

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет им. Горбачева»

На правах рукописи



Макаревич Евгения Анатольевна

Разработка научных основ процессов переработки твердого углеродсодержащего остатка пиролиза резинотехнических изделий

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Черкасова Татьяна Григорьевна
директор института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Патраков Юрий Федорович
заведующий лабораторией научных основ технологий обогащения угля федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Кемерово)

доктор технических наук, доцент Николаев Александр Игоревич
профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО МИРЭА

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Защита состоится 23 мая в 11 час. на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале в аудитории 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте: <http://muctr.ru>

Автореферат разослан « » ____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.02



Р.А. Козловский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В процессе производства и после эксплуатации всех видов резинотехнических изделий (РТИ) возникает большое количество резиносодержащих отходов, основную массу которых составляют вышедшие из эксплуатации автомобильные шины. РТИ, в отличие от некоторых других видов отходов (древесные, растительные отходы и др.), практически не подвержены разрушению под воздействием климатических факторов и деятельности микроорганизмов. В различных странах прилагаются значительные усилия по разработке экологически чистых технологий и оборудования для переработки резинотехнических отходов.

Проблема переработки отходов РТИ имеет большое экологическое и экономическое значение. Невосполнимость природного нефтяного сырья диктует необходимость использования вторичных ресурсов с максимальной эффективностью. Современный рынок переработки вторичных отходов слишком мал, чтобы вмещать ежегодно образующиеся отходы РТИ.

В РФ существует перечень товаров и упаковки, подлежащих переработке после утраты ими потребительских свойств, в который включены шины, покрышки и другие РТИ. В 2016 году для данных групп товаров установлен норматив утилизации равный 15 %, в 2017, 2018-м – 20 %, в 2019-м – 25 %, с 2020-го по настоящее время – 30 %.

Запрет на захоронение таких отходов будет способствовать формированию инфраструктуры сбора и утилизации отходов, загрузке существующих производственных мощностей.

Основными препятствиями на пути к расширенному применению таких технологий являются:

- низкие показатели технологических характеристик продуктов переработки отходов РТИ,
- высокая экологическая опасность исходного сырья,
- низкая эффективность традиционных технологий переработки,
- отсутствие научно обоснованных методических рекомендаций и процессов физико-химического воздействия на исходные отходы РТИ с учетом их свойств и выходом на запланированные показатели технических характеристик планируемых продуктов их переработки.

Этими соображениями определяется актуальность настоящей работы.

Степень разработанности темы. В литературе описан ряд методов переработки отходов резинотехнических изделий, одним из которых является пиролиз. Существенное преимущество пиролиза по сравнению с другими методами, например, сжиганием, – его экологичность и образование продуктов, которые в дальнейшем могут быть использованы в различных сферах хозяйственной деятельности. Применение этих продуктов затруднено из-за низких качественных характеристик, поэтому требуется дополнительная переработка.

Твердый углеродный остаток характеризуется высокими показателями зольности и содержания серы, низким действием в качестве усиливающего наполнителя для улучшения механических свойств резин. Поэтому оптимизация условий пиролиза, создание новых технологических решений этого процесса является крайне актуальной задачей.

В литературных источниках показана возможность модификации структуры, физико-химических и адсорбционных свойств твердого остатка пиролиза автошин и изменения параметров его пористой структуры, представлены известные пути повышения технических характеристик продуктов пиролиза автошин – обработка соляной кислотой и последующая промывка проточной водой с целью растворения и удаления осевших в порах угля веществ, обработка перегретым паром.

Целью настоящей работы является разработка и обоснование научных и технологических основ процесса переработки отходов резинотехнических изделий в Кузбассе с получением облагороженного твердого углеродсодержащего остатка с высокими показателями технологических свойств.

Исходя из анализа состояния вопроса и поставленной цели, при выполнении работы решались следующие основные задачи:

- разработать эффективный способ обогащения углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ;
- провести сравнительный анализ технических характеристик исходного и облагороженного углеродсодержащего остатков пиролиза РТИ;
- для оптимизации технологии получения облагороженного углеродного остатка определить кинетические параметры реакций, протекающих при деструкции РТИ и термическом облагораживании твердого углеродсодержащего остатка;

- получить товарные продукты: адсорбенты, водоуглеродное топливо, формованное топливо и ионисторы на основе облагороженного углеродсодержащего остатка пиролиза отработанных РТИ;
- изготовить опытные партии товарных продуктов на основе облагороженного углеродсодержащего остатка и провести их испытание в производственных условиях предприятия реального сектора экономики.

Объектом исследования является твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин, полученный в производственных условиях на предприятии ООО «Кузнецкэкология+» г.Калтан Кемеровской области.

Научная новизна

Впервые показано, что использование метода масляной агломерации позволяет снизить зольность углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ в два–три раза за счет избирательной смачиваемости частиц твердого остатка пиролиза РТИ.

Впервые показано, что использование метода термической переработки позволяет улучшить качественные характеристики твердого углеродсодержащего остатка, при увеличении температуры процесса пиролиза до 800–850 °С снижаются показатели выхода летучих веществ, влажности, сернистости.

В результате математической обработки экспериментальных данных термического анализа установлено, что для деструкции РТИ и термической переработки твердого углеродсодержащего остатка подходит уравнение первого порядка, определена энергия активации различных стадий процессов.

Впервые показана возможность утилизации промышленных отходов РТИ с получением адсорбентов, водоуглеродного топлива, формованных топлив и ионисторов.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость заключается в расширении знаний о процессах термических превращений вещественного состава отходов РТИ при их пиролизе.

Практическое значение работы заключается в следующем:

Опыт обогащения углеродного остатка пиролиза РТИ методом масляной агломерации (Патент РФ № 2557652) может быть использован на предприятиях реального сектора экономики для получения концентрата с низкой зольностью.

Разработанный способ облагораживания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза (Патент РФ № 2679263) позволяет получить облагороженный твердый

углеродсодержащий остаток, который может использоваться в качестве адсорбента, сырья для производства водоуглеродного топлива, формованных топлив и ионисторов.

Научно-исследовательская деятельность проводилась в условиях договора с ООО «Кузнецкэкология+» г.Калтан Кемеровской области. Опытно-промышленные партии товарных продуктов, полученных из углеродного остатка пиролиза отработанных РТИ, испытаны на установках ООО «Экосистема-Технологии» (ООО «Эко-Тех»), г. Кемерово.

Проведенные промышленные испытания товарных продуктов, полученных на основе облагороженного углеродсодержащего остатка пиролиза отработанных РТИ, показали, что предложенные подходы к их производству могут служить основой для практического использования на топливно-энергетических комплексах, что будет способствовать решению проблемы утилизации отработанных РТИ.

Методология и методы исследования

В ходе исследования использованы следующие методы: гравиметрический анализ; титриметрический анализ; метод масляной агломерации; элементный анализ; технический анализ; ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия; рентгенофазовый анализ; термический анализ; фотоколориметрический метод. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью методов математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

- разработанные и обоснованные технологические способы подготовки твердых продуктов пиролиза отходов РТИ, позволяющие получать облагороженный твердый углеродсодержащий остаток с низким содержанием серы ($S_{\text{общ.}} = 0,25\text{--}0,5\%$ масс.);
- процесс высокотемпературного пиролиза отходов РТИ при температуре 800–850 °С с выдержкой 30 мин при массе исходной навески 150 г;
- рассчитанные кинетические параметры процесса пиролиза РТИ позволяют прогнозировать влияние температуры на скорость реакций деструкции резины и облагораживания углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ.

Достоверность результатов обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследования, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных по теме диссертации, участии в постановке цели и задач исследования, в разработке экспериментальных установок и проведении на них экспериментов, в обработке экспериментальных данных, в обобщении результатов, формулировании положений и выводов диссертационной работы. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы: Основные результаты работы и отдельные ее положения были представлены на следующих международных и российских конференциях: IV, V, VI Международных инновационных горных симпозиумах – Кемерово, 2019, 2020, 2021; V, VI Всероссийских конференциях «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» – Кемерово, 2020, 2022; Всероссийской научно-практической конференции «Наука и профессиональное образование: национальные приоритеты и региональные драйверы развития» – Кемерово, 2019; Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Энергоэффективность автотранспортных средств: нанотехнологии, информационно-коммуникационные системы, альтернативные источники энергии» – Воронеж, 2019; 83-й, 84-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) – Минск, 2019, 2020; XIII Международной научно-технической конференции – Томск, 2020; XXIX Международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные науки сегодня" – Bengaluru, Karnataka, India, 2022.

Публикации. Результаты исследований отражены в 24 публикациях: в 11 статьях в научных журналах, входящих в перечень Web of Science, Scopus и ВАК, 8 докладах и тезисах докладов научно-практических конференций, получены 5 патентов РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, перечня использованной литературы из 139 наименований, содержит 152 страницы машинописного текста, 27 таблиц и 31 рисунок.

Автор выражает глубокую признательность за сотрудничество и поддержку д.х.н., профессору Т.Г. Черкасовой; к.т.н., доценту Папину А.В.. Автор благодарна к.х.н., доценту Пугачеву В.М.; д.т.н., профессору А.Г. Пимонову за помощь и содействие при выполнении работы и предоставленную возможность использования оборудования для проведения исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности и перспективности темы работы.

В первой главе приведен анализ научных данных по теме диссертации. Рассмотрены методы утилизации и переработки отходов РТИ в мировой и отечественной промышленности, показаны известные пути повышения технических характеристик продуктов пиролиза автошин и обоснованы задачи исследований.

Во второй главе охарактеризован использованный в исследовании материал, описаны экспериментальные установки, методы исследования и обработки результатов.

В третьей главе представлены результаты исследования и их обсуждение.

Показано, что при пиролизе отходов РТИ образуется твердый углеродсодержащий остаток в виде кусков и частиц широкого фракционного состава, приведены качественные характеристики исходного углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ (таблица 1).

Таблица 1 – Технический анализ исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза изношенных автошин

Образец	W_a , % масс.	A^d , % масс.	V^{daf} , % масс.
Исходный твердый углеродсодержащий остаток	0,65 – 1,35	8,90 – 20,40	7,50 – 16,55

Исходный твердый углеродсодержащий остаток имеет высокие показатели зольности и выхода летучих веществ, весьма токсичен из-за нарушений технологического режима, поэтому возникает необходимость облагораживания с учетом его физико-химических свойств и закономерностей протекания процессов переработки.

Показаны исследования по облагораживанию твердого углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ различными методами.

При облагораживании углеродсодержащего остатка методом магнитной сепарации удалось выделить до 5 % масс. магнитных включений. С целью выделения остатков металлокорда, не обладающих магнитными свойствами, был применен метод вибросепарации. Выход немагнитного остатка металлокорда составил до 1% масс.

Эксперименты по обогащению твердого остатка пиролиза методом тяжелосредного (гравитационного) обогащения проведены с фракцией $0,315 \pm 0,8$ мм, которая является оптимальной для максимального извлечения органической составляющей, что было установлено опытным путем. В качестве тяжелой среды применяли воду ($\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$). В результате наблюдали снижение показателя зольности (A^d) (таблица 2), получили выход концентрата более 80 % масс.

Таблица 2 – Технический анализ твердого углеродсодержащего остатка пиролиза изношенных автошин, обогащенного методом тяжелосреднего обогащения

Образец	W _a , % масс.	A ^d , % масс.	V ^{daf} , % масс.
Твердый углеродсодержащий остаток, обогащенный методом тяжелосреднего обогащения	0,60 – 0,65	5,00-9,30	12,00-15,50

При обогащении методом масляной агломерации исходный твердый углеродсодержащий остаток измельчали до крупности частиц 0,1 мм, обогащали на экспериментальной установке, в качестве реагентов для обогащения использовали жидкую фракцию пиролиза автошин, поглотительное масло, газойль в количестве 4,0-6,0% к массе воды, используемой для обогащения. Установлено, что обогащенный с помощью жидких продуктов пиролиза автошин твердый углеродсодержащий остаток имеет наименьшую по сравнению с другими реагентами зольность, хороший выход концентрата (82–84 масс.%), но более высокий выход летучих веществ (таблица 3). Кроме того, концентрат омаслен, что затрудняет его дальнейшее использование.

Таблица 3 – Технический анализ твердого углеродсодержащего остатка пиролиза изношенных автошин, обогащенного методом масляной агломерации

Название реагента	W _a , % масс.	A ^d , % масс.	V ^{daf} , % масс.
Жидкие продукты пиролиза автошин	14,50–21,00	7,20–9,20	12,80–16,50
Поглотительное масло	12,50–22,00	10,00–14,00	12,50–13,00
Газойль	16,20–21,50	11,50–14,50	12,20–13,50

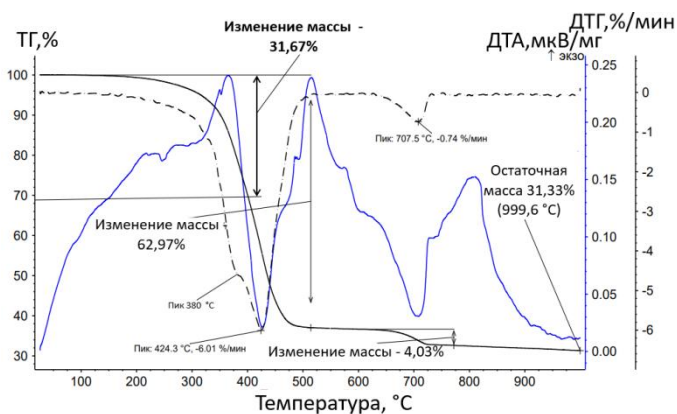


Рисунок 1 – Термогравиметрические кривые РТИ

Анализ термогравиметрических кривых РТИ (рисунок 1) показал сходство с термогравиметрическими кривыми твердых горючих ископаемых, поэтому было решено облагородить твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин термической переработкой, увеличив температуру процесса пиролиза до 800–850 °С. Дальнейшее увеличение

температуры несущественно влияет на конечный результат, масса исходного образца уменьшается незначительно, все происходящие химические процессы уже завершились, поэтому проводить процесс при более высокой температуре нецелесообразно.

Облагороженный термической переработкой твердый углеродсодержащий остаток имеет более низкие показатели выхода летучих веществ, влажности, зольности

(таблица 4) по сравнению с показателями, полученными в результате обогащения предыдущими методами.

Таблица 4 – Технический анализ обогащенного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка пиролиза изношенных автошин

Образец	W _a , % масс.	A ^d , % масс.	V ^{daf} , % масс.
Обагoроженный термической переработкой твердый углеродсодержащий остаток	0,20 – 0,26	6,50–10,00	0,27 – 0,38

Установлено, что термическая переработка является предпочтительным методом для обогащения твердого углеродсодержащего остатка пиролиза.

Проведен сравнительный анализ характеристик исходного и обогащенного термической переработкой твердого остатка пиролиза автошин. Результаты элементного анализа представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Элементный анализ исходного и обогащенного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка

Образец	Элемент, % масс.		
	C	H	S
Исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза	80,00	1,50	0,50–2,00
Твердый углеродсодержащий остаток пиролиза, обогащенный термической переработкой	86,00	1,00	0,25–0,50

В результате обогащения термической переработкой происходят реакции обессеривания, дегидрирования, увеличивается относительное содержание углерода.

Методом ИК-спектроскопии исследованы структурные особенности соединений, входящих в состав исходного (рисунок 2) и обогащенного (рисунок 3) твердого углеродсодержащего остатка.

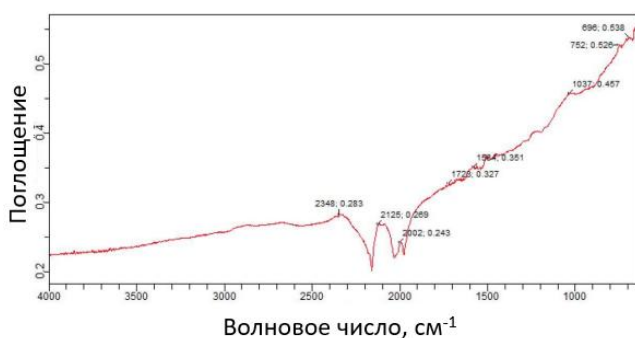


Рисунок 2– ИК-спектр исходного твердого углеродсодержащего остатка

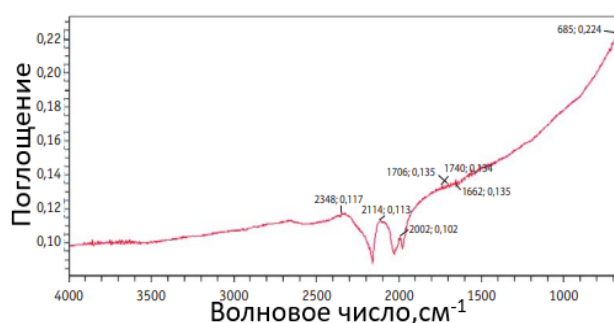


Рисунок 3 – ИК-спектр обогащенного твердого углеродсодержащего остатка

Установлено, что в результате обогащения разрушаются кратные связи C–C, C–O (снижение интенсивности полос поглощения в области 1750–1560 см⁻¹), происходит расщепление органических полисульфидных связей (отсутствие полос поглощения в области 1060–1040 см⁻¹ и 800–690 см⁻¹).

Изучены структурные особенности соединений, входящих в состав промежуточных продуктов, полученных в процессе облагораживания при температуре 400 и 700°C (рисунок 4).

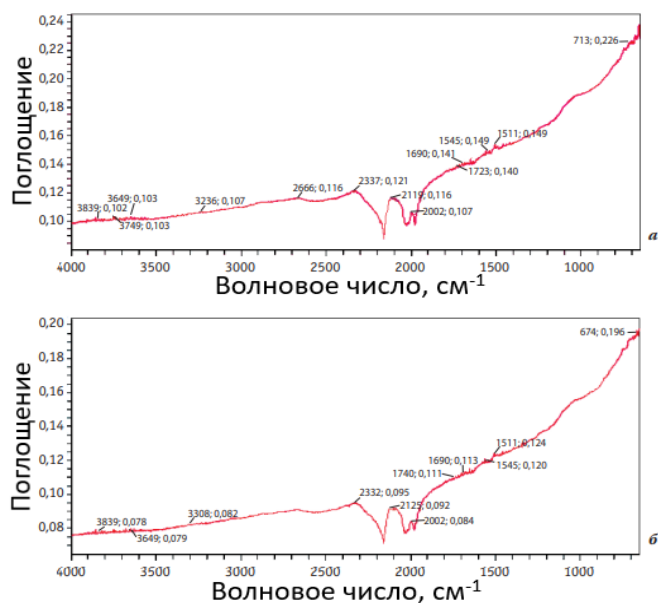


Рисунок 4 – ИК-спектры, промежуточных продуктов, полученных в процессе облагораживания при температуре 400°C (а) и 700°C (б)

Обнаружено появление полос поглощения, которые могут соответствовать валентным колебаниям свободной группы О–Н спиртов и фенолов в области 3650–3580 см^{-1} , а также связанной группы О–Н димеров и олигомерных ассоциатов спиртов и фенолов в областях 3550–3450 см^{-1} и 3400–3200 см^{-1} , соответственно, группы ($\equiv\text{C}-\text{H}$) в алкинах в области 3310–3200 см^{-1} , валентным колебаниям группы N–H во вторичных амидах в области 3330–

3070 см^{-1} .

В промежуточном продукте, полученном при 400°C во время облагораживания термопереработкой, появилась полоса поглощения, которая может соответствовать валентным колебаниям групп NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ в аминах (3000–2600 см^{-1}), валентным колебаниям группы S–H в тиолах и ксантатах (2600–2540 см^{-1}). Следовательно, в процессе термического облагораживания могут протекать химические изменения органического вещества остатка, вторичные реакции превращения, идущие уже с отдельными продуктами первичного пиролиза.

Анализ содержания функциональных кислородных групп показал отсутствие карбонильных и карбоксильных групп как в исходных, так и в облагороженных образцах твердых углеродсодержащих остатков. В исходном твердом остатке обнаружено небольшое количество фенольных групп, что подтверждается результатом ИК-спектроскопии (неинтенсивные полосы в области 1260–970 см^{-1}).

Получены электронные изображения и спектры образцов исходного и облагороженного твердого углеродсодержащего остатка методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии, результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Анализ состава исходного и облагороженного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии

Элемент	Исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза, % масс. / % ат.	Облагороженный термической переработкой твердый углеродсодержащий остаток, % масс. / % ат.
C	68.99 / 72.79	77.08 / 84.24
Si	2.12 / 1.69	1.81 / 0.85
S	13.70 / 9.58	1.19 / 0.49
Ca	0.31 / 0.17	0.25 / 0.08
Zn	42.81 / 14.68	2.88 / 0.58

При проведении рентгенофазового анализа установлено, что рентгеноаморфная часть представлена углеродным материалом с графитоподобной структурой, а основной кристаллической составляющей является вюрцит – кристаллическая модификация сульфида цинка ZnS с гексагональной структурой (таблица 7). Установлено, что облагораживание приводит к уменьшению содержания в образце кристаллической составляющей (вюрцита).

Таблица 7 – Рентгенофазовый анализ исходного и облагороженного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка пиролиза

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, % масс.
исходный твердый углеродсодержащий остаток	ZnS	43
	SiO ₂	18
	C	39
облагороженный термической переработкой твердый углеродсодержащий остаток	ZnS	18
	SiO ₂	27
	C	55

Для моделирования химико-технологических процессов в производственных масштабах на основе лабораторных опытов и оптимизации технологии получения облагороженного углеродсодержащего остатка важно знать зависимость скорости реакции от различных факторов, в частности, от температуры. Для различных стадий процесса пиролиза резины и термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин определены кинетические параметры (порядок реакции, энергия активации).

В качестве исходного уравнения использовали закон Аррениуса, который описывает зависимость константы скорости реакции от температуры. Для уравнения термораспада углеводородов приемлемо кинетическое уравнение первого порядка, выполняется линейная зависимость в координатах логарифм массы – время, логарифм степени превращения – время. Графическая интерпретация экспериментальных данных в соответствии с уравнением в координатах $\ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right] - \frac{1}{T}$ дает прямую. Тангенс угла

наклона прямой к оси абсцисс позволяет вычислить энергию активации процесса. Отдельно для каждой стадии разложения была рассчитана энергия активации.

Энергия активации различных стадий разложения РТИ:

в интервале температур 200–400 °С $E_a = 71,686$ кДж/моль.;

в интервале температур 400–510 °С $E_a = 109,622$ кДж/моль.;

в интервале температур 510–780 °С $E_a = 121,188$ кДж/моль..

Энергия активации различных стадий термической переработки углеродсодержащего остатка:

в интервале температур 100–350 °С $E_a = 36,878$ кДж/моль.;

в интервале температур 350–575 °С $E_a = 48,792$ кДж/моль.

Полученные кинетические параметры позволят разработать кинетические модели различных стадий деструкции РТИ и термической переработки углеродсодержащего остатка.

В главе 4 представлено исследование возможности применения облагороженного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ и получения товарных продуктов.

Использование углеродсодержащего остатка в качестве адсорбента. При определении суммарного объема пор по воде установлено, что при облагораживании термической переработкой объем пор увеличивается в 2 раза. Суммарный объем пор по воде для исходного образца $0,27 \text{ см}^3/\text{г}$, для облагороженного – $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$ (для некоторых марок активированного угля – $0,7\text{--}0,8 \text{ см}^3/\text{г}$). Установлено, что адсорбционная активность углеродсодержащего остатка по йоду зависит от крупности частиц адсорбента и времени проведения реакции с йодом. Адсорбционная активность облагороженного твердого углеродсодержащего остатка по индикатору метиленовому голубому ($224 \text{ мг}/\text{г}$) выше, чем у исходного ($116 \text{ мг}/\text{г}$) и соизмерима с адсорбционной активностью некоторых марок активированного угля ($210 \text{ мг}/\text{г}$).

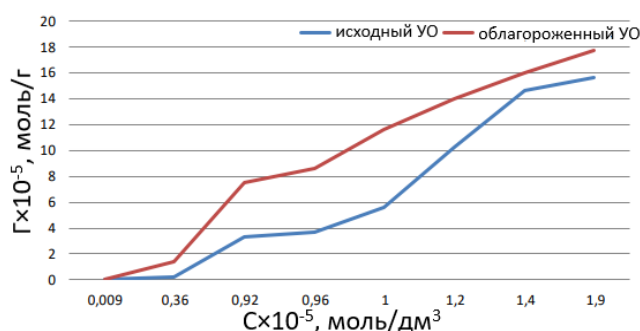


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции метиленовой сини на твердом углеродсодержащем остатке

Получены изотермы адсорбции метиленовой сини на твердом углеродсодержащем остатке, по виду которых установлено, что на углеродсодержащем остатке пиролиза автошин, как на исходном, так и на облагороженном, протекает

полимолекулярная адсорбция, сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата, в адсорбенте присутствуют микро-, мезо- и макропоры (рисунок 5).

Исследована возможность очистки воды от фенола облагороженным твердым углеродсодержащим остатком с размерами частиц 0,5–2 мм. При пропускании через фильтр водного раствора фенола концентрации 1 г/дм³ эффективность очистки составила около 35 %, а при концентрации 0,1 г/дм³ – около 85%. При повторном использовании фильтра поглотительная способность снижается до 50 %. Для реактивации отработанного адсорбента использовали те же технологические операции, что и при его производстве. Реактивация отработанного адсорбента обеспечивает полное восстановление его адсорбционных свойств и возможность многократного использования.

Разработан состав и способ получения высококонцентрированного низкозольного водоуглеродного топлива, полученного из твердого остатка пиролиза автошин.

Для приготовления водоуглеродного топлива исходный твердый остаток пиролиза измельчали до крупности частиц 0,1 мм, обогащали на установке методом масляной агломерации. В качестве реагента для обогащения использовали жидкую фракцию пиролиза автошин. Зольность полученных концентратов не превышает 4,5–5,5 % масс., сернистость – 0,2 % масс., что говорит о приемлемости полученных концентратов для применения в энергетике. Высокий выход продукта (до 84 % масс.) и более низкая зольность и сернистость концентратов обусловлены полнотой разделения органической и минеральной частей твердого остатка пиролиза в процессе обогащения методом масляной агломерации.

Полученный концентрат с гранулами 2–3 мм отделяли на сите с ячейками 0,5 мм от воды и минеральных примесей, проводили мокрое измельчение в течение 20–25 минут до получения частиц размером менее 0,25 мм. В качестве реагента–стабилизатора использовали гумат натрия в количестве 1–2% к массе обогащенного концентрата.

Полученная суспензия из мельницы поступала на сито-классификатор с ячейками 0,25 мм. Выход гранул менее 0,25 мм составляет 90,1–99,91 %. Подрешеточный продукт является водоуглеродным топливом, содержащим углеродные гранулы (60–64% масс.), гумат натрия (0,6–1,28 % масс.), воду (34,72–39,4 % масс.).

Устойчивость полученного водоуглеродного топлива сохраняется в течение 30–40 суток при вязкости 0,6–0,8 Па·с.

Применение полученного качественного водоуглеродного топлива позволит улучшить экологическую обстановку за счет утилизации твердого остатка пиролиза, расширит сырьевую базу для энергетики путем использования альтернативных видов топлив.

Получение формованного топлива из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин. Разработан способ получения топливного брикета на основе углеродсодержащего остатка пиролиза, предварительно обогащенного методом масляной агломерации. В качестве реагента обогащения использовали жидкую фракцию пиролиза автошин, в качестве связующего – карбамид в количестве 8,0–10,0% к массе обогащенного концентрата.

Полученный концентрат и разогретый до 100–133 °С карбамид в количестве 8,0–10,0% к массе исходного концентрата перемешивали до равномерного распределения связующего компонента по всему объему концентрата, загружали в пресс-форму, прессовали ступенчато.

Выбор карбамида в качестве связующего обусловлен его доступностью и невысокой стоимостью. Расход связующего (карбамида) определяли потребностью для формирования прочного топливного брикета.

Получены топливные брикеты с низкой себестоимостью, низкой зольностью и сернистостью (таблица 8) из мелкодисперсного отхода (твердого углеродсодержащего остатка пиролиза).

Таблица 8 – Технические характеристики полученных топливных брикетов

Физические испытания			Топливные характеристики		
Сжатие, кг/см ³	Истирание, % содержание кусков размером ≥ 25 м	Сбрасывание, % содержание кусков размером ≥ 25 мм	A ^d , % масс. (зольность)	Q _s ^r , ккал/кг (теплота сгорания)	S ^d _t , % масс. (сернистость)
25–35	60–90	85–99	5,5–6,5	6800–7500	0,15–0,25

Ионисторы на основе твердого углеродсодержащего остатка пиролиза. Для сборки ионисторов использовали твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин, облагороженный термической переработкой, как легкодоступное дешевое сырье с высоким содержанием углерода, являющееся альтернативой использования кокса и графита в элементах.

Установлено, что размер частиц, используемого углеродсодержащего остатка, значительно влияет на характеристики ионистора: чем крупнее частицы, тем меньше площадь соприкосновения их друг с другом, что приводит к уменьшению ёмкости ионистора. Ионисторы получали путем смешивания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин со связующим (синтетический лак). Полученную шихту наносили на поверхность изолирующего материала.

Провели зарядку ионистора от блока питания (выходное напряжение 5 В), опущенного в раствор электролита (разбавленную H_2SO_4), в течение одной минуты. После отключения ионисторов от зарядного устройства сделали серию замеров (таблица 9).

Таблица 9 – Результаты измерения напряжения на брикетах

Время с момента отключения блока питания, мин	Напряжение, В	
	ионистор, изготовленный обычным способом	образец из брикетов
0	1,09	1,00
0,5	0,58	0,65
1	0,41	0,60
10	0,34	0,58
30	0,20	0,52

При анализе данных наблюдали падение напряжения. За 30 секунд напряжение уменьшилось в два раза. Это связано с тем, что частицы углеродсодержащего остатка слишком большого диаметра (0,5 мм), в связи с этим имеют слишком малую площадь соприкосновения друг с другом для длительного удержания заряда.

В ходе исследований было решено собрать ионистор способом, в основу которого положен способ брикетирования (давление прессования – 100 кгс/см^2 , время нахождения материала под давлением около 5 секунд). Толщина брикета составляет 2–3 мм. Используя два брикета, был собран ионистор, после зарядки были проведены замеры напряжения (таблица 9).

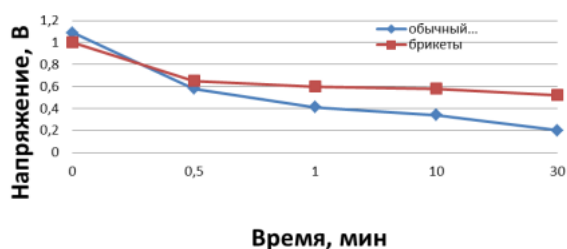


Рисунок 6 – Зависимость напряжения на ионисторе от периода времени с окончания зарядки

Так же, как и на ионисторах, изготовленных обычным способом, наблюдалось падение напряжения, однако оно было уже плавным (рисунок 6).

Полученные результаты показали возможность применения твердого остатка

пиролиза автошин для создания ионисторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Применение разработанного способа обогащения углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ методом масляной агломерации позволяет уменьшить зольность (A^d) в концентрате с 8,90–20,40 масс. % до 7,20–9,20 % масс.
2. Облагораживание углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ термопереработкой в предложенных в работе режимах позволяет получить продукт с более низкими показателями выхода летучих веществ (0,27–0,38 % масс.), влажности (0,20–0,26 % масс.) по сравнению с исходным твердым остатком пиролиза и продуктами, полученными при тяжелосреднем обогащении, магнитной сепарации и вибросепарации.
3. В результате проведения сравнительного анализа характеристик исходного и облагороженного углеродсодержащего остатков пиролиза РТИ различными методами: ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, установлено, что за счет протекающих при облагораживании реакций в образце снижается содержание серы и водорода.
4. Определены кинетические параметры (порядок реакции, энергия активации), которые могут быть использованы для разработки математической модели влияния температуры на скорость протекающих при термическом облагораживании реакций. Данная модель может найти применение для прогнозирования продолжительности процесса в заданном температурном интервале и оптимизации технологии получения облагороженного углеродного остатка.
5. Получены товарные продукты: адсорбенты, водоуглеродное топливо, формованное топливо и ионисторы на основе облагороженного углеродсодержащего остатка пиролиза отработанных РТИ.
6. Изготовлены опытные партии и проведено их испытание в производственных условиях предприятия реального сектора экономики.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Полученные в данной работе численные значения кинетических параметров могут быть использованы для разработки математических моделей влияния температуры на скорость протекающих при термическом облагораживании реакций, что позволит получать продукты пиролиза отходов РТИ с заданными качественными характеристиками.

Перспективы по дальнейшей разработке темы.

Дальнейшее развитие темы диссертации возможно по следующим направлениям: изучение влияния физических и физико-химических факторов на качественные характеристики получаемых продуктов пиролиза отходов РТИ; исследование взаимосвязи структурных характеристик облагороженного углеродсодержащего остатка с параметрами процесса пиролиза отходов РТИ; разработка рекомендаций для расширения области применения облагороженного углеродсодержащего остатка.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Статьи в переводной версии журнала, , индексируемого базой Web of Science:

1. Characteristics of Supercapacitors Based on Carbon Derived from Auto Tires and Coke Dust / A. V. Papin, A. Y. Ignatova, **E. A. Makarevich** [et al.] // *Coke and Chemistry*. – 2019. – Vol. 62, № 2. – P. 74-76. – DOI 10.3103/S1068364X19020078.

2. Processing of Solid Carbon Residue from the Pyrolysis of Rubber Products / **E. A. Makarevich**, A. V. Papin, T. G. Cherkasova, S. P. Subbotin // *Coke and Chemistry*. – 2023. – Vol. 66, № 8. – P. 438-442. – DOI: 10.3103/S1068364X2370103X

Публикации в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в базу Web of Science и / или Scopus:

3. **Makarevich, E.** Coal Producer's Rubber Waste Processing Development / E. Makarevich, A. Papin, A. Nevedrov [et al.] // *E3S Web of Conferences : The Second International Innovative Mining Symposium, Kemerovo, 20–22 ноября 2017 года*. Vol. 21. – Kemerovo: EDP Sciences, 2017. (*Scopus, Web of Science*)

4. **Makarevich, Ye.** Use of Solid Carbon Residue of Tire Pyrolysis as an Adsorbent for Organic Substances Removal from Water / Ye. Makarevich, A. Papin, E. Domru // *E3S Web of Conferences : IVth International Innovative Mining Symposium, Kemerovo, 14–16 октября 2019 года*. – EDP Sciences, 2019. – P. 02027. – DOI 10.1051/e3sconf/201910502027. (*Scopus, Web of Science*)

5. **Makarevich, E.** Study of the Composition of the Mining Industry Rubber Waste Pyrolyzates / E. Makarevich, A. Papin, A. Chernik // *E3S Web of Conferences : 5th International Innovative Mining Symposium, Kemerovo, 19–21 октября 2020 года*. – Kemerovo: EDP Sciences, 2020. – P. 02030. – DOI 10.1051/e3sconf/202017402030. (*Scopus, Web of Science*)

6. **Makarevich, E. A.** Study of composition and properties of carbon-containing industrial rubber waste pyrolyzates / E. A. Makarevich, A. V. Papin, T. G. Cherkasova // *E3S Web of Conferences : VIth International Innovative Mining Symposium, Kemerovo, 19–21 октября 2021 года*. Vol. 315. – Kemerovo: EDP Sciences, 2021. – P. 02002. – DOI 10.1051/e3sconf/202131502002. (*Scopus, Web of Science*)

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

7. Папин, А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, **Е. А. Макаревич** // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 2(108). – С. 96-101.

8. Папин, А. В. Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, **Е. А. Макаревич**, А. В. Неведров // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 3(109). – С. 107-114.

9. **Макаревич, Е. А.** Разработка процессов подготовки и облагораживания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин / **Е. А. Макаревич**, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2017. – № 2(120). – С. 153-161.

10. **Макаревич, Е. А.** Применение твердого углеродного остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента для очистки вод от органических веществ / **Е. А. Макаревич**, А. В. Папин, Е. В. Черкасова, А. Ю. Игнатова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2019. – № 2(132). – С. 96-101. – DOI 10.26730/1999-4125-2019-2-96-100.

11. **Макаревич, Е. А.** Исследование состава продуктов пиролиза резинотехнических отходов методом ик-спектроскопии / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Е. В. Черкасова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – № 6(142). – С. 66-73. – DOI 10.26730/1999-4125-2020-6-66-73.

Патенты:

12. Патент № 2557652 С1 Российская Федерация, МПК С10L 5/04. Способ переработки твердого остатка пиролиза автошин : № 2014128048/04 : заявл. 08.07.2014 : опубл. 27.07.2015 / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, **Е. А. Макаревич**, А. В. Неведров – 7 с.

13. Патент № 2603006 С1 Российская Федерация, МПК С10L 1/32, С10L 1/00, С10G 1/10. Водоуглеродное топливо на основе твердого остатка пиролиза автошин : № 2015132133/04 : заявл. 31.07.2015 : опубл. 20.11.2016 / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, **Е. А. Макаревич**, А. В. Неведров – 8с.

14. Патент № 2608733 С Российская Федерация, МПК С10L 5/04, С10L 5/00, С10L 5/12. Топливный брикет на основе углеродного остатка пиролиза автошин : № 2015148416 : заявл. 10.11.2015 : опубл. 23.01.2017 / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, А. В. Неведров, **Е. А. Макаревич** – 7 с.

15. Патент № 2664330 С1 Российская Федерация, МПК С10L 5/04, С10L 5/00, С10L 5/02. Композиционное топливо : № 2018112355 : заявл. 05.04.2018 : опубл. 16.08.2018 / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, В. С. Попов , А.С. Кононова, **Е. А. Макаревич** – 8 с.

16. Патент № 2679263 С1 Российская Федерация, МПК С08J 11/00, С08J 11/12, С09С 1/44. Способ облагораживания твердого остатка пиролиза автошин : № 2018119574 : заявл. 28.05.2018 : опубл. 06.02.2019 / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Т. Г. Черкасова, **Е. А. Макаревич** – 6 с.

Публикации в других научных изданиях:

17. **Макаревич, Е. А.** Применение твердого углеродного остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента для очистки вод от фенола / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова // Наука и профессиональное образование: национальные приоритеты и региональные драйверы развития, Кемерово, 11 февраля 2019 года. –

Кемерово: Кузбасский региональный институт развития профессионального образования, 2019. – С. 65-66.

18. **Макаревич, Е. А.** Исследование применения твердого углеродного остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова // Химическая технология и техника: материалы 83-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 04–14 февраля 2019 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2019. – С. 138-139.

19. **Макаревич, Е. А.** Исследование адсорбционных свойств углеродного остатка пиролиза автошин / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова // Энергоэффективность автотранспортных средств: нанотехнологии, информационно-коммуникационные системы, альтернативные источники энергии : Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Воронеж, 04–07 июня 2019 года / Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г. Ф. Морозова. – Воронеж: Воронежский государственный лесотехнический университет, 2019. – С. 59-63

20. **Макаревич, Е. А.** Изучение состава фракций, выделенных из жидкого продукта пиролиза автошин / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Е. В. Черкасова, Т. Г. Черкасова // Химическая технология и техника: Материалы 84-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 03–14 февраля 2020 года / Отв. за издание И.В. Войтов. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2020. – С. 343-345.

21. Сечин А. И. Исследование сорбционных характеристик углеродного остатка пиролиза автошин / А. И. Сечин, Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова // Современные проблемы машиностроения: Сборник трудов XIII Международной научно-технической конференции, Томск, 26–30 октября 2020 года. – Томск: Томский политехнический университет, 2020. – С. 243-244.

22. **Макаревич, Е. А.** Исследование процесса сорбции углеродного остатка пиролиза автошин / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова, А. И. Сечин // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : Сборник материалов V Всероссийской конференции, Кемерово, 26–27 ноября 2020 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2020. – С. 84.1-84.3.

23. **Макаревич, Е. А.** Новый технологический подход для пиролиза резинотехнических отходов / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова // Фундаментальные и прикладные науки сегодня: Материалы XXVIII международной научно-практической конференции, Bengaluru, 18–19 апреля 2022 года. – Bengaluru: Pothi.com, 2022. – С. 200-203.

24. **Макаревич, Е. А.** Исследование технического углеродного остатка пиролиза резинотехнических отходов / Е. А. Макаревич, А. В. Папин // Химия и химическая технология: достижения и перспективы : Материалы VI Всероссийской конференции, Кемерово, 29–30 ноября 2022 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2022. – С. 506.1-506.3.