyszczenie

Czynności czyszczenia za pomocą rozpuszczalników można w większości zastąpić produktami niezawierającymi LZO, takimi jak środki czyszczące na bazie wody, mające takie same właściwości czyszczące.

**Środki ułatwiające wyjście z formy na bazie wody pozwalają na znaczne zmniejszenie zużycia rozpuszczalników.**

#### *Produkcja opon*

Dostępne są i stosowane systemy na bazie wody do obróbki przed wulkanizacją, która w systemach konwencjonalnych stanowi główne źródło emisji LZO.

Zastosowanie takich środków ułatwiających wyjście z formy prowadzi do zwiększenia kosztów energii procesu suszenia. Ponadto wydłuża się czas suszenia.

#### *Produkcja wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia*

W przypadku formowania wtryskowego, pod wysokim ciśnieniem i przetłocznego dostępne są produkty alternatywne na bazie wody [Henkel 2008].

#### 6.1.2 Przejście na technologię bez LZO

##### *Produkcja opon: stosowanie gumy o dużej lepkości*

W montażu elementów opon wykorzystuje się produkty na bazie rozpuszczalników jako środki klejące, jednak ten sam efekt można uzyskać stosując kleiste paski gumy zawierające w swojej recepturze zwiększającą lepkość żywice, dzięki czemu na późniejszym etapie montażu nie są konieczne spoiwa na bazie rozpuszczalników.

Stosowanie gumy o silnych właściwościach klejących lub cienkich warstw pasków gumy o silnych właściwościach klejących może wymagać pewnych zmian w procesie montażu i wysokich kosztów inwestycyjnych. Ponadto zastosowanie żywic zwiększających lepkość i aspekty techniczne zmienionej receptury gumy wymagają dużych nakładów czasu i kosztów.

Zasadniczo poprawa parametrów lepkościowych mieszanek stanowi skuteczną metodę zmniejszania emisji LZO w przypadku wszystkich mieszanek wytłaczanych.

**Stosowanie klejących pasków gumy w montażu opon stanowi skuteczną metodę zmniejszania emisji LZO.**

Współwytłaczanie oznacza, że różne warstwy lub elementy przewidziane do złączenia w trakcie montażu opony są wytłaczane w jednym etapie produkcji. Dzięki tej technologii można uniknąć użycia środków zwiększających lepkość, które są niezbędne do połączenia warstw.

Technologia ta wymaga znacznych kosztów inwestycyjnych, ponieważ urządzenia do wytłaczania należy w najlepszym przypadku dostosować lub zastąpić nowymi.

W przypadku nowych linii produkcji opon do samochodów osobowych jest to najnowsza technologia. W niektórych przypadkach nadal może być konieczne zastosowanie rozpuszczalników, w niewielkim jednak zakresie w porównaniu do instalacji konwencjonalnych.

#### *Wyroby gumowe ogólnego przeznaczenia: wytwarzanie filcu drukarskiego bez użycia rozpuszczalników*

Filc drukarski składa się zazwyczaj z trzech różnych warstw gumy. Konwencjonalne wytwarzanie

filcu drukarskiego polega na zastosowaniu technologii nakładania farby, przy czym zużywa się znaczne ilości rozpuszczalników.

Od kilku lat dostępny jest nowy proces produkcji. Instalacja wyposażona w wałki i głowice w połączeniu z trójwałkową gładziarką pozwala na wytwarzanie filcu drukarskiego całkowicie bez użycia rozpuszczalników.

Nowa technologia wymaga znacznych kosztów inwestycyjnych.

[Contitech 2008], [KGK 2004]

**Nowa technologia pozwala na wytwarzanie filcu drukarskiego całkowicie bez użycia LZO.**

## 6.2 Systemy o zmniejszonej ilości LZO

Jeśli całkowite zastąpienie rozpuszczalników organicznych nie jest możliwe, wtedy przejście na systemy o zmniejszonej zawartości LZO, na przykład opisane w niniejszym punkcie, może zmniejszyć emisję.

Środki zwiększające lepkość o zmniejszonej zawartości LZO i składniki mniej lotne są dostępne, jednak możliwość stosowania takich produktów należy sprawdzić w przypadku każdego procesu. W przemyśle oponiarskim dostępne są spoiwa o różnej zawartości substancji stałych (np. 5, 8, 10, 15 lub 20%).

## 7 Inne działania w celu zapobiegania i metody redukcji emisji LZO

Środki zapobiegawcze, usprawnienia procesów i metody redukcji można zastosować w celu zmniejszenia emisji LZO, jeśli zastąpienie LZO zgodnie z punktem 6 nie jest możliwe.

Usprawnienia procesów odgrywają istotną rolę w przemyśle oponiarskim przy zmniejszaniu emisji LZO. Stosuje się zazwyczaj następujące środki.

### 7.1 Usprawnienia procesu

#### 7.1.1 *Produkcja opon*

- a) Zastosowanie nowej technologii wytłaczania (patrz współwytłaczanie w punkcie 6.1.2).
  - Dzięki zastosowaniu nowej technologii wytłaczania można zmniejszyć liczbę procesów produkcyjnych wykorzystujących roztwory gumy o istotnej zawartości LZO (np. różne etapy produkcji w przypadku elementów można połączyć w jeden etap).
- b) Instalacja urządzenia do montażu połączonego z wytłaczarką.
  - Bezpośrednio po zakończeniu procesu wytłaczania powierzchnia gumy jest zazwyczaj ciepła i dlatego lepka. Lepkość ta stale zmniejsza się w miarę upływu czasu. Jeśli proces wytłaczania jest bezpośrednio powiązany z montażem, taką lepkość związaną z procesem można wykorzystać do połączenia warstw. Można wtedy znacznie zmniejszyć zużycie środków zwiększających lepkość.
- c) Instalacja nowego systemu zastępującego wytłaczanie i powlekanie warstw tkaniny i innych warstw: wymaga to całkowitego przeprojektowania procesu, dlatego może być zastosowane jedynie w całkowicie nowych instalacjach i tylko w przypadku niektórych rodzajów opon (do samochodów osobowych).
- d) Zastosowanie automatycznych systemów natryskowych do natryskiwania roztworu gumy w rozpuszczalniku (spoiwa) na wytłaczane elementy zamiast ich ręcznego przecierania
- e) Instalacja pomp perystaltycznych: dokładne nakładanie roztworu gumy w rozpuszczalniku z wytłaczarki w celu zmniejszenia do minimum nadmiernego zużycia rozpuszczalników zamiast nakładania ręcznego lub stosowania zbiorników do zanurzania, które często wywołują nakładanie nadmiernej ilości rozpuszczalnika: roztwór jest nakładany na bieżniki kropla po kropli.
- f) Zastosowanie układów zbiorników zamkniętych, takich jak zbiorniki zamknięte z nurnikiem zamiast otwartych.

Środki wymienione w punktach d) do f) mają na celu optymalizację nakładania roztworów rozpuszczalnika i gumy. Oprócz kosztów inwestycyjnych środki te mogą ponadto doprowadzić do wzrostu kosztów konserwacji (np. zablokowanie otworów, z których roztwór gumy jest nakładany na elementy wskutek stopniowego gromadzenia substancji stałych z gumy).

**Usprawnienia procesu często wymagają wysokich kosztów inwestycyjnych****7.1.2 Produkcja wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia**

- a) Zastosowanie nowej technologii wytlaczania (patrz współwytlaczanie w punkcie 6.1.2).
- b) Zastosowanie systemów do automatycznego natryskiwania zamiast manualnego przecierania elementów.
- c) Zastosowanie układów zamkniętych zbiorników na rozpuszczalniki.

**7.2 Metody redukcji emisji i środki stosowane na końcu rury**

Gazy wylotowe można oczyszczać w celu zmniejszenia redukcji LZO – stosuje się filtry węglowe do adsorpcji, a następnie ponownego wykorzystania LZO lub utlenianie termiczne.

**7.2.1 Adsorpcja na węglu aktywnym**

Węgiel aktywny można stosować w przypadku rozpuszczalników fluorowcowanych i niefluorowcowanych. Odzyskiwanie rozpuszczalników może odbywać się w zakładzie lub poza nim. Odzyskiwanie w zakładzie jest niezbyt opłacalne w przypadku niewielkich firm, ponieważ urządzenia do regeneracji węgla są kosztowne, a ich właściwe stosowanie wymaga doświadczenia. Jest tak szczególnie w przypadku systemów do rozpuszczalników fluorowcowanych.

Adsorpcję na węglu aktywnym można stosować w przypadku natężeń przepływu 100 do 100 000 m<sup>3</sup>/h i stężenia rozpuszczalnika do 50 g/m<sup>3</sup>. Szybkość odzysku zależy między innymi od rodzaju zastosowanego węgla aktywnego i warunków eksploatacji. Koszt świeżego węgla aktywnego wynosi około 1 – 1,50 eur/kg, zaś koszt odzysku rozpuszczalników poza zakładem wynosi około 0,60 eur/kg. [Donau Carbon 2008]

W porównaniu z kosztami inwestycyjnymi w przypadku utleniaczy termicznych (około 150 tys. eur), urządzenia do filtrów z węglem aktywnym są znacznie tańsze (20 – 30 tys. eur), jednak koszty eksploatacyjne (wymiana węgla aktywnego) są wyższe. [CTP 2008]

W przemyśle oponiarskim węgiel aktywny wykorzystuje się w niewielkim jedynie zakresie wskutek dużego natężenia przepływu i wysokiego stężenia LZO, które zazwyczaj występują w produkcji.

**7.2.2 Utlenianie termiczne emisji rozpuszczalników**

Utlenianie termiczne zaleca się jedynie w przypadku rozpuszczalników niechlorowanych, chyba że zastosuje się wysoką temperaturę (> 1100°C). Jeśli tak nie jest, istnieje ryzyko powstawania zanieczyszczeń chlorowanych (np. dioksyn).

W przemyśle gumowym wykorzystuje się dwa rodzaje utleniaczy termicznych – regeneracyjne i rekuperacyjne. We wszystkich następuje rozkład LZO przez spalanie (czyli utlenianie), różnią się jednak sposobem odzysku ciepła z odpadów.

Regeneracyjne utlenianie termiczne wymaga co najmniej dwóch wymienników ciepła stanowiących złoża wypełnione materiałem umożliwiającym ruch powietrza, a jednocześnie pochłaniających i magazynujących ciepło. W miarę jak gaz wylotowy z palnika ogrzewa jedno złożo, z innego zmagazynowane ciepło jest uwalniane i przekazywane dostarczanemu gazowi zawierającemu LZO. W przypadku rekuperacyjnego utleniania termicznego ciepło jest przekazywane bezpośrednio przez wymiennik ciepła od wychodzącego do dostarczanego strumienia powietrza.

Utlenianie regeneracyjne jest zazwyczaj wydajniejsze od rekuperacyjnego utleniania termicznego, ponieważ wydajniej wykorzystuje się odzyskaną energię do wstępnego ogrzania dostarczanego powietrza technologicznego do temperatury utleniania (~ 800 °C); dzięki temu koszty eksploatacyjne są znacznie niższe niż układów utleniania rekuperacyjnego. Układy regeneracyjnego utleniania termicznego (RTO) są szczególnie wydajne w przypadku strumieni procesowych o stosunkowo niskiej zawartości rozpuszczalnika, jednak ich koszty eksploatacyjne zależą w znacznym stopniu od wydajności wymiennika ciepła.

Układy regeneracyjnego utleniania termicznego są powszechnie stosowane, ponieważ są stosunkowo mało wrażliwe na skład i stężenie rozpuszczalników w powietrzu technologicznym.

Układy rekuperacyjne wykorzystuje się głównie przy niskim natężeniu przepływu – przy wyższym układy takie stają się nieopłacalne. Wykorzystuje się je często w połączeniu z układami utleniania katalitycznego. Układy takie funkcjonują w znacznie niższej temperaturze (350 – 500 °C), dlatego znacznie obniża się emisja NO<sub>x</sub>. Należy unikać obecności pyłu i trucizn katalizatora (np. związki siarki).

Do ogrzewania urządzeń do utleniania termicznego do temperatury eksploatacyjnej 800 - 850 °C

(lub 350 – 500 °C dla utleniania katalitycznego) wymagany jest gaz ziemny, zaś proces przebiega autotermicznie jedynie wtedy, gdy stężenie LZO w gazie wylotowym jest wyższe niż 2-3 g LZO/Nm<sup>3</sup> (regeneracyjne utlenianie termiczne). Wytworzone ciepło procesu spalania można jednak odzyskać lub wykorzystać do innych celów, np. do wytwarzania pary.

**Punkt autotermiczny w przypadku regeneracyjnego utleniania termicznego wynosi powyżej 2-3 g LZO/Nm<sup>3</sup>**

### 7.3 Środki organizacyjne

Znaczne zmniejszenie emisji LZO można osiągnąć za pomocą środków organizacyjnych, takich jak wyeliminowanie etapów pośrednich lub dłuższych czasów przestoju między etapami produkcji. Długie okresy przestoju między poszczególnymi etapami produkcji wymagają odświeżenia powierzchni, ponieważ lepkość powierzchni gumy zmniejsza się stopniowo po zakończeniu procesu produkcji.

## 8 Podsumowanie metod redukcji emisji LZO

W tabeli 5 podsumowano różne metody pozwalające na zastąpienie lub zmniejszenie emisji LZO opisane w punktach 6 i 7.

Tabela 5: metody zastępowania LZO i redukcji emisji LZO przy przeróbce gumy

Cele	Opis	
	Przemysł wyrobów gumowych ogólnego przeznaczenia	Przemysł oponiarski
<b>Systemy bez LZO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zastosowanie środków ułatwiających wyjście z formy na bazie wody</li> <li>- Zastosowanie środków czyszczących na bazie wody</li> <li>- Nowe technologie produkcji (np. w przypadku filcu drukarskiego)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zastosowanie środków ułatwiających wyjście z formy na bazie wody</li> <li>- Zastosowanie środków czyszczących na bazie wody</li> <li>- Współwyłaczanie elementów</li> <li>- Stosowanie gumy o dużej lepkości</li> </ul>
<b>Systemy o zmniejszonej ilości LZO</b>	- Stosowanie środków zwiększających lepkość o zmniejszonej ilości LZO	- Stosowanie środków zwiększających lepkość o zmniejszonej ilości LZO
<b>Usprawnienia procesu</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stosowanie automatycznych systemów natryskowych zamiast ręcznego przecierania elementów</li> <li>- Stosowanie systemów zamkniętych zbiorników</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Instalacja urządzenia do montażu połączonego z wyłaczarką</li> <li>- Instalacja nowego systemu do montażu, który zastępuje wyłaczanie i powlekanie warstw tkaniny</li> <li>- Stosowanie automatycznych systemów natryskowych zamiast ręcznego przecierania elementów</li> <li>- Instalacja zbiornika do zanurzania na wyłaczarce zamiast ręcznego nakładania roztworów na bieżniki</li> <li>- Zastosowanie układów zamkniętych zbiorników</li> </ul>
<b>Metody redukcji emisji</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stosowanie adsorpcji na węglu aktywnym</li> <li>- Stosowanie regeneracyjnego lub rekuperacyjnego utleniania termicznego</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stosowanie adsorpcji na węglu aktywnym (jedynie w przypadku małych modułów produkcyjnych)</li> <li>- Stosowanie regeneracyjnego lub rekuperacyjnego utleniania termicznego</li> </ul>

## 9 Przykłady dobrej praktyki

### 9.1 Przykład 1: produkcja opon

W zakładzie produkcji opon głównym źródłem wprowadzania rozpuszczalników (95%) jest spoiwo (środek zwiększający lepkość), zaś pozostałe 5% to czyszczenie i wyjmowanie z form.

Przed wprowadzeniem zmian średnia emisja LZO wynosiła 10-11 kg/t opon. Od tego momentu wprowadzono następujące środki w celu zmniejszenia zużycia LZO, a więc i emisji:

- Zastosowanie środków zwiększających lepkość o zmniejszonej ilości rozpuszczalników lub bez rozpuszczalników.
- Zastosowanie środków ułatwiających wyjście z formy na bazie wody.
- Zastosowanie udoskonalonej metody wyłaczania.
- Zmiana receptury produktów.
- Instalacja pomp perystaltycznych na wyłaczarce zamiast przecierania ręcznego lub zbiorników do zanurzania.
- Przeprojektowanie procesu (wyeliminowanie etapów pośrednich, przyspieszenie procesu produkcji, aby nie było konieczne odświeżanie gumy przed kolejnym etapem produkcji).
- Analiza etapów procesu, tak by zmniejszyć okres oczekiwania do minimum.
- Zastosowanie układów zamkniętych zbiorników.

Największą redukcję emisji LZO można osiągnąć dzięki zmianie receptury mieszanek, przeprojektowaniu procesu i zmianie rozłożenia procesów produkcji w czasie. Ponadto dzięki tym środkom organizacyjnym można znacznie zwiększyć szybkość linii produkcyjnej.

Po wprowadzeniu wszystkich tych działań emisję LZO zmniejszono do 3 kg/t opon. Aby uzyskać takie zmniejszenie emisji, nie były konieczne żadne technologie redukcji emisji.

### 9.2 Przykład 2: produkcja opon

Przedsiębiorstwo produkuje opony do sektora rolniczego (46 500 ton/rok). Etapy produkcji obejmują mieszanie mieszanek gumowych, przygotowanie elementów, montaż i obróbkę wykańczającą oraz wulkanizację.

Firma stwierdziła, że następujące czynności, wymienione w tabeli 6, mają znaczenie dla emisji:

Tabela 6: przegląd możliwych do zastosowania środków redukcji emisji oraz redukcja emisji LZO i koszty

Opis technologii	Roczne zmniejszenie zużycia rozpuszczalników	Koszty (produkcja stała) [eur]
Zmniejszenie zużycia rozpuszczalników przy wyłaczaniu stopek	-7,92%	0
Wyeliminowanie etapu pierwszego powlekania bieżników	-13,55%	-15 000
Instalacja nowych urządzeń do montażu	-7,92%	5 000 000
Zastąpienie roztworu na bazie rozpuszczalnika do naprawy opon do maszyn rolniczych produktami na bazie wody	-5,94%	2 000
Instalacja urządzeń do produkcji gumy kontaktowej do bieżników na linii wyłaczania	-6,73%	300 000
Wyeliminowanie środków czyszczących na bazie rozpuszczalników	-1,35%	-1 500
Zastąpienie produktów na bazie	-2,18%	2 500

rozpuszczalników do obróbki opon przed wulkanizacją systemami na bazie wody		
Zastąpienie produktów na bazie rozpuszczalników podczas montażu opon po modyfikacji procesu	-15,85%	43 000
<b>Suma</b>	<b>-61,45 %</b>	<b>5 326 000</b>

Oprócz znacznego zmniejszenia ilości LZO, dzięki wprowadzeniu opisanych powyżej środków i nowych technologii zwiększy się także wydajność zakładu. Zwrot kosztów inwestycji nastąpi jednak po kilku latach wskutek znacznych początkowych kosztów inwestycyjnych niektórych środków.

## 10 Nowe metody i zamienniki na etapie prac rozwojowych

Nie są dostępne informacje o nowych metodach.

## 11 Źródła informacji

[BREF STS 2007]

Komisja Europejska: Dokument Referencyjny BAT dla procesów obróbki powierzchniowej z użyciem rozpuszczalników organicznych, sierpień 2007.

[Bridgestone 2008]

Bridgestone, Włochy, informacja ustna, 2008, <http://www.bridgestone.it>

[Bridgestone 2008A]

Bridgestone Europe NV/SA, Belgia, Bridgestone Europe Environmental Commitment and Performance 2008 [Zobowiązania na rzecz środowiska i wyniki, Bridgestone Europe], [www.bridgestone.eu](http://www.bridgestone.eu) w Internecie

[Contitech 2008]

ContiTech AG, 2008, Internet

[www.contitech.de/pages/contitech/umwelt/drucktuchproduktion\\_en.html](http://www.contitech.de/pages/contitech/umwelt/drucktuchproduktion_en.html)

[DEFRA 2004]

DEFRA, Process Guidance Note [Wytoczne procesowe] 6/28

[EGTEI 2005] Tyre Production – Synopsis sheet in the framework of EGTEI, [Produkcja opon – Podsumowanie w ramach EGTEI], 30.09.2005 <http://www.citepa.org/forums/egtei/30-Synopsis-sheet-tyre-production-30-09-05.pdf>

[ETRMA 2008]

ETRMA – Europejskie Stowarzyszenie Producentów Opon i Gumy, Bruksela.

<http://www.etrma.org>

[ETRMA 2008a]

ETRMA – Europejskie Stowarzyszenie Producentów Opon i Gumy, Bruksela, informacja ustna, 2008

[Henkel 2008]

Henkel Loctite Adhesives Limited (2008), Internet, [www.loctite.com](http://www.loctite.com)

[IFC 2007]

IFC, Environmental Health and Safety Guidelines for Metal, Plastic, and Rubber Products Manufacturing [Wytoczne dotyczące środowiska, zdrowia i bezpieczeństwa dla produkcji wyrobów metalowych, z tworzyw sztucznych i gumy], kwiecień 2007

[KGK 2004]

KGK, Kalandrieren statt streichen [Kalandrowanie zamiast malowania], Kautschuk Gummi Kunststoffe, 57. Jahrgang, Nr 7-8/2004

[Michelin 2008]

Michelin, Francja, informacja ustna, 2008, <http://www.michelin.fr>

[Michelin 2007]

Michelin, Francja, Performance and Responsibility Report [Raport dotyczący wyników i odpowiedzialności] 2007, uaktualnienie (05/15/2008, uaktualnienie) <http://www.michelin.com>,

[Pirelli 2007]

Pirelli, Włochy, Sustainability Report 2007 [Raport dotyczący zrównoważonego rozwoju], <http://www.pirelli.com> Internet

[SE Directive 1999]

Dyrektywa Rady 1999/13/WE z dnia 11 marca 1999 r. w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych spowodowanej użyciem organicznych rozpuszczalników podczas niektórych czynności i w



niektórych urządzeniach

[SNCP 2002]

Syndicat National du Caoutchouc et de Polymère (Francuskie Stowarzyszenie Producentów Gumy), Guide de Rédaction d'un Schéma de Maitrise des Emissions dans le secteur de la Transformation due Caoutchouc, 2002

[UBA 2003]

UBA Germany, OECD Emission Scenario Document, Additives in the Rubber Industry, 4th updated and amended version [Scenariusz emisji OECD, Dodatki w przemyśle gumowym, wersja 4 uaktualniona i zmieniona], 3 marca 2003

[wdk 2008]

wdk, Die Kautschukindustrie 2007, raport roczny niemieckiego stowarzyszenia przemysłu kauczukowego, 2007, <http://www.wdk.de/>