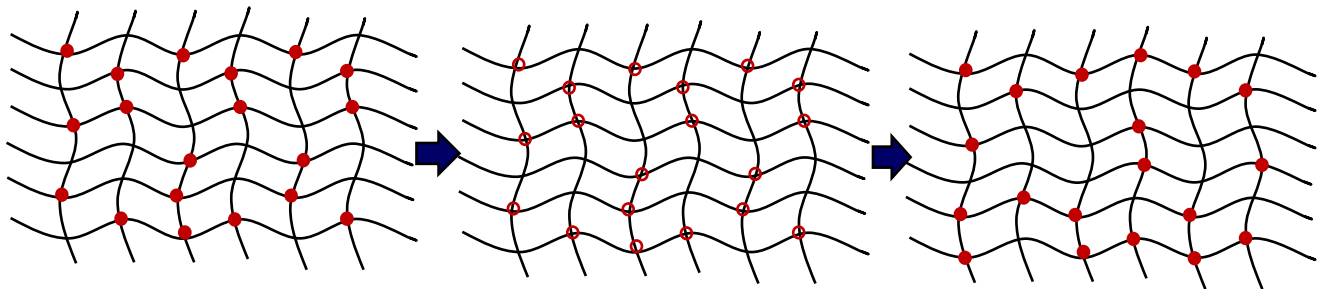


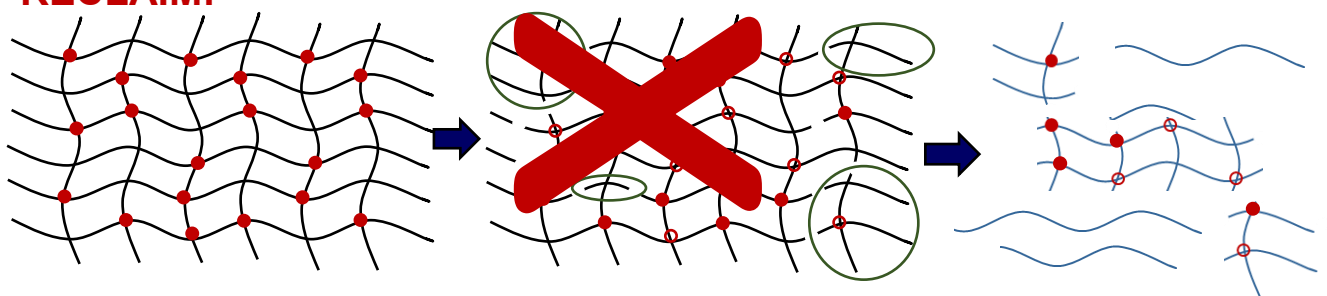
## Devulcanisatie vs. reclaim als duurzame verwerking van rubber afval

Rubber of Elastomeren onderscheiden zich van thermoplastische kunststoffen, doordat zij in hun bereidingswijze onderworpen worden aan vulkanisatie: een thermisch proces waardoor de plastische kauwgom-achtige massa door moleculaire vernetting (crosslinking) meestal met zwavel wordt gearresteerd in blijvende vorm. M.a.w. rubber is niet opnieuw verwerkbaar te krijgen door verhitting/smelten; integendeel de vernetting wordt alleen maar verder verhoogd. Om rubber dus wederom verwerkbaar te krijgen moet op enigerlei wijze het netwerk worden verbroken, hetzij door “oplossen” van de zwavel-bruggen: devulcanisatie; of door willekeurige afbraak van de polymeer-strengen tussen de crosslinks: reclaiming. Devulcanisatie is de preferente recycling optie, maar tegelijk de moeilijkste: de moleculaire strengen blijven intact en de materiaaleigenschappen zoveel mogelijk behouden. Reclaiming levert willekeurige kleine kluwens op moleculaire schaal en gaat gewoonlijk gepaard met significante teruggang in eigenschappen na hernieuwde vulkanisatie. Desalniettemin vertegenwoordigen beide recycling-methoden de hoogste trede op de Ladder van Lansink betreffende herverwerkbaarheid en moeten dus worden gezien als hoogst haalbare doelen.

### DE-VULCANIZATION:



### RECLAIM:



De Universiteit Twente, leerstoelen “Sustainable elastomer systems” en “Elastomer Technology and Engineering”, heeft een track record van 25 jaren in de ontwikkeling van de-vulcanisatie van diverse elastomeer soorten. De activiteiten zijn aangevangen met de ontwikkeling van de-vulcanisatie van zwavel-ge vulkansieerde EPDM-rubber (geproduceerd o.a. door DSM Geleen, tegenwoordig Arlanxeo Maastricht). EPDM vertegenwoordigt ong. 7 % van het wereldverbruik van elastomeren voor een grote veelvoud aan toepassingen, maar niet of nauwelijks in banden (zie later). De activiteiten hebben geresulteerd in een tweetal proefschriften:

- M.A.L. Verbruggen: "Devulcanization of EPDM Rubber, a Mechanistic Study into a successful Method", Twente University, 14 september 2007.

- K.A.J. Dijkhuis: "Recycling of Vulcanized EPDM-Rubber: Mechanistic Studies into the Development of a Continuous Process using Amines as Devulcanization Aids", Twente University, 17 april 2008.

Deze technologie wordt momenteel wereldwijd op industriële schaal toegepast met name op het gebied van dakfolie-productie met relatief hoge productie-afvallen. Hiermee wordt ongeveer 90% van alle ge vulcaniseerde EPDM afval afgedekt, resteert nog zo'n 10% EPDM ge vulkaniseerd met peroxide, waarvoor ook aanzetten voor devulcanisatie zijn gevonden, maar die verdere uitwerking behoeven.

De veruit grootste hoeveelheid rubber afval betreft banden. In dit verband is het belangrijk onderscheid te maken tussen vrachtwagen en off-the-road banden, resp. personenwagen-banden. De eerste categorie is voornamelijk gebaseerd op Natuurrubber (een bio-gebaseerd materiaal op zichzelf) en personenwagenbanden voornamelijk op basis van synthetische rubber (elastomeren met een 10-voudige hogere carbon footprint).

Het reclaimen van Natuurrubber bij temperatuur-behandeling boven ong. 200°C ten behoeve van herverwerking dateert al uit de 40'er jaren van de vorige eeuw en wordt ten dele nog altijd ge bezigd. In Nederland bij de firma "Rubber Resources" in Maastricht. Ofschoon reclaim niet de preferente recycling optie is heden ten dage, is Natuurrubber zodanig "vergevingsgezind", dat het tot hoeveelheden van ong. 5% kan worden her-verwerkt in nieuwe vrachtwagen loopvlak-rubbers zonder majeure achteruitgang in eigenschappen. De-vulcanisatie zou dit aandeel aanzienlijk kunnen verhogen.

De-vulcanisatie van personenwagen-banden op basis van synthetische elastomeren is echter een grote uitdaging. De elastomeren zijn feitelijk op moleculaire schaal veel "sterker" en behoeven veel hogere temperaturen om te reclaimen: er blijft bijna niets waardevols van over. Gericht de-vulcanisatie is dan de enige werkbare optie. Probleem daarbij is, dat bij de vereiste temperatuur-behandeling samen met zgn. "devulcanisation-aids" de zwavel-bruggen alleen maar sterker worden: een wisselwerking tussen de-vulcanisatie en voortgezette vulcanisatie. Het doorbreken van die vicieus lijkende cirkel is een enorme opgave. Desalniettemin zijn hier waardevolle en hoopgevende resultaten geboekt, zoals neergelegd in de onderstaande proefschriften:

- S. Saiwari, "Post-consumer Tires back into New Tires": De-vulcanisation and Re-Utilization of Passenger Car Tires", Twente University, 23 mei 2013.

- H. van Hoek, "Closing the Loop: Reuse of Devulcanized Rubber in New Tires", Twente University, gepland Q2, 2022.

Met name het laatste proefschrift betreft reeds een kleinschalig proeffabriek-onderzoek om e.e.a. op te schalen, met aanzetten voor toepassingsontwikkeling.

Een belangrijk element in de huidige ontwikkelingen is het creëren van de mogelijkheid om de diverse opbouwlagen in banden te kunnen scheiden. Een band is opgebouwd uit omstr. 12 verschillende lagen, met elk hun eigen samenstelling en functionaliteit in het grotere geheel van de band. Afhankelijk van de globale verschillen in samenstelling van die lagen is een verfijning van de devulcanisatie-condities van grote waarde teneinde tot een optimaal resultaat te geraken. Anders wordt een allegaartje van gedevulcaniseerde rubber verkregen met inferieure eigenschappen. Technieken om deze scheiding te bewerken zijn beschikbaar, maar behoeven verdere verbijzondering naar de banden-praktijk, i.h.b. water-jet snijden.

Verdere uitbouw naar grootschalige optimalisatie van al deze technieken hangt op het beschikbaar komen van noodzakelijke middelen.

Referenties:

M.A.L. Verbruggen, L. van der Does, J.W.M. Noordermeer, M. van Duin, "Influence of the Diene Monomer on Devulcanization of EPDM Rubber", *Journal of Applied Polymer Science* 109, 976-986 (2008)

M.A.L. Verbruggen, L. van der Does, W.K. Dierkes and J.W.M. Noordermeer, "Experimental Validation of the Charlesby-Horikx Models Applied to De-vulcanization of Sulfur- and Peroxide-Vulcanizates of NR and EPDM", *Rubber Chemistry and Technology* 89(4), 671-688 (2016)

W.K. Dierkes, K. Dijkhuis, H. v. Hoek, J.W.M. Noordermeer, L.A.E.M. Reuvekamp, S. Saiwari, A. Blume

"Designing of cradle-to-cradle loops for elastomer products", *Plastics, Rubber and Composites*: 48, 1, p. 3-13

K.A.J. Dijkhuis, I. Babu, J.S. Lopulissa, J.W.M. Noordermeer, W.K. Dierkes, "A Mechanistic Approach to EPDM Devulcanization", *Rubber Chemistry and Technology* 81, 190-208 (2008)

K.A.J. Dijkhuis, P. Sutanto, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, "Improved Aging Performance of Virgin EPDM Roof-sheeting Compounds with Amine-Devulcanized EPDM Weatherstrip Material", *Rubber Chemistry and Technology* 81, 865-880 (2008)

K.A.J. Dijkhuis, I. Babu, J.S. Lopulissa, J.W.M. Noordermeer, W.K. Dierkes, „Ein mechanistischer Ansatz zur Devulkanisation von EPDM“, *Gummi Fasern Kunststoffe* 12, 715-725 (2009)

Kuno A.J. Dijkhuis, Jacques W.M. Noordermeer, Wilma K. Dierkes, "The Relationship between Crosslink System, Network Structure and Material Properties of Carbon Black Reinforced EPDM"

*European Polymer Journal* 45, 3302-3312 (2009)

K.A.J. Dijkhuis, W. K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, P. Sutanto, "Verbessertes Alterungsverhalten von frischen EPDM-Mischungen für Dachfolien mit amin-devulkanisiertem Material aus EPDM-Bauprofilen", *Gummi Fasern Kunststoffe* 63, 92-100 (2010)

Marvin Myhre, Siti Saiwari, Wilma Dierkes, Jacques Noordermeer, "Rubber Recycling Review-2012"

*Rubber Chemistry and Technology* 85, 408-449 (2012)

S. Saiwari, W.K. Dierkes and J.W.M. Noordermeer, "Comparative Investigation of the Devulcanization Parameters of Tire Rubbers", *Rubber Chemistry and Technology*, 87, 31-42 (2014)

S. Saiwari, W.K. Dierkes and J.W.M. Noordermeer, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 66,7-8, 20-25 (2013)

S. Saiwari, W.K. Dierkes and J.W.M. Noordermeer, "Pathway for high-quality reclaim from sulfur-vulcanized SBR", *Journal of Environment and Development* 1, 46-52 (2013)

Dayang Habibah, A.I.H., Sitisayiday Saiwari, Wilma Dierkes, Jacques W.M. Noordermeer, "Effect of ground tyre rubber devulcanisates on the properties of a passenger car tyre tread formulation", *Advanced Materials Research* 844, 425-428 (2014)

D.A.I.H. Habibah, S. Saiwari, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, "The importance of devulcanization in recycling waste tyre material", *Rubber technology Development* 13,1, 66-69 (2013)

S. Saiwari, W.K. Dierkes and J.W.M. Noordermeer  
"Vergleichende Untersuchung de Devulkanisationsparameter für Reifengummi"  
*Gummi Fasern Kunststoffe*: eerder gepubliceerd in *Rubber Chemistry and Technology*, 87, 31-42 (2014)

S. Saiwari, J.W.M. Noordermeer, W.K. Dierkes, A. Blume, "Devulcanization - technology for the future for short-loop recycling of tires", *Lezing gegeven op 2014 World Recycling Convention – Round Table Discussion, Paris, France, 27-28 october 2014*

S. Saiwari, H. van Hoek, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, A. Blume, G. Heideman, "Tire recycling technologies: What is the future", *Lezing gegeven op de 23rd European Tyre Recycling Congerence "The Circular Economy", The Eco-nomics of Tyre Recycling, Brussels, March 16-18, 2016*

Sitisaiyidah Saiwari, Hans van Hoek, Wilma Dierkes, Louis Reuvekamp, Geert Heideman, Anke Bluma, Jacques Noordermeer, "Upscaling of a Batch De-vulcanization Process for Ground Car Tire Rubber to a Continuous Process in a Twin Screw Extruder", *Materials* 2016, 9(9), 724: doi: 10.3390/ma9090724

S. Saiwari, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, "Efficient de-vulcanization of sulfur-vulcanized SBR",  
*Gummi Fasern Kunststoffe* 68(11), 706-713 (2016)

*Rubber Fibres Plastics International* 12,1, 30-37 (2017)

W.K. Dierkes, K. Dijkhuis, H. v. Hoek, J.W.M. Noordermeer, L.A.E.M. Reuvekamp, S. Saiwari, A. Blume  
"Designing of cradle-to-cradle loops for elastomer products", *Plastics and rubber and composites*, 48,1, p. 3-13

S. Saiwari, W.K. Dierkes and J.W.M. Noordermeer, Book chapter: Rubber Recycling, challenges and developments; "Green Chemistry Series No. 59", eds. Jin Kuk Kim, Prosenjit Saha, Sabu Thomas, Jozef T. Haponiuk and M.K. Aswathi, *The Royal Society of Chemistry 2019, CPI Group Ltd, Croydon, CRO 4YY, UK. 59 ed. Royal Society of Chemistry, p. 186-232 47 p.* (RSC Green Chemistry; vol. 2019-January, no. 59)

W. Dierkes, H. van Hoek, L.A.E.M. Reuvekamp, S. Saiwari, J.W.M. Noordermeer, A. Blume, "Stoffkreisläufe für Elastomerprodukte: Stand der Dinge", *Gummi fasern Kunststoffe* 71, 12, 642-650 (2018)

Wilma Dierkes, H. van Hoek, S. Saiwari, J. Noordermeer, A. Blume, "Progress and Hurdles in Tire Recycling", *Lezing gegeven op "The Tyre Recycling Forum" op "The Tire Cologne" trade fair, Cologne, Germany, 29.05 – 01.06 2018*

A. Worlee, S. Saiwari, W.K. Dierkes, S.S. Sarkawi, C. Nakason, "Influence of filler network on thermo-chemical de-vulcanization efficiency of carbon black filled natural rubber", *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 29, 76-81 (2019)

J.W.M. Noordermeer, W. Dierkes, A. Blume, H. van Hoek, L.A.E.M. Reuvekamp, S. Saiwari, "Life-time recycling loops for elastomer products: state-of-the-art", *Rubber Fibers Plastics* 14, 24-31 (2019)

Anuwat Worlee, Sitisaiyidah Saiwari, Wilma Dierkes, Siti Salina Sarkawi, "Significant Factors Affecting the Thermo-Chemical De-vulcanization Efficiency of Tire Rubber", *Journal of Environmental Treatment Techniques* 8, 1118-1123 (2020)

Jacques W.M. Noordermeer, Wilma Dierkes, Anke Blume, Hans van Hoek, Louis Reuvekamp, Kuno Dijkhuis, Siti Saiwari, "Cradle-to-cradle devulcanization options for various elastomer types", *Rubber World*, vol. 262, No.5, pp 20-28, 2020 (August)

Hans van Hoek, Jacques W.M. Noordermeer, Geert Heideman, Anke Blume, Wilma Dierkes, "Best Practice for De-vulcanization of Waste Passenger Car Tire Rubber Granulate Using 2,2'-dibenzamidodiphenyldisulfide as De-vulcanization Agent in a Twin-Screw Extruder", *Polymers* 13, 1139 (2021): <https://doi.org/10.3390/polym13071139>

## Pyrolyse van Rubber

Pyrolyse is als techniek al meer dan 100 jaar bekend. Bij de kunststoffen en rubber herverwerking vertegenwoordigt het een stap lager op de Ladder van Lansink, in zoverre het resulteert in nuttige producten die zich lenen voor inzet voor diverse doeleinden. In dit kader staat pyrolyse momenteel in de schijnwerpers als een mogelijke waardevolle optie voor herverwerking van afgedankte banden.

Bij pyrolyse van banden bij temperaturen boven 400°C komen – afhankelijk van de gekozen temperatuur en duur – een drietal hoofdfracties vrij:

- Een gas/dampvormige fase, die gewoonlijk wordt gebruikt voor opwekking van de benodigde energie voor de pyrolyse;
- Een vloeibare olie-fase, welke verdere opwerking behoeft om geschikt te worden gemaakt voor verder toepassing: bijv. als grondstof voor diesel;
- Een vaste fase, die al naar gelang de persoonlijke voorkeur wordt aangeduid met “roet” of “as”.

Met name de roet-fase behoeft nadere uitwerking in het huidige verband.

Het “roet” vertegenwoordigt - afhankelijk van de gekozen condities – zo’n 30% van de oorspronkelijke banden-massa, na voorafgaande verwijdering van staalkoord. Het bevat een mengsel van de oorspronkelijk in de rubber verwerkte versterkende roet, verkoolde rubber-resten en mogelijke andere organische toeslagstoffen, en tegenwoordig een significante hoeveelheid silica (glas-achtig nano-materiaal) daterend van de huidige toepassing van silica in personenwagen-bandenloopvlakken ten behoeve van lage rolweerstand (energiebesparing tijdens rijden) goede natte slipweerstand en slijtvastheid (o.a. ter vermindering van fijnstof) van de band. Om de recycling-cirkel helemaal te kunnen sluiten is het de vraag in hoeverre deze “roet” wederom kan worden ingezet als versterkende vulstof voor banden-rubber.

Er zijn over de afgelopen decennia vele initiatieven geweest voor het opzetten/bouwen van banden-pyrolyse fabrieken, o.a. recentelijk in Nederland bij Rimal in Nederweert. Eerlijkheidshalve moet worden gesteld, dat er ondanks alle pogingen nog geen echt goed lopende pyrolyseplants voor bandenrubber bekend zijn. De succes-story spitst zich toe op de vraag in hoeverre de kwaliteit van de “roet” voldoet om opnieuw te worden ingezet voor banden-rubber.

Op de Universiteit Twente is zojuist een uitgebreid PhD-onderzoek afgerond:

- Arqam Anjum, “Recovered Carbon Black from Waste Tire Pyrolysis: Characteristics, Performance, and Valorization”, University of Twente, te verdedigen op 8 december 2021 (en tot die datum niet openbaar).

Waarin de volgende probleemgebieden zijn gesignaleerd:

- De geringe versterkende werking van de geproduceerd roeten (van diverse bronnen) waarbij de versterking in roet-termen vergelijkbaar is met weinig versterkende 600-typen roet, hetgeen de hernieuwde inzetbaarheid voor banden rubber tot minder dan

10% beperkt. Weliswaar zou zo'n type roet wel geschikt zijn voor bijvoorbeeld EPDM-rubber (zie "devulcanisatie"), maar wanneer alle EPDM ter wereld van zulke roet zou worden voorzien is dat bij lang na nog niet voldoende om alle pyrolyse-roet te verwerken.

- Een deel van de geringe versterkende werking kan worden teruggevoerd op de aanwezigheid van persistente organische resten (een soort bitumen-achtige verbindingen), die zich op de roet hebben genesteld en daar nauwelijks van te verwijderen zijn, ondanks steeds verder opgevoerde pyrolyse-temperaturen.
- Het voorkomen van significante, variërende hoeveelheden silica in de pyrolyse-roet afhankelijk van het type gepyrolyseerde band, waarbij de silica de vulcanisatie van de rubber compounds waarin het is verwerkt nadelig beïnvloedt. Daar moeten weer extra maatregelen voor worden ingebouwd.
- Het vinden van "voldoende" afzet voor dit soort roet, waarbij vooralsnog de toepassing als pigment in landbouwfolie wordt aangehaald. Eveneens met zeer beperkte afzet.

Het moge duidelijk zijn, dat dit thema nog veel ontwikkelingswerk behoeft alvorens dit tot een volledig tevredenstellende oplossing van het oude banden-probleem kan worden aangemerkt.

Referentie:

A. Anjum, B. Ramani, W.K. Dierkes, E.A. Bramer, A. Blume, G. Brem, "Review on pyrolytic char production and quality", European Tyre Recycling Association (ETRA), Belgium, 14-16 March (2018)

A. Anjum, B. Ramani, E. Bramer, G. Brem, W. Dierkes, A. Blume, "Evidences of Active Sulfur Presence in Recovered Carbon Black", European Carbon Black Summit, London, UK, June 27 (2019)