

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Кузбасский государственный технический  
университет имени Т. Ф. 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»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Черкасова Татьяна Григорьевна

Москва – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Методы утилизации и переработки отработанных автошин и резиносодержащих отходов .....</b>	<b>13</b>
1.1.1 Механическое измельчение .....	13
1.1.2 Криомеханическая переработка .....	13
1.1.3 Девулканизация .....	14
1.1.4 Биотехнологические процессы регенерации резины .....	15
1.1.5 Сжигание изношенных автошин .....	16
1.1.6. Применение отходов РТИ в качестве топлива в цементной промышленности.....	19
1.1.7. Пиролиз отходов резинотехнических изделий .....	19
1.1.7.1. Жидкометаллический пиролиз .....	26
1.1.7.2. СВЧ-Пиролиз изношенных автомобильных шин.....	27
1.1.7.3. Характеристика продуктов пиролиза автошин.....	29
<b>1.2. Адсорбционные свойства углеродных материалов .....</b>	<b>31</b>
1.2.1. Получение пористого углеродного материала.....	33
1.2.2. Углеродные молекулярные сита.....	36
1.2.3. Углеродные волокна и ткани .....	37
1.2.4. Изучение свойств поверхности углеродных материалов .....	38
<b>1.3. Применение продуктов переработки углеродсодержащих материалов ...</b>	<b>42</b>
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>48</b>
<b>2.1. Методика определения гранулометрического состава углеродсодержащего остатка пиролиза .....</b>	<b>48</b>
<b>2.2. Методика проведения технического анализа углеродсодержащего остатка пиролиза .....</b>	<b>49</b>
2.2.1. Определение влаги.....	49
2.2.2. Определение зольности .....	50
2.2.3. Определение выхода летучих веществ .....	51
<b>2.3. Методика проведения элементного анализа .....</b>	<b>52</b>

<b>2.4. Методика определения содержания общей серы ускоренным методом...</b>	<b>53</b>
<b>2.5. Методика определения содержания функциональных кислородных групп</b>	<b>54</b>
2.5.1. Определение суммарного содержания фенольных и карбоксильных групп	54
2.5.2. Определение содержания карбоксильных групп.....	55
2.5.3. Определение содержания карбонильных групп .....	56
<b>2.6. Методика проведения исследования методом инфракрасной спектроскопии.....</b>	<b>56</b>
<b>2.7. Методика проведения термического анализа .....</b>	<b>57</b>
<b>2.8. Облагораживание твердого углеродсодержащего остатка пиролиза различными методами .....</b>	<b>58</b>
2.8.1. Облагораживание углеродсодержащего остатка методом тяжелосреднего обогащения .....	58
2.8.2. Облагораживание углеродсодержащего остатка методом магнитной сепарации .....	59
2.8.3. Обогащение методом углеродсодержащего остатка масляной агломерации .....	60
2.8.4. Облагораживание углеродсодержащего остатка пиролиза термической переработкой. ....	62
<b>2.9. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (РЭМ).....</b>	<b>62</b>
<b>2.10. Рентгенофазовый анализ.....</b>	<b>63</b>
<b>2.11. Методики исследования адсорбционных свойств.....</b>	<b>64</b>
2.11.1 Определение суммарного объема пор по воде .....	64
2.11.2 Определение адсорбционной активности по йоду .....	64
2.11.3 Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому.....	65
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО УГЛЕРОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА АВТОШИН И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УЛУЧШЕНИЯ .....</b>	<b>67</b>
<b>3.1. Исследование качественных характеристик исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза .....</b>	<b>67</b>
3.1.1. Определение гранулометрического состава .....	67

3.1.2. Результаты технического анализа исходного углеродсодержащего остатка пиролиза изношенных автошин .....	68
<b>3.2. Облагораживание углеродсодержащего остатка различными методами</b>	<b>69</b>
3.2.1. Облагораживание углеродсодержащего остатка .....	69
методом магнитной сепарации и вибросепарацией .....	69
3.2.2. Тяжелосреднее (гравитационное) обогащение .....	70
3.2.3. Обогащение методом масляной агломерации .....	70
3.2.4. Термический анализ и облагораживание термической переработкой .....	71
<b>3.3. Сравнительный анализ характеристик исходного и облагороженного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка пиролиза .....</b>	<b>77</b>
3.3.1. Элементный анализ .....	77
3.3.2. Определение содержания общей серы .....	78
3.3.3. Исследование продуктов пиролиза изношенных автошин методом инфракрасной спектроскопии .....	78
3.3.4. Определение содержания функциональных кислородных групп .....	85
3.3.5. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (РЭМ) .....	86
3.3.6. Рентгенофазовый анализ .....	89
<b>3.4. Определение кинетических параметров .....</b>	<b>95</b>
3.4.1 Определение кинетических параметров термического разложения резины .....	97
3.4.1.1. Определение порядка реакции термического разложения резинотехнических изделий .....	98
3.4.1.2. Расчет энергии активации термического разложения резинотехнических изделий .....	99
3.4.2. Определение кинетических параметров термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза .....	101
3.4.2.1. Определение порядка реакции термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин .....	102
3.4.2.2. Расчет энергии активации термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин .....	103
3.4.3 Теоретическое обоснование эффективности теплового воздействия на твердый углеродный остаток .....	104
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОБЛАГОРОЖЕННОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ .....</b>	<b>108</b>

<b>4.1. Исследование возможности использования углеродсодержащего остатка в качестве адсорбента.....</b>	<b>108</b>
4.1.1 Определение суммарного объема пор по воде .....	108
4.1.2. Определение адсорбционной активности по йоду .....	108
4.1.3 Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому.....	110
4.1.4 Изотермы адсорбции метиленовой сини на твердом углеродном остатке. ....	111
4.1.5 Возможность использования углеродного остатка в качестве адсорбента .....	112
<b>4.2. Водоуглеродное топливо на основе твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин.....</b>	<b>114</b>
<b>4.3. Получение формованного топлива из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин.....</b>	<b>116</b>
<b>4.4. Ионистры на основе твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин .....</b>	<b>120</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>126</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>128</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ДОГОВОР НА ВЫПОЛНЕНИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ .....</b>	<b>145</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ.....</b>	<b>152</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В процессе производства резинотехнических изделий (РТИ), а также после их эксплуатации, образуется значительный объем резиносодержащих отходов, основной массой которых являются отработанные автомобильные шины. РТИ, в отличие от древесных и растительных отходов, практически не разрушаются под воздействием климатических факторов, не подвергаются разложению в результате деятельности микроорганизмов. Как в Российской Федерации, так и за рубежом, прилагаются огромные усилия для разработки экологически чистых технологий и установок для переработки резиносодержащих отходов.

Одной из целей устойчивого развития Российской Федерации является обеспечение перехода к рациональным моделям потребления и производства [1]. Это влечет за собой необходимость запуска механизма расширенной ответственности производителей и импортёров за утилизацию товаров и упаковки, предусматривающего строгую ответственность за соблюдение экологических норм. Полученные от экологических платежей средства необходимо сделать целевыми и направлять на ликвидацию накопленного вреда и оздоровление окружающей среды. При этом в 12 крупнейших промышленных центрах страны объём вредных выбросов в атмосферу должен снизиться на 20 процентов к 2024 году. Эта задача должна быть решена за счёт комплексной модернизации промышленности, ЖКХ, транспорта, энергетики [2].

Проблема переработки изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации резинотехнических изделий имеет большое экологическое и экономическое значение. Невосполнимость природного нефтяного сырья диктует необходимость использования вторичных ресурсов с максимальной эффективностью. В настоящий момент рынок переработки вторичных отходов недостаточно развит, не способен вместить ежегодно образующиеся объёмы отходов РТИ [3].

В Российской Федерации существует перечень товаров и упаковки, подлежащих переработке после утраты ими потребительских свойств [4], в который включены шины, покрышки и другие РТИ [5]. 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 исследования.** В литературе описаны различные способы переработки и утилизации отходов РТИ, среди которых не последнее место занимает пиролиз. Пиролиз обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, такими как сжигание. Во-первых, он является экологически более безопасным, при его использовании выделяется меньше вредных веществ атмосфере. Во-вторых, в процессе пиролиза происходит образование продуктов, которые готовы для использования в различных отраслях производства. Однако низкое качество получаемых продуктов усложняет их применение без дополнительной обработки.

Твердый углеродсодержащий остаток пиролиза отходов РТИ характеризуется низким действием в качестве усиливающего наполнителя для

улучшения механических свойств резин, высокими показателями зольности и сернистости. Поэтому оптимизация условий пиролиза, создание новых технологических решений этого процесса является крайне актуальной задачей.

В литературных источниках показана возможность преобразования структуры твердого остатка пиролиза РТИ, изменения физико-химических и адсорбционных свойств, параметров его пористой структуры, представлены известные пути улучшения технических характеристик продуктов пиролиза автошин – растворение и удаление осевших в порах твердого остатка веществ путем обработки соляной кислотой и последующем промывании проточной водой, обработка перегретым паром.

**Цель и задачи работы.** Целью настоящей работы является разработка и обоснование научных и технологических основ процесса переработки отходов резинотехнических изделий в Кузбассе с получением обогащенного 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 обогащенного углеродсодержащего остатков пиролиза РТИ;
- для оптимизации технологии получения обогащенного углеродного остатка определить кинетические параметры реакций, протекающих при деструкции РТИ и термическом обогащении твердого углеродсодержащего остатка;
- получить товарные продукты: адсорбенты, водоуглеродное топливо, формованное топливо и ионисторы на основе обогащенного углеродсодержащего остатка пиролиза отработанных РТИ;
- изготовить опытные партии товарных продуктов на основе обогащенного 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.

**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. При обработке экспериментальных данных применяли методы математической статистики.

### **Научная новизна диссертационной работы.**

Впервые показано, что при обогащении углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ методом масляной агломерации происходит избирательное смачивание частиц твердого остатка пиролиза РТИ, что позволяет снизить зольность в два–три раза.

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. Основные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, могут использоваться в учебном процессе при изучении студентами, обучающимися по специальностям

«Техносферная безопасность» и «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», дисциплин «Экологическая безопасность», «Промышленная экология».

Практическое значение работы заключается в следующем:

1. Опыт обогащения углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ методом масляной агломерации (Патент РФ № 2557652) может быть использован на предприятиях в различных отраслях экономики, позволяет получать концентрат с низкой зольностью.

2. 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 (Приложение 1). Опытно-промышленные партии товарных продуктов, полученных из углеродного остатка пиролиза отработанных РТИ, испытаны на установках ООО «Экосистема-Технологии» (ООО «Эко-Тех»), г. Кемерово (Приложение 2).

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.

#### **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 ( $S_{\text{общ.}} = 0,25\text{--}0,5 \text{ \% масс.}$ );

- 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 научной литературы по теме диссертационной работы, участии в постановке цели и задач исследования, в разработке экспериментальных установок, в планировании и проведении экспериментов, в обработке и интерпретации полученных 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 результатов исследования.** Основные результаты работы и отдельные ее положения были представлены на следующих международных и российских конференциях:

IV, V, VI Международном инновационном горном симпозиуме – Кемерово, 2019, 2020, 2021;

V, VI Всероссийской конференции «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-технической конференции 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.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня использованной литературы из 139 наименований, двух приложений, 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.х.н., профессору Патракову Ю.Ф.; д.т.н., профессору А.Г. Пимонову за помощь и содействие при выполнении работы и предоставленную возможность использования оборудования для проведения исследований.

## **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1. Методы утилизации и переработки отработанных автошин и резиносодержащих отходов**

#### **1.1.1 Механическое измельчение**

Измельчение отходов РТИ обычно осуществляется с помощью механизма с вращающимися ножами. Измельченные отходы РТИ могут быть использованы для изготовления покрытий для спортивных и детских площадок, в качестве добавки при производстве новых РТИ, асфальта. Незначительные затраты на оборудование, минимальная эмиссия выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, сохранение молекулярной структуры, физических и химических свойств исходной резины в конечном продукте – достоинства механического измельчения. Слабыми сторонами данной технологии являются высокое энергопотребление и ограниченные возможности реализации на рынке для полученной продукции [6].

#### **1.1.2 Криомеханическая переработка**

Для эффективной переработки отходов РТИ используется технология охлаждения их жидким азотом до температуры от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $-100^{\circ}\text{C}$ . В результате данной процедуры, резина становится хрупкой и может быть легко измельчена в очень мелкие частицы с помощью специализированного оборудования, такого как дисковые или молотковые мельницы. Главным достоинством этой технологии является возможность получения очень тонкого порошка, размеры которого могут достигать до 100 мкм.

Преимущества криогенной технологии переработки отходов РТИ – высокая степень разделения отходов на компоненты; снижение энергозатрат на дробление; возможность получения высококачественных материалов; улучшение условий пожаробезопасности; улучшение условий труда и др. [7].

Использование криогенных технологий для переработки отходов РТИ оправдано только в странах, таких как США, Германия и некоторые другие. Это связано с высоким расходом энергии и жидкого азота, примерно 0,9 кг для обработки каждого килограмма резины, что делает процесс очень затратным. Однако в этих странах имеются большие мощности для получения жидкого азота, а также снижена стоимость жидкого азота для предприятий, занимающихся переработкой отходов резинотехнических изделий. Также в этих странах доступно оборудование, которое позволяет измельчать резину при минимальном расходе жидкого азота.

При криогенном измельчении получают порошок с гладкой поверхностью частиц, поэтому необходима дополнительная химическая или физическая модификация порошка, которая приведет к увеличению удельных энергозатрат еще на 100–400 кВт·ч / т [8].

### **1.1.3 Девулканизация**

Девулканизация резины является ключевым этапом процесса регенерации. Основные методы девулканизации – водонейтральный, термомеханический и паровой. Каждый из этих методов предполагает смешение мягчителя, регенерирующего вещества и резинового гранулята, полученного путем механической переработки отходов РТИ. Полученная смесь подвергается воздействию высокой температуры и давления в течение продолжительного времени (5–12 часов) в специальной установке. Изменение свойств резины в результате девулканизации приводит к тому, что она становится непригодной для

использования в различных областях, включая производство шин. Применение процессов девулканизации не увенчалось успехом, поскольку не удалось достичь стабильного качества конечного продукта [6].

Девулканизация начинается с разрыва наиболее слабых ковалентных связей, происходит деструкция и изменение углеводородных цепей, содержание свободной серы уменьшается, также происходит деструкция серных, полисульфидных связей и структурирование вновь образовавшихся молекулярных цепей [9].

Регенерация отходов резины представляет собой превращение нерастворимого и неплавкого терморезистивного полимера в термопластичный продукт, который имеет свойства, близкие к свойствам исходной резины.

Процесс регенерации отходов резины включает использование различных регенерирующих химических реагентов, таких как дифенилдисульфид, дибензилдисульфид, диамилдифенил, бис(алкоксиарил)дисульфид и другие. Отходы, содержащие натуральный и синтетический каучук, могут быть регенерированы с использованием регенерирующего масла на основе бензола, алкилбензола и алкилированных инданов.

Вулканизированная резина также может быть регенерирована действием сплавов или производных переходных металлов [10].

#### **1.1.4 Биотехнологические процессы регенерации резины**

Исследования, проводимые учеными из Европы, США и Японии, направлены на изучение биологического воздействия микроорганизмов на отходы РТИ, оценку возможности использования биотехнологии в разработке эффективных процессов переработки этих отходов, помогают определить оптимальные условия и процессы, при которых микроорганизмы могут

наилучшим образом разлагать кросс-связи в резине и способствовать их переработке. [11].

Биотехнологический процесс, описанный в источниках [12, 13], основан на использовании хемолитотрофных микроорганизмов для девулканизации отходов резины. В эксперименте были применены бактерии рода *Nocardia*, способные разлагать молекулярные связи вулканизированной резины. Процесс проводился в бактериальной суспензии, при окислении воздухом резинового порошка с содержанием серы примерно 1,6% масс. наблюдали отделение элементарной серы или серной кислоты.

Эксперименты проводились с различными видами бактерий: *Thiobacillus*: *T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans* и *T. thioparus*. Наилучшие результаты были получены при использовании бактерий *T. thioparus*. Размер частиц резинового порошка оказывает влияние на окисление серы. Более мелкие частицы могут обеспечить большую поверхность взаимодействия и увеличить количество активных мест для реакции.

### **1.1.5 Сжигание изношенных автошин**

Метод сжигания отходов РТИ представляет собой процесс сокращения горючих отходов РТИ до инертного остатка. Этот метод часто используется в развитых странах для утилизации изношенных шин и производства энергии, так как отсутствуют эффективные технологии для глубокой переработки шин и получения высококачественной продукции.

Процесс сжигания шин является экзотермическим, становится самоподдерживающимся при температуре выше 400 °С. Изношенные шины с высокой теплотой сгорания (7500–8000 ккал/кг) используются в качестве топлива в мусоросжигательных печах.



Использование газогенерирующих сжигательных установок для сжигания отходов РТИ является передовой и проверенной технологией утилизации автошин. В таких установках отходы РТИ подвергаются разложению при недостатке кислорода, что приводит к образованию газов. Эти газы можно использовать в качестве дополнительного топлива для производства электроэнергии, в промышленных процессах. Данная технология позволяет эффективно использовать отходы РТИ, сократить их объем и получить дополнительную выгоду в виде произведенной энергии.

Конструкция печи и ее эффективный КПД играют важную роль в обеспечении общей производительности сжигания. Хорошее горение и предотвращение выброса загрязняющих веществ – важные задачи при конструировании мусоросжигательной печи.

Стены и дно печи должны быть изготовлены из материалов, способных выдерживать высокие температуры. Это обеспечивает безопасность и долговечность печи.

Эффективность сгорания зависит от различных факторов, включая физические характеристики сжигаемого топлива, конструкцию установки, процессы производства и условия эксплуатации. Оптимизация этих факторов позволяет достичь более высокой эффективности сжигания и, соответственно, более эффективного использования тепла, выделяемого в процессе сжигания [14–17].

Основными функциональными параметрами топки установки сжигания являются температура, теплообменная поверхность, избыточный воздух, содержание  $\text{CO}_2$ .

Использование отходов РТИ в качестве дополнительного топлива на электростанциях обладает рядом преимуществ, включая максимальную регенерацию тепла, низкий уровень выбросов в атмосферу, экологическую приемлемость процесса и снижение стоимости производства энергии. Существуют и некоторые недостатки мусоросжигательных печей, такие как большие капиталовложения, необходимость в очистке дымовых газов,

относительно высокие эксплуатационные затраты и потребность в квалифицированных рабочих и прочих.

Применение реакторов с псевдооживленным слоем для сжигания отработанных шин имеет несколько преимуществ. Во-первых, этот метод обладает высокими тепловыми эффективностью и интенсивностью теплопередачи, что способствует эффективному сжиганию шин и получению высоких температур. Это положительно сказывается на энергетической эффективности процесса. Во-вторых – высокая газодерживающая способность метода позволяет снизить эмиссию вредных газов в окружающую среду. Этот метод позволяет достичь полного сгорания топлива и максимального использования энергии. Существуют и проблемы, связанные с высокими эксплуатационными расходами и трудоемкой подготовкой сырья для сжигания, требуется предварительная подготовка материала, такая как измельчение шин или удаление металлических компонентов, чтобы обеспечить эффективный процесс горения в псевдооживленном слое [18].

Сжигание во вращающейся печи является эффективным и экономичным способом сжигания шин разных размеров. Одним из недостатков этого процесса является необходимость в камере для улавливания продуктов сжигания и фильтрации твердых частиц для контроля выбросов.

На режим горения и выбросы от процесса сжигания отработанных шин влияют такие условия процесса, как температура, обогащение кислородом, размеры частиц, тип реактора и т. д. [18].

### **1.1.6. Применение отходов РТИ в качестве топлива в цементной промышленности**

Цементная промышленность во всем мире сталкивается с растущими проблемами в области сохранения материальных и энергетических ресурсов, а также сокращения выбросов CO<sub>2</sub>. Использование твердых бытовых отходов в качестве альтернативного топлива для цементных печей позволяет экологически безопасно утилизировать многие виды отходов. Это позволит не только сократить экономические затраты производства за счет сокращения потребления традиционных источников энергии (уголь, нефтяной кокс, природный газ), но и снизит нагрузку на окружающую среду вследствие уменьшения эмиссии парниковых газов и уменьшения количества отходов, идущих на захоронение.

В цементных печах происходит полное разложение органических отходов благодаря высокой температуре, высокому содержанию кислорода, длительному времени пребывания и условиям турбулизации. Это сочетается с высокой эффективностью очистки кислым газом (образуется из известняка, который содержится в отходящих газах), отсутствием золы, поскольку минеральные вещества, входящие в состав отходов, переходят в клинкерные соединения [19].

### **1.1.7. Пиролиз отходов резинотехнических изделий**

Большое внимание в настоящее время уделяется переработке автошин методом пиролиза, который представляет собой термическое разложение материала в отсутствие кислорода. Пиролиз считается более экологически безопасным методом, чем сжигание шин. Он обеспечивает безопасность окружающей среды, поскольку в процессе пиролиза не образуются значительные

концентрации вредных веществ, таких как диоксид серы, оксиды азота и оксид углерода. Время, необходимое для полного превращения материала в реакторе, зависит от таких факторов, как температура в реакторе, размеры обрабатываемых частиц и условия теплообмена в реакторе.

Из опубликованных работ [20] следует, что резина отработанных шин состоит примерно из 60 % масс. летучих органических веществ, 30 % масс. связанного углерода и 10 % масс. неорганических веществ. Элементный анализ показывает, что резина шин содержит около 80 % масс. углерода, 7 % масс. водорода, 0,4 % масс. азота, 1,5 % масс. серы, 3 % масс. кислорода и 8 % масс. неорганических веществ. При пиролизе изношенных шин получают три фракции: твердый остаток (около 40 % масс.), жидкую фракцию (около 50 % масс.), и газовую фракцию (около 10 % масс.). Общая тенденция – увеличение выхода жидких и газовых фракций по мере повышения температуры.

После термического разложения автошины методом пиролиза, углеродсодержащий остаток проходит процесс гашения и охлаждения, подвергается магнитной сепарации или просеиванию через сито с целью отделения металлической проволоки, которая является частью металлокорда шины. Жидкое топливо и металлокорд отправляются на склад для дальнейшей отгрузки потребителю.

### ***Характеристики и состав продуктов пиролиза***

Шины состоят из различных резиновых смесей, которые могут отличаться в зависимости от типа шины. Основные компоненты включают в себя эластомеры (как натуральные, так и синтетические каучуки), сажу, углеводородные масла, оксид цинка, серу и сернистые соединения. Кроме того, в смеси могут добавляться различные стабилизаторы, антиоксиданты, антиозонанты и другие добавки, которые улучшают характеристики и свойства шины.

### ***Твердый остаток***

Одним из существенных аргументов в пользу использования пиролиза для переработки отходов РТИ является возможность получения твердого углеродсодержащего остатка, который имеет разнообразный фракционный. Этот

остаток представляет значительный интерес для определенных отраслей химической промышленности и может быть использован в качестве вторичного сырья. Существующие методы пиролиза часто не обеспечивают высокое качество технического углерода. Получаемый твердый остаток обладает высоким содержанием серы и зольности, снижено его действие и в качестве добавки, предназначенной для улучшения механических свойств изделий из резины. Поэтому сейчас очень актуально оптимизировать условия пиролиза и разработать новые технологические решения для получения высококачественного углерода. Реализация производителями получаемого низкокачественного углерода затруднена, так как возникают сложности с его непосредственным использованием. В то же время, технический углерод представляет собой перспективный материал для различных отраслей промышленности.

Существует метод получения активированного угля из твердого остатка пиролиза. Этот активированный уголь может использоваться для адсорбции фенолов, основных красителей и металлов, карбоновых кислот, бутана и природного газа. Его получают путем активации паром при 800–1000 °С. Характеристики (особенно удельная поверхность) в значительной степени зависят от степени активации, природы активирующего агента и температуры процесса. Размер частиц резины оказывает влияние на пористость полученного активированного угля. Согласно литературным данным о результатах элементного анализа, твердый углеродсодержащий остаток пиролиза содержит 71 % масс. С, 13,3 % масс. О, 5,4 % масс. Fe, 2,8 % масс. S, 2,3 % масс. Zn, 1,3 % масс. Са и 0,3 % масс. Al [20, 21].

### ***Жидкий продукт пиролиза***

Жидкая фракция является наиболее важным продуктом процесса пиролиза шин. Для анализа продуктов пиролиза наиболее часто используются газовая хроматография и масс-спектроскопия. Полученные жидкости представляют собой сложную смесь органических соединений, содержащих большое количество ароматических веществ, азотсодержащие и кислородсодержащие соединения. Их теплотворная способность выше, чем у промышленных топочных масел, но

содержание серы (1–1,4 % масс.) близко или немного превышает предельное значение. Из жидкой фракции может быть получено значительное количество ценных легких углеводородов, таких как бензол, толуол, лимонен и т. д. Также присутствует значительная доля полициклических ароматических углеводородов, таких как нафталин, фенантрен, дифенил и др.; их концентрация и общее содержание значительно возрастают с ростом температуры [20].

Жидкие продукты, состоящие из смеси бензина, дизельного топлива и мазута могут перерабатываться котельными без изменения технологического режима.

### *Пиролизные газы*

Выход газовой фракции существенно отличается при использовании различных экспериментальных систем. Основными компонентами пиролизных газов описанных различными авторами являются  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  и другие легкие углеводороды.

Газовая фракция пиролиза открывает возможности для использования различных продуктов. Часть газа возвращается в реактор для поддержания процесса, а остаток сжигается или поступает на котел-утилизатор. Помимо этого, из газообразной фракции пиролиза можно выделить ароматические масла, которые находят применение в производстве резиновых смесей. Кроме того, низкомолекулярные углеводороды, содержащиеся в газе, могут быть использованы в качестве сырья для органического синтеза или в качестве топлива.

Жидкие и газообразные продукты, получаемые в результате пиролиза, имеют широкий потенциал применения. Они могут использоваться не только в качестве топлива, но и как пленкообразующие растворители, пластификаторы, смягчители для регенерации резин. Пек пиролизной смолы, например, является эффективным смягчителем, который можно использовать отдельно или в сочетании с другими компонентами. Тяжелая фракция пиролизата может быть использована как добавка к битуму, используемому в дорожном строительстве, что способствует повышению его эластичности, стойкости к холоду и влаге.

Для достижения более высокой экономической эффективности и расширения рынков сбыта продуктов пиролиза требуется проведение дополнительных исследований с целью оптимизации технологических процессов, анализа и улучшения характеристик продукции, а также разработки новых методов ее переработки. Это позволит увеличить конкурентоспособность и расширить сферы применения данных продуктов [20].

### **Очистка твердого остатка от загрязняющих веществ**

Твёрдый остаток представляет собой смесь высокомолекулярных углеводов сложного строения, которые содержат в своем составе кроме углерода и водорода еще и гетероатомы: кислород, азот, в небольшом количестве никель, железо и другие, кроме того, он загрязнен серой (2,18 % от общей массы). Ввиду своей загрязненности, послепиролизный углеродный остаток имеет неприемлемую для прямого использования зольность (11,7 % масс.), поэтому необходимо проводить его очистку от загрязняющих веществ одним из известных способов:

- прогрев угля при достаточно высокой температуре путем отжига при ограниченном доступе воздуха;
- обработка соляной кислотой и последующая промывка проточной водой с целью растворения и удаления осевших в порах угля веществ;
- обработка перегретым паром [22].

Высокая зольность твердого углеродного остатка обусловлена составом резины автошин, содержащим около 9 % масс. компонентов неорганического характера.

Анализ золы твердого углеродного остатка показывает наличие в ней девяти оксидов, перечень которых приведен в таблице 1.1.

**Таблица 1.1** – Химический состав золы после сжигания твердого углеродного остатка пиролиза шинной резины.

Название вещества	Содержание, % масс.
Диоксид кремния, SiO <sub>2</sub>	20,18
Оксид железа, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,67
Оксид алюминия, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,29
Оксид магния, MgO	26,18
Оксид кальция, CaO	4,15
Оксид натрия, Na <sub>2</sub> O	0,84
Оксид калия, K <sub>2</sub> O	3,32
Оксид цинка, ZnO	1,50
Оксид серы, SO <sub>3</sub>	3,70

Практически все неорганические вещества золы, за исключением диоксида кремния и серного ангидрида – это основные или амфотерные оксиды, которые хорошо растворяются в минеральных кислотах.

Поэтому, с помощью обработки разбавленными растворами соляной или серной кислот можно снизить зольность остатка до минимума.

При обработке пироуглерода 10 %-ным раствором серной кислоты (чтобы исключить протекание окислительно-восстановительных реакций между сильным восстановителем – соляной кислотой – и сильным окислителем – серным ангидридом в остатке) при температуре 80 °С в течение 30 минут был получен углеродный остаток с зольностью 0,7–1,0 % масс..

Наряду с уменьшением зольности, эта операция позволяет избавиться от избытка летучих соединений, активирует поверхность углерода и по своим характеристикам пироуглерод приближается к известным маркам технического углерода [23].

Перспективным направлением может являться очистка перегретым паром при атмосферном давлении. При нагревании водяного пара до температуры 1000 °С происходит разложение всех вредных компонентов в его составе [24, 25]. Кроме того, при использовании пара в роли теплоносителя, положительный эффект достигается за счет быстрого и равномерного нагрева гранул углеродного остатка благодаря возможности выдерживать необходимую температуру. При



этом повышается энергетический коэффициент полезного действия процесса, обусловленный возможностью утилизации вторичного газа. В процессе обработки загрязняющие вещества разлагаются на газообразные и жидкие вещества и утилизируются.

В результате обработки, углеродный остаток может потерять до 30–40 % от исходной массы в виде вредных загрязняющих веществ. Преимуществом является то, что конечный продукт абсолютно не имеет запаха, в отличие от начального, который имел очень стойкий запах резины. Это говорит о том, что все пахучие вещества улетучиваются вместе с паром. Помимо этого, очищенный углеродный остаток имеет очень хрупкую структуру. Причина этого заключается в том, что он становится более пористым в процессе очистки [22].

Установлено, что оптимальный размер гранул углеродного остатка, который подвергается воздействию пара, не должен превышать 1,5–2 см. Это обусловлено тем, что мелкие гранулы более плотно прилегают друг к другу и весь перегретый пар проходит сквозь них, тем самым улучшая процесс очистки. Если же использовать более крупные частицы, то пар может проходить через свободное пространство между ними, так как они имеют неправильную форму. Следовательно, за одно и то же время, при одинаковых условиях проведения эксперимента крупные куски углеродного остатка очистятся хуже.

Целесообразно вводить в систему перегретый пар на этапе пиролиза, чтобы осуществлять очистку не после окончания, а во время протекания процесса. К тому же пар улучшит разложение сырья, температурный режим и будет стабилизировать сам процесс. В итоге, конечный продукт пиролиза потеряет в массе до 40 %, но он будет очищен от вредных загрязняющих компонентов и готов к дальнейшему использованию, например к активации для получения активного угля [26, 27].

### 1.1.7.1. Жидкометаллический пиролиз

При существующем уровне технического оформления процесса пиролиз имеет низкую рентабельность, так как длителен, энергозатратен, получаемые углерод и пиролизная жидкость имеют серосодержащие примеси с резким токсичным запахом. Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского» (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ») является разработчиком технологии пиролиза автомобильных шин на основе нового физического принципа передачи тепла – прямоконтактного нагрева перерабатываемого сырья непосредственно в объеме жидкого свинца.

Установки жидкометаллического пиролиза могут быть применены для переработки отработавших автомобильных шин, для утилизации отходов целлюлозно-бумажных производств, для выделения нефти из битуминозных песков, для переработки органических бытовых отходов. Жидкометаллические установки могут быть применены для термической переработки практически любых органических веществ.

Преимущества:

- энергоэффективность за счет уменьшения времени переработки в жидком металле;
- химическое связывание газообразного кислорода жидким металлом и, как следствие, отсутствие необходимости в дорогостоящем вакуумном оборудовании;
- химическое связывание жидким металлом серы и, как следствие, очищение продуктов пиролиза от нее;
- получение заметного количества дорогостоящих товарных продуктов.

В полученной данным методом пиролизной жидкости намного больше ценного вещества – лимонена, чем при традиционном проведении процесса пиролиза.

Конечные продукты пиролиза шин:

- Газовая фракция (~10 % от массы сырья): водород, сероводород, метановый газ и оксиды углерода;
- Твердая фракция (~46 % масс.): углеродный остаток, остатки стали, диоксида кремния, оксиды и сульфиды цинка, а также другие остатки используемых катализаторов;
- Жидкая фракция (~44 % масс.): алифатические и ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и другие [28, 29].

### **1.1.7.2. СВЧ-Пиролиз изношенных автомобильных шин**

Одним из инновационных и передовых методов переработки изношенных автошин, описанных в литературе, является метод СВЧ-пиролиза. СВЧ-пиролиз – это новое направление в переработке шин. При воздействии микроволнового поля на обрабатываемый материал распределение энергии происходит одновременно по всему объему, поэтому нагрев материала происходит значительно быстрее, чем при обычном пиролизе, при котором происходит конвекционный нагрев от поверхности внутрь массы.

Микроволновый пиролиз позволяет при минимальных затратах энергии и времени безотходно перерабатывать любые шины и резинотехнические изделия. В результате такого пиролиза суммарный выход керосиновой и дизельной фракции (более 60 % масс.) значительно превосходит ее выход при перегонке нефти. Полученные продукты пиролиза могут найти применение в химической, нефтехимической и топливной промышленности, а также в металлургии [30].

Вследствие того, что сам механизм нагрева материала в поле СВЧ принципиально отличается от обычного нагрева, значительно отличается и состав газообразных и жидких продуктов. Так как нагрев происходит одновременно по всему объему, то данная технология позволяет сократить время и увеличить глубину переработки в сравнении с традиционным пиролизом [31, 32].

Однако, несмотря на данные плюсы, у этой технологии есть существенные особенности, которые ограничивают ее применение. Во-первых, в процессе СВЧ-пиролиза шин образуются углеводороды, которые легко вновь полимеризуются в высокомолекулярные смолистые соединения. При подборе оптимальных режимов можно добиться продукта с минимальным содержанием высокомолекулярных углеводородов и серосодержащих соединений, но практика показывает, что для этого потребуются дополнительные добавки в виде гидроксида калия [33].

Метод СВЧ-пиролиза на практике применялся только в лабораторных условиях. Внедрение данной технологии в промышленных масштабах ограничивается тем, что излучатель сверхвысоких частот требует существенных капитальных вложений, в сравнении с классической печью для пиролиза.

Пиролиз проводили на экспериментальной СВЧ-установке в кварцевой кювете, предварительно шины измельчали до фракции 5x5x5 мм. Для экспериментов использовался СВЧ-излучатель (магнетрон) стандартной мощности 1 кВт и частоты 2,45 ГГц. В ходе эксперимента одновременно удаляли серосодержащие соединения из продуктов пиролиза и переводили непредельные углеводороды в кислородосодержащие соединения в присутствии сухой щелочи. Для этого вместе с измельченными шинами добавляли сухой гидроксид калия. Количество гидроксида калия, добавляемого в шихту, брали из расчета 5 % от массы шин или 1/5 часть их объема. Проводились сравнительные эксперименты между СВЧ-пиролизом без добавок и СВЧ-пиролизом в присутствии гидроксида калия. Жидкие и газообразные продукты пиролиза из двух процессов анализировали для определения разницы в их составе.

По результатам СВЧ-пиролиза изношенных автошин с добавкой сухого гидроксида калия сделаны следующие выводы:

1. В присутствии гидроксида калия пиролиз протекает со значительным снижением содержания непредельных углеводородов и небольшим увеличением содержания углеводородов ароматического ряда.

2. В ходе пиролиза образуются кислородсодержащие соединения, такие как простые эфиры и одноатомный спирт. При пиролизе без добавок образования таковых не происходит.

3. В результате добавки гидроксида калия из образующихся продуктов пиролиза шин удается максимально минимизировать присутствие серосодержащих соединений в конечных газообразных и жидких продуктах.

4. Данный метод можно применять для получения химических продуктов пиролиза промышленных автошин (ИАШ) с заданным составом [30].

### **1.1.7.3. Характеристика продуктов пиролиза автошин**

В работах [34, 35] проведено комплексное исследование процессов термической деструкции отходов резинотехнических изделий с детальным анализом состава образующихся продуктов.

Установлено влияние температуры процесса, различных катализаторов, способов подвода тепла, аппаратного оформления реакторного узла на скорость процесса деструкции, выход жидких, газообразных и твердых продуктов, а также на их качественный и количественный состав.

Было установлено и экспериментально подтверждено, что для достижения высокого выхода жидких продуктов в процессе переработки отходов резинотехнических изделий нет необходимости в глубоком измельчении резинотехнических изделий, подаваемых на переработку. На переработку могут быть направлены как целые изделия (шины), так и достаточно крупные их куски.

В научных публикациях встречаются исследования, изучающие структурные, физико-химические и адсорбционные свойства твердого углеродсодержащего остатка, образующегося в результате пиролиза использованных шин

В работе [36] проведено обоснование механизма формирования пористой структуры твердого остатка пиролиза автошин из совокупности пор технического углерода и межчастичных пор, образующихся при карбонизации первичных структур технического углерода. Показана возможность модификации структуры, физико-химических и адсорбционных свойств твердого углеродного остатка и изменения параметров пористой структуры радиационно-химическим методом в потоке быстрых электронов.

Установлено, что структура твердого остатка пиролиза состоит из кристаллитов углерода и небольших количеств оксида цинка, сернистого цинка, каолина, слюды и карбоната кальция. Показано, что по составу, структуре и физико-химическим свойствам твердый остаток пиролиза является аналогом древесного активного угля марки БАУ-А, который соответствует ГОСТу 6217-74, изготавливается из древесного угля марки А обработкой его водяным паром при температуре выше  $800^{\circ}\text{C}$  и последующего дробления, предназначен для адсорбции из растворов и водных сред [37].

Получены изотермы адсорбции паров органических веществ (предельных углеводородов, спиртов, ароматических соединений). По полученным изотермам адсорбции паров определены адсорбционная емкость, параметры пористой структуры и удельная поверхность исходного и модифицированных образцов твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин. Выявлено, что радиационно-химическая модификация твердого углеродного остатка увеличивает его адсорбционную способность по полярным соединениям (предельным спиртам) вследствие увеличения активных адсорбционных центров на поверхности.

## 1.2. Адсорбционные свойства углеродных материалов

Углеродные материалы (УМ) благодаря их большому разнообразию, невысокой стоимости и хорошими адсорбционными свойствами широко используются во многих отраслях техники и в химической промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов. Кроме того, УМ являются наиболее подходящими сорбентами для очистки воды от различных примесей органической природы вследствие их гидрофобности, следовательно, несущественного поглощения основного компонента – воды. Тогда как многие другие известные сорбирующие материалы – глины, силикаты, цеолиты и др. – гидрофильны и, следовательно, малопригодны для поглощения из воды, например, органических соединений именно потому, что энергия взаимодействия их с молекулами воды близка к энергии сорбции загрязнений или даже превышает ее. По этой же причине, а также ввиду высокой устойчивости к растворению в горячей воде, УМ являются хорошими носителями для катализаторов, используемых в каталитических процессах, осуществляющихся в водной среде [38].

Углеродные материалы являются неотъемлемой частью различных промышленных отраслей и находят широкое применение. При этом адсорбционные свойства углеродной поверхности являются главенствующими. При использовании углеродного материала в качестве адсорбента для очистки жидкостей и газов данное свойство является основополагающим, как и при производстве углеродных изделий, когда за счет сорбционных процессов взаимодействия углеродного наполнителя и связующего происходит формирование прочной матрицы изделия [39].

Процессы адсорбции на углеродной поверхности играют определяющую роль в производстве искусственного графита, углерод-углеродных композитов, гетерогенном катализе, при удалении загрязняющих примесей из газообразных и жидких объектов, при горении твердого углеродсодержащего топлива. Характер и

глубина протекания адсорбционных процессов определяются величиной, химическим составом и структурными особенностями углеродной поверхности. Основными характеристиками дисперсных углеродных материалов являются удельная поверхность и содержание поверхностных функциональных групп кислотного и основного характера. Однако точное количественное определение этих показателей связано с рядом затруднений.

Наряду с активными углями, производимыми из ископаемых и древесных углей, скорлупы кокосовых орехов, фруктовых косточек и других веществ природного происхождения, в последние годы широкое распространение получили активные угли на основе полимерных материалов, например, со сферическими частицами, углеродные волокна и ткани.

В литературе описано получение и исследование сферических пористых углеродных адсорбентов полученных различными методами [40].

Пористый углеродный материал (ПУМ) представляет собой конструкцию, построенную подобно структуре графита, однако в ней чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец – гексагонов. В отличие от графита ПУМ обладает свободным пористым пространством, которое обычно представлено трехмерным лабиринтом из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы.

Способность ПУМ к адсорбции различных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп, в качестве которых обычно выступают кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала: фенольные (гидроксильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные, енольные, лактонные. При соответствующих условиях синтеза и обработки ПУМ на их поверхности возможно получение функциональных групп, содержащих азот, серу, галогены, фосфор [41].



### 1.2.1. Получение пористого углеродного материала

Пористые углеродные материалы (ПУМ) образуются в результате протекания топохимических реакций при пиролизе (нагреве при отсутствии кислорода воздуха) ископаемых углей, торфа, древесины, целлюлозы, карбидов и др.

В ходе термических превращений твердого органического сырья в интервале температур 650–1000 °С удаляются гетероатомы, часть углерода переходит из  $sp^3$ – в  $sp^2$ –состояние, часть удаляется с газообразными и жидкими компонентами. В объеме твердого материала образуются графены, состоящие из плоских полиядерных ароматических молекул с двухмерной упорядоченностью атомов углерода. С повышением температуры образуются кластеры из параллельно уложенных графенов, размер которых и степень структурной упорядоченности возрастают с температурой обработки: сначала образуются разупорядоченные протяженные пачки слоев из графеновых кластеров и затем формируется упорядоченная структура графита [42].

К настоящему времени разработаны различные технологии получения ПУМ из твердого органического сырья, которые разделяются на две группы. В одних используются аллотермический принцип процесса пиролиза: тепло, необходимое для осуществления процесса пиролиза, получают в одном аппарате, а используют в другом, где сырье подвергают термической обработке. В некоторых современных технологиях пиролиза измельченного сырья применяют автотермический принцип осуществления процесса: выделение тепла и термическая обработка сырья осуществляются в одном аппарате [43].

В последнем случае удастся сократить число и объем аппаратов, снизить удельные энергетические затраты и уменьшить продолжительность процесса.

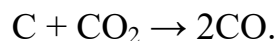
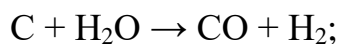
Количество и размер образующихся пор определяются природой сырья и режимными параметрами процесса термической обработки. Большое значение имеет скорость нагрева сырья. Общий объем пор, а также количество крупных

пор (макропор) значительно возрастают с ростом скорости нагрева сырья. Медленные скорости нагрева реализуются в технологиях пиролиза в реакторах с неподвижным слоем сырья. Более производительные технологии пиролиза основаны на использовании измельченного сырья и реакторов с так называемым псевдооживленным или кипящим слоем: увлекаемые потоком газа мелкие частицы сырья как бы находятся в кипящем состоянии. Преимуществом реакторов с кипящим слоем является высокая скорость массо- и теплопереноса, что обеспечивает повышенную интенсивность процесса пиролиза по сравнению с технологиями пиролиза в неподвижном слое сырья. Объем пор и распределение пор по радиусам можно регулировать также путем изменения продолжительности процесса пиролиза. В реакторах с псевдооживленным слоем продолжительность пребывания частиц измельченного сырья в зоне пиролиза составляет от десятых долей секунды до нескольких минут [41].

Существенного улучшения показателей процесса пиролиза твердого сырья можно достичь при использовании реакторов с псевдооживленным слоем катализатора окисления. Путем продувания частиц измельченного сырья сквозь псевдооживленный слой более крупных частиц катализатора потоком азота с небольшим содержанием кислорода и водяного пара удастся совместить процессы пиролиза сырья и активации образующихся углеродных продуктов, а также обеспечить получение широкого ассортимента пористых углеродных сорбентов. Роль частиц катализатора сводится к ускорению реакций окисления летучих органических продуктов, выделяющихся из нагретых частиц сырья в псевдооживленном слое. Выделяющееся при этом тепло обеспечивает автотермический режим процесса. Катализатор окисляет до  $H_2O$  и  $CO_2$  вредные побочные соединения типа бенз( $\alpha$ )пирена, повышая тем самым экологическую безопасность процесса пиролиза [43].

Углеродные материалы, получаемые пиролизом твердого сырья, как правило, обладают слаборазвитой пористой структурой и невысокой адсорбционной способностью. Для повышения качества углеродных сорбентов их дополнительно подвергают выдержке при повышенной температуре в

присутствии паров воды и  $\text{CO}_2$  (так называемая стадия активации). В этих условиях часть углерода газифицируется по реакциям



В процессе активации возрастают объем пор, удельная поверхность сорбента, меняется соотношение между объемами микро-, мезо- и макропор. Скорость газификации поверхностного углерода в процессе активации зависит от степени структурной упорядоченности углеродного материала. Наиболее легко и быстро газифицируется углерод в разупорядоченных областях углеродной поверхности [44].

В практике использования углеродных сорбентов для снижения гидравлического сопротивления часто прибегают к использованию формованных изделий, таких как гранулы, блоки, кольца и пластины. Для их создания применяются каменноугольные и нефтяные пеки, легкополимеризующиеся композиции, включая фенолформальдегидные, эпоксидные и другие смолы.

Активные угли, полученные из природного сырья, имеют недостаток – высокая зольность, вызванная присутствием соединений железа, алюминия, кремния, щелочных и щелочноземельных металлов. Некоторые из этих соединений малорастворимы, а их состав и содержание могут негативно влиять на процессы очистки при использовании активных углей. В связи с этим проводятся исследования новых источников сырья, включая полимерные материалы, а также разрабатываются инновационные методы производства активных углей с возможностью контроля их содержания и состава. [45].

### 1.2.2. Углеродные молекулярные сита

Еще одним типом углеродных адсорбентов, используемых в промышленности, являются углеродные молекулярные сита (УМС). Высокая степень однородности в ультрамикропористой структуре отличает их от активированных углей. Пористая структура УМС очень близка к цеолитам. В таких ультрамикропористых материалах диффузия адсорбированных молекул определяется не только скоростью их передвижения внутри отдельных микропор, но и скоростью их переноса между микропорами. При этом каждая микропора является самостоятельным адсорбционным центром, значительно повышающим степень адсорбции.

Разделение газов происходит за счет различия скоростей диффузии, которое определяется соотношением размера молекул и размера входных окон микропор [46].

УМС могут быть получены различными способами:

1. Селективное удаление части компонентов при карбонизации полимеров. Путем контроля параметров процесса можно получить пористую структуру с желаемыми размерами пор.

2. Регулируемое спекание пористых углеродных материалов при температурах, больших 800 °С. При таком спекании происходит формирование пор нужного размера.

3. Регулируемое введение углеродных компонентов в пористые матрицы, например, пиролитического углерода из газовой фазы, полимеров и смол из жидкой фазы, а затем их карбонизация и активация.

4. Прямой синтез ультрамикропористых углеродных материалов, таких как фуллерены с цеолитоподобной структурой. Также возможен направленный синтез предшественников УМС, которые затем подвергаются определенным термическим или химическим процессам для получения желаемой структуры, он уже реализуется в настоящее время [45].

### 1.2.3. Углеродные волокна и ткани

Углеродные волокна получают из синтетических и природных волокон на основе целлюлозы, сополимеров акрилонитрила, нефтяных и каменноугольных пеков и т.д. Основная область применения углеродных волокон – это получение композитных материалов, прежде всего углепластиков, способных выдерживать в инертных или восстановительных средах температуры до 3000 °С [47].

Путем активации углеродных волокон можно получить материалы с большой удельной поверхностью, что делает их отличными сорбентами. Нанесение катализаторов на эти волокна позволяет создавать каталитические системы с разветвленной поверхностью.

Углеродные волокна устойчивы к агрессивным химическим средам, однако окисляются при нагревании в присутствии кислорода. Их предельная температура эксплуатации в воздушной среде составляет 300–350 °С. Нанесение на углеродное волокно тонкого слоя карбидов, в частности SiC, или нитрида бора позволяет в значительной мере устранить этот недостаток [48].

Из-за их высокой химической стойкости, углеродные волокна широко используются в различных областях. Они эффективно применяются для фильтрации агрессивных сред, очистки газов и производства защитных костюмов. Активированные углеродные волокна, такие как аквален и актилен-Б, обладают большим потенциалом как сорбционные материалы для очистки воды, а также эффективно применяются в качестве носителей для катализаторов. Это делает их востребованными и важными компонентами в различных отраслях промышленности и науки [45].

## 1.2.4. Изучение свойств поверхности углеродных материалов

Изучение свойств поверхности углеродных материалов осуществляется с помощью стандартных методик, которые позволяют оценить их структуру. При оценке структуры поверхности учитывается содержание карбонильных и кислотных групп, восстанавливающая способность материала, рН водной вытяжки и показатели удельной поверхности. Наличие этих данных позволяет более полно изучить характеристики поверхности углеродных материалов и определить их потенциал для различных применений.

В работах [49, 50] рассмотрены условия образования различных функциональных групп на поверхности активированного угля в процессе окисления и термической обработки. Показана связь поверхностных центров с режимом и длительностью термообработки. С наличием на поверхности углеродных материалов кислородных функциональных групп, как правило, кислотного характера, связывают не только каталитические, но адсорбционные и окислительные свойства, тип функциональных групп и их кислотная сила зависят от вида окислителя и условий протекания процесса окисления. В качестве окислителей чаще всего используется азотная кислота, пероксид водорода, а также перманганаты и бихроматы.

В работе [50] экспериментально показано, что окисление активного угля концентрированной азотной кислотой увеличивает число поверхностных центров, приводящих после термической обработки в диапазоне температур 400–800 °С, к образованию угля, обладающего основными свойствами. Показана обнаруженная количественная корреляция между основностью поверхности окисленного угля и присутствием на ней пироноподобных структур.

В работе [51] изучена возможность селективного удаления карбонильных соединений при адсорбционной очистке загрязненных вод. Рассмотрены характеристики сорбентов, оказывающие наибольшее влияние на избирательность адсорбционного процесса при очистке сточных вод от

карбонильных соединений. Показана возможность модификации углеродных материалов для придания им необходимых свойств.

Показано, что на адсорбцию карбонильных соединений существенное влияние оказывают кислотные и карбонильные группы на поверхности углеродного сорбента.

Установлено, что рост содержания кетонных групп на поверхности углеродного материала ведет к увеличению адсорбции на ней альдегидов.

Подтверждено, что увеличению селективности при адсорбционном извлечении кетонов на углеродном сорбенте способствует возрастание числа карбоксильных групп на поверхности.

В работе [52] изучена взаимосвязь между физико-химическими свойствами, адсорбционной и усиливающей активностью различных углеродных материалов и влияния на эти свойства модификации поверхности наполнителей. Исследованы особенности структуры и свойств резин, содержащих углеродные наполнители, с целью определения областей применения отдельных видов углеродных материалов. Разработаны научные основы применения ультрадисперсных углеродных наполнителей при синтезе эластомерных композиций. Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств и адсорбционной активности ультрадисперсных углеродных наполнителей различной природы. Установлено, что кристаллическая структура наполнителей оказывает существенное влияние на их усиливающую активность, которая выше у технического алмазного углерода и зависит от физико-химических свойств наполнителя.

Выявлены закономерности изменения структуры и свойств модельных дисперсий и резин в присутствии комбинированных наполнителей на основе технического углерода с углеродными материалами иной природы. Показана возможность направленного регулирования технологических и технических свойств резин за счет изменения концентрации и соотношения этих наполнителей.

В работе [36] проведено обоснование механизма формирования пористой структуры твердого остатка пиролиза автошин из совокупности пор технического

углерода и межчастичных пор, образующихся при карбонизации первичных структур технического углерода.

Установлено, что структура твердого остатка пиролиза состоит из кристаллитов углерода и небольших количеств оксида цинка, сульфида цинка, каолина, слюды и карбоната кальция. Показано, что по составу, структуре и физико-химическим свойствам твердый остаток пиролиза является аналогом древесного активного угля марки БАУ-А.

Показана возможность модификации структуры, физико-химических и адсорбционных свойств твердого остатка пиролиза автошин и изменения параметров его пористой структуры радиационно-химическим методом в потоке быстрых электронов с энергией порядка десятков Мрад.

Получены изотермы адсорбции на твердом остатке пиролиза паров токсичных органических веществ (предельных углеводородов, спиртов, ароматических соединений). По полученным изотермам адсорбции паров определены адсорбционная емкость, параметры пористой структуры и удельная поверхность исходного и модифицированных образцов твердого остатка пиролиза. Выявлено, что радиационно-химическая модификация твердого остатка пиролиза увеличивает его адсорбционную способность по полярным соединениям (предельным спиртам) вследствие увеличения активных адсорбционных центров на поверхности твердого остатка пиролиза.

Получены изотермы адсорбции на твердом остатке пиролиза низкомолекулярных предельных алифатических кислот из модельных сточных вод. Предложен механизм адсорбции низкомолекулярных алифатических кислот в виде водородно-связанных циклов, геометрические параметры и энергия напряжения на одну молекулу в которых рассчитаны квантово-химическим методом.

Показана применимость твердого остатка пиролиза для сорбции разлитой на поверхности воды нефти и нефтепродуктов. Сделано предположение, что основной вклад в сорбцию нефти и высоковязких нефтепродуктов вносят межчастичные поры в твердом остатке пиролиза автошин. Установлена



зависимость нефтеемкости образцов твердого остатка пиролиза от соотношения размеров его гранул и толщины нефтяной пленки.

В работе [53] твердый углеродсодержащий остаток пиролиза шин был испытан на сорбционные свойства различными методами, приведена величина удельной поверхности ( $32 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по методу БЭТ.

Сорбционная емкость по метиленовому голубому составила  $130 \text{ мг/г}$ . Сорбционная емкость по йоду (30%) равна сорбционной активности активного древесного дробленого угля для очистки парового конденсата от масла и других примесей (ДАК). Величина сорбционной емкости по фенолу ( $244 \text{ мг/г}$ ) сопоставима с величиной для адсорбции фенола из водных растворов на тонкодисперсном порошке, получаемом путем размола активных гранулированных углей (угле КАД).

Вид изотерм адсорбции говорит о наличии в сорбенте микро- и макропор, сильном межмолекулярном взаимодействии в веществе сорбата.

Полученные результаты доказывают применимость твердого углеродного остатка пиролиза автошин в качестве адсорбента, твердого продукта пиролиза соизмеримость его сорбционной активности с активностью известных марок активных углей, возможность сравнения его по физическим показателям с антрацитом.

В работе [54] описана разработка основных принципов модификации поверхности технического углерода растительными полифенолами и их азотсодержащими производными, позволяющих получать наполнители полифункционального действия. Установлено, что модификация поверхности технического углерода приводит к улучшению его диспергирования в эластомерной матрице, увеличению межфазного взаимодействия на границе раздела полимер-наполнитель, снижению адсорбции низкомолекулярных химически активных компонентов, повышению адгезии резин к текстильному корду и динамической выносливости резинокордных систем.

Показана возможность технического синтеза продуктов взаимодействия растительных полифенолов с азотсодержащими соединениями с использованием

технологического оборудования применяемого для гранулирования технического углерода. Изучен механизм взаимодействия модификаторов с поверхностью технического углерода. Сформулированы основные требования к физико-химическим показателям модифицированного наполнителя.

Определены основные направления в создании экономичных шинных резин с улучшенным комплексом технических свойств.

### **1.3. Применение продуктов переработки углеродсодержащих материалов**

В статье [55] описана технология переработки изношенных шин в метанол, которая заключается в деструкции резины и переработке продуктов разложения с применением пиролиза при температуре 1000 °С. Используемая установка рассчитана на переработку шин легковых автомобилей диаметром 0,50 м.

Продукты переработки – метанол, пылевидная сажа для резинотехнического производства.

Преимуществом данной технологии является широкая востребованность на рынке получаемых в результате переработки продуктов. Недостатком – отсутствие опыта эксплуатации в России.

Технология переработки в метанол используется фирмой «Файестоун Тайез» (Firestone Tyres), США. Первая установка имеет производительность по метанолу 300 т/сутки.

В статье [56] представлен процесс переработки резиносодержащих отходов нанодеструкцией в соответствии с моделью «Деструкция вещества отходов на наноразмерные частицы и формирование из них вещества товарного продукта» [57].

В соответствии с этой моделью товарные продукты могут быть представлены следующими фракциями:

- металлической (от металлолома до наноструктурированных металлических структур);
- энергетической (от тепловой до электрической энергии);
- углеродной (от адсорбентов до углеродных наноструктурированных материалов);
- углеводородной (от энергоносителей до химических продуктов).

Описаны механизмы образования каждой фракции.

В патенте [56] представлена установка для переработки резиносодержащих отходов нанодеструкцией.

В литературе [58] описано применение активных порошков шинной резины при изготовлении сорбентов.

Проблеме сбора пролитых нефтепродуктов с поверхности почвы и воды уделяется огромное внимание практически во всех странах и регионах. В качестве сорбентов нефтепродуктов используют, в частности, различного рода порошки и мелкую крошку, получаемые путем измельчения резиновых отходов. Однако особое место среди таких сорбентов занимают активные порошковые материалы, изготовленные методом высокотемпературного сдвигового измельчения отходов шинной резины. Разработанные сорбенты, включая порошковые композиционные материалы и блочные пористые материалы в форме листов, шариков или других объемных элементов, обладают высокой водостойкостью. Одна из особенностей этих сорбентов – их способность быстро насыщаться нефтью. В спокойной воде равновесное насыщение сорбента достигается в течение 3–30 минут при температуре в интервале 8–25 °С. При турбулентном движении поверхностных слоев воды скорость сорбции увеличивается. Также разработаны порошковые сорбенты, которые эффективны при вибросорбционной очистке почвы от нефтяных загрязнений. Использованный сорбент может быть утилизирован при изготовлении регенерата, в качестве топлива и в качестве добавок в асфальтобетон [60, 61].

В работе [53] проведена оценка перспективы применения твердого продукта пиролиза в качестве сорбента для очистки сточных вод. Установлено, что сорбционная активность твердого продукта пиролиза соизмерима с активностью известных марок активных углей, по физическим показателям его можно сравнить с антрацитом.

В статье [62] описано получение однородного вяжущего асфальтобетонных дорожных покрытий совместным термолизом с мазутом резиновой крошки, регенерата автошин, или крупных кусков (чипсов) автопокрышек без отделения металлокорда. Определены оптимальные условия проведения процесса. Установлено, что такие вяжущие можно использовать как отдельно, так и в качестве компонента для производства высококачественного дорожного покрытия. Образующиеся в результате термолиза мазута светлые нефтепродукты после гидрооблагораживания можно использовать в качестве компонентов моторных топлив.

В статье [63] исследованы процессы переработки отходов РТИ в смеси со сланцами с целью получения резинобитумного связующего для дорожных покрытий.

В литературе [64] представлено исследование процессов утилизации отработанных автомобильных покрышек в смеси с углем в синтетическое жидкое топливо. Доказана перспективность процесса совместной гидрогенизации углей в смеси с резиной отработанных автошин. Исследованы температура проведения процесса, соотношения уголь – резина, выход и состав жидких фракций, подобран подходящий катализатор.

В работе [34] представлены результаты поиска способов получения товарных продуктов из жидких продуктов деструкции резинотехнических изделий, соответствующих требованиям ГОСТ и ТУ для бензина, дизельного топлива и мазута.

Установлено, что путем разделения на фракции жидких продуктов деструкции резинотехнических изделий, в качестве готового продукта могут быть

получены: печное топливо и топочный мазут марок М40 и М100 с выходом 72 % масс. и 57 % масс., соответственно.

Проведено гидрообессеривание жидких углеводородов, полученных при термической деструкции материалов резинотехнических изделий и отработанных минеральных моторных масел при температуре 320–340°C, при давлении водорода 35–40 атм, в избытке водорода (80 м<sup>3</sup> на 1 кг сырья). В качестве катализатора использовали промышленный катализатор ТК-554 фирмы «Haldor Topsoe» состава, % масс.: CoO – 20–28, MoO<sub>3</sub> – 14–22, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50–66.

Установлено, что гидрообессеривание фракции жидких продуктов деструкции резинотехнических изделий с температурой начала кипения – 180 °С, позволяет снизить содержание серы до 0,04%масс. и йодное число до 45, при содержании ароматических углеводородов 67 %масс. из которых более 95 % представляют собой неконденсированные ароматические замещенные углеводороды. Полученный продукт соответствует основному показателю ГОСТ 32513–2013 на бензин, но в связи с высоким содержанием ароматических соединений, позволяет использовать его только в качестве компонента бензина при смешении.

Продукты гидрообессеривания фракции 180–320 °С не удовлетворяют показателям ГОСТ 305–2013 на дизельное топливо, так как имеют высокое йодное число и содержание ароматических соединений.

Продукты гидрообессеривания фракции  $T_{\text{кип.}} > 320$  °С полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 10585–2013 на мазут марок М100 и М40.

Установлено, что самым простым методом переработки жидких продуктов разложения резинотехнических изделий является метод, который включает в себя разделение полученных жидких продуктов разложения резинотехнических изделий на фракцию, выкипающую до 180–200°C, с последующим гидрообессериванием ее до компонентов бензина, и кубовый остаток, представляющий собой печное топливо и/или топочный мазут.

В работе экспериментально установлено, что использование твердого остатка деструкции РТИ в качестве добавки (15%) к гудрону в процессе

окисления гудрона с получением битумов различных марок приводит к увеличению удельной производительности процесса окисления в 1,3 раз.

В источниках [65, 66] представлены результаты исследования влияния хлоридов металлов подгруппы железа на конверсию полимерного корда изношенных шин в жидкие и газообразные продукты и определены оптимальные параметры проведения процесса. Применение хлорида кобальта в качестве катализатора ускоряет образование углеводородов  $C_1-C_3$  примерно в 5 раз, а также приводит к увеличению общего объема образованных углеводородов в два раза по сравнению с некаталитическим процессом. Исследование показало, что основными компонентами полученной газовой смеси являются водород, низшие углеводороды  $C_1-C_3$  и оксиды углерода (монооксид и диоксид). Наблюдали повышение теплоты сгорания получаемого газа в два раза при добавлении хлорида кобальта (2 % масс.). Исследование методом ИК-спектроскопии показало, что жидкие продукты пиролиза полимерного корда представлены продуктами деструкции полиэфиров и резин, причем основную часть представляют ароматические алкил- и ацетилпроизводные, а также алканы, алкены, полиены, фенолы, спирты, карбоновые кислоты, кетоны и эфиры. Анализ жидкой фракции показал, что применение хлорида кобальта не влияет на изменение основных функциональных групп в составе жидких продуктов по сравнению с некаталитическим процессом, что согласуется с литературными данными по пиролизу полимерных отходов. Влияние катализатора сказывается на увеличении массы жидких продуктов. Так при использовании хлорида кобальта (2 % масс.,  $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ ) масса жидкой фракции продуктов пиролиза увеличивается на 15 %.

Экспериментальные данные, полученные при анализе твердых остатков пиролиза полимерного корда по методу БЭТ показали, что использование хлорида кобальта (2 % масс.) при  $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$  способствует увеличению удельной площади поверхности твердого остатка с  $27\text{ м}^2/\text{г}$  до  $31\text{ м}^2/\text{г}$ . Дальнейшее увеличение температуры процесса и концентрации хлорида кобальта приводило к снижению значения площади удельной поверхности. Данный эффект, возможно,

связан с закоксовыванием пор, о чем свидетельствует увеличение выхода водорода в составе газообразных продуктов

В работах [67, 68] описаны испытания пиролизного масла в качестве топлива для дизельного двигателя.

Твердый остаток может быть использован в качестве исходного материала при получении активированного угля, пироуглерода, а также в качестве топлива в специальных топочных устройствах. Более того, в настоящее время во всем мире остро стоит проблема поиска новых эффективных заменителей дорогостоящих металлургических коксов и полученный в результате пиролиза технический углерод, при условии надлежащей обработки, может послужить сырьем для получения углеродных восстановителей. Загрязненность остатка пиролиза серой представляет серьезное препятствие для этого решения, поскольку содержание серы в металлургических коксах является неприемлемым.

## Глава 2. МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является твердый углеродсодержащий остаток пиролиза, полученный в производственных условиях (при температуре 450–500 °С) на предприятии ООО «Кузнецкэкология+» г.Калтан Кемеровской области, осуществляющем переработку отходов РТИ.

### 2.1. Методика определения гранулометрического состава углеродсодержащего остатка пиролиза

Для определения гранулометрического состава углеродсодержащего остатка пиролиза использовали методику, описанную в ГОСТ 2093-82 «Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава» [69].

Метод заключается в рассеве топлива на ситах и определении выходов классов крупности.

Деление и сокращение проб топлива производили порционным методом.

Рассев углеродсодержащего остатка с размером кусков 3 мм и более или 1 мм и более проводили с помощью стационарного механического встряхивателя и вручную. Ручной рассев применяли также для контроля просеивания механизированным способом.

Рассев углеродсодержащего остатка крупностью 3 мм и менее или 1 мм и менее проводили на механическом встряхивателе сухим способом.

Полученные при рассеве классы крупности отдельно взвешивали.

Выход классов крупности ( $\gamma$ , % масс.) вычисляли по формуле

$$\gamma = \frac{m_i \cdot 100}{\sum_1^n m_i},$$



где  $m_i$  – масса углеродсодержащего остатка данного класса крупности, кг;

$\sum_1^n m_i$  – общая сумма масс классов крупности, кг.

## 2.2. Методика проведения технического анализа углеродсодержащего остатка пиролиза

Для проведения технического анализа твердого углеродсодержащего остатка пиролиза использовали методики, описанные в ГОСТ Р 53357-2013 (ИСО 17246:2010) «Топливо твердое минеральное. Технический анализ» (Издание с Поправкой) [70].

Проводили анализ, определяя влагу, зольность и выход летучих веществ. Содержание нелетучего углерода рассчитывали по разности.

Показатели технического анализа определяли стандартными методами, приведенными в таблице 2.1.

**Таблица 2.1** – Стандартные методы определения показателей технического анализа

Показатели технического анализа	Метод определения
Общая влага (если требуется представить результаты "на рабочее состояние")	ГОСТ Р 52911-2020
Аналитическая влага	ГОСТ 33503-2015
Зольность	ГОСТ Р 55661 -2013
Выход летучих веществ	ГОСТ Р 55660-2013

### 2.2.1. Определение влаги

Определение влаги [71, 72] в аналитической пробе необходимо для пересчета аналитических показателей на сухое и другие состояния

углеродсодержащего остатка, а также для внесения поправок в результаты определения таких показателей, как выход летучих веществ и содержание водорода.

Метод состоит в сушке аналитической пробы топлива в сушильном шкафу при температуре 105 °С – 110 °С до достижения постоянной массы. Это позволяет определить массовую долю влаги в исследуемой пробе путем измерения потери массы углеродсодержащего остатка, вызванной испарением влаги.

Массовую долю аналитической влаги  $W^a$  (% масс.) рассчитывали по формуле

$$W^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

где  $m_2$  – масса бюкса с крышкой и пробой до сушки, г;

$m_3$  – масса бюкса с крышкой и пробой после сушки, г;

$m_1$  – масса пустого бюкса с крышкой, г.

### 2.2.2. Определение зольности

Сущность метода определения зольности [73] с ускоренным озолением заключается в сжигании навески углеродсодержащего остатка (озолении) при свободном доступе воздуха и прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре (815±10) °С. Зольность пробы рассчитывали, исходя из массы образовавшейся золы. Максимальный размер частиц аналитической пробы для определения зольности 212 мкм.

Зольность аналитической пробы  $A^a$  (% масс.), вычисляли по формуле

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля (лодочки или лотка), г;

$m_2$  – масса тигля (лодочки или лотка) с навеской исследуемого образца, г;

$m_3$  – масса тигля (лодочки или лотка) с золой, г.

Результат анализа, представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Данным методом получены результаты, которые выражены на аналитическое состояние исследуемого образца. Для пересчета результатов на другие состояния использовали ГОСТ 27313 [76].

Зольности аналитической пробы была пересчитана на сухую  $A^d$  и рабочую массу  $A^r$  (% масс.) по формулам

$$A^d = A_{\text{ср}}^a \frac{100}{100 - W^a}$$

$$A^r = A_{\text{ср}}^a \frac{100 - W^t}{100 - W^a}$$

где  $W^a$  и  $W^t$  – содержание в испытуемой пробе соответственно аналитической и общей влаги, % масс.

### 2.2.3. Определение выхода летучих веществ

Сущность метода определения выхода летучих веществ заключается в нагревании навески испытуемого углеродсодержащего остатка без доступа воздуха при температуре  $900 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 7 минут и определении выхода летучих по разности общей потери массы пробы и потери за счёт испарения влаги [75].

Выход летучих веществ из аналитической пробы испытуемого твердого углеродсодержащего остатка  $V^a$  (% масс.) вычисляли по формуле

$$V^a = \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a,$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;

$m_2$  – масса тигля с крышкой и навеской пробы до испытания, г;

$m_3$  – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г;

$W^a$  – массовая доля влаги в аналитической пробе, % масс., определяемая по ГОСТ 33503-2015.

Результаты испытания представляют собой среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний.

Пересчет результатов испытания на другие состояния углеродсодержащего остатка, отличные от воздушно-сухого, произведены по ГОСТ 27313.

Выход летучих веществ в пересчёте на горючую массу  $V^{daf}$  (% масс.) вычисляли по формуле:

$$V^{daf} = V^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}$$

где  $W^a$ ,  $A^a$  – соответственно влажность и зольность аналитической пробы исследуемого углеродсодержащего остатка.

### 2.3. Методика проведения элементного анализа

Для проведения элементного анализа твердого углеродсодержащего остатка пиролиза использовали методику, описанную в ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013) [76].

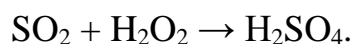
Определение углерода, водорода производили по ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–96) [77], содержание кислорода определяли по ГОСТ 2408.3–95 [78] как разность между 100 % и суммой содержания остальных элементов.

Метод основан на сжигании навески испытуемого образца в потоке кислорода, окислении продуктов неполного сгорания раскаленным оксидом меди и гравиметрическом определении образующихся при этом оксида углерода (IV) и воды.

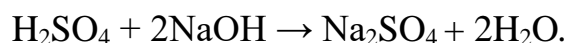
## 2.4. Методика определения содержания общей серы ускоренным методом

Ускоренный метод определения общей серы [79] заключается в сжигании навески твердого остатка пиролиза в струе воздуха в трубчатой печи при  $900 \pm 50$  °С.

При сжигании навески твердого остатка пиролиза сернистые соединения окисляются с образованием диоксида серы, который на выходе из печи улавливается водой и окисляется пероксидом водорода до серной кислоты:



По количеству раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование образовавшейся серной кислоты, вычисляли содержание серы в твердом остатке пиролиза:



Массовую долю общей серы в аналитической пробе  $S_{\text{общ}}^a$  (% масс.) вычисляли по формуле

$$S_{\text{общ}}^a = \frac{T \cdot (V - V_1)}{m} \cdot 100,$$

где  $T$  – титр раствора гидроксида натрия, г/см<sup>3</sup>;

$V$  и  $V_1$  – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование соответственно в целевом и холостом опыте, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески, г.

Содержание общей серы в пересчете на сухую массу  $S_{\text{общ}}^d$  (% масс.) вычисляют по формуле

$$S_{\text{общ}}^d = S_{\text{общ}}^a \cdot \frac{100}{100 - W^a},$$

где  $W^a$  – содержание в испытуемой пробе аналитической влаги, % масс..

## **2.5. Методика определения содержания функциональных кислородных групп**

Метод кислотно-основного титрования для количественного определения кислородсодержащих функциональных групп был предложен Бозмом [80, 81]. Он основан на различной кислотности карбоксильных, лактонных и фенольных групп, в связи с чем, они могут быть нейтрализованы основаниями разной силы. С помощью величин соответствующих констант равновесий показано, что количество карбоксильных, лактонных и фенольных групп можно определить адсорбционной нейтрализацией растворами  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  соответственно [82, 83].

### **2.5.1. Определение суммарного содержания фенольных и карбоксильных групп**

Для определения суммарного содержания фенольных и карбоксильных групп использовали методику, описанную в ГОСТ Р 59012-2020 [84].

Содержание суммарных кислых групп в углеродсодержащем остатке пиролиза автошин вычисляли, исходя из количества гидроксида калия, пошедшего на их нейтрализацию, которое, в свою очередь, определили как разность между первоначально добавленным количеством гидроксида калия и

количеством гидроксида калия, не израсходованного на нейтрализацию суммарных кислых групп.

$$C_{\text{мэ}}(\text{OH} + \text{COOH}) = \frac{(V - V_1) \cdot V_3 \cdot C_{\text{мэ}}(\text{HCl})}{V_2 \cdot m}$$

где  $V$  – объем соляной кислоты, пошедший на титрование контрольного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем соляной кислоты, пошедший на титрование раствора с углеродсодержащим остатком, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем аликвотной части, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем 0,1 М раствора гидроксиламина солянокислого, добавленного к испытуемой навеске, см<sup>3</sup>;

$C_{\text{мэ}}(\text{HCl})$  – молярная концентрация эквивалента раствора соляной кислоты, моль-экв/дм<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески углеродсодержащего остатка, г.

### 2.5.2. Определение содержания карбоксильных групп

Методика определения содержания карбоксильных групп аналогична определению содержания кислых групп.

К навеске исследуемого образца 0,5 г приливают 50 см<sup>3</sup> раствора NaHCO<sub>3</sub> с молярной концентрацией эквивалента 0,1 М и оставляют на сутки. Раствор отфильтровывают. Аликвотную часть фильтрата титруют 0,1 М раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого до перехода желтой окраски в малиновую.

Содержание фенольных гидроксидов рассчитывают по разности суммарного содержания кислых и карбоксильных групп [85].

### 2.5.3. Определение содержания карбонильных групп

Содержание карбонильных групп определяли по методике [85]: к навеске исследуемого углеродсодержащего остатка пиролиза 0,5 г приливают 50 см<sup>3</sup> раствора гидроксиламина солянокислого с молярной концентрацией эквивалента 0,1 М, перемешивают и оставляют на сутки. Раствор отфильтровывают. Из фильтрата отбирают аликвотную часть и титруют 0,1М раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления устойчивого малинового окрашивания раствора. Расчет количества карбонильных групп ведут по формуле

$$C_{\text{мэ}}(C=O) = \frac{(V - V_1) \cdot V_3 \cdot C_{\text{мэ}}(\text{NaOH})}{V_2 \cdot m}$$

где  $V$  – объем NaOH, пошедший на титрование контрольного раствора, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем NaOH, пошедший на титрование раствора с углеродсодержащим остатком, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем аликвотной части, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – объем 0,1 М раствора гидроксиламина солянокислого, добавленного к испытуемой навеске, см<sup>3</sup>;

$C_{\text{мэ}}(\text{NaOH})$  – молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия, моль-экв/дм<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески углеродсодержащего остатка, г.

### 2.6. Методика проведения исследования методом инфракрасной спектроскопии

Анализ методом инфракрасной спектроскопии проводили на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в диапазоне 4000–650 см<sup>-1</sup>.



Управление прибором, измерения и анализ данных осуществлялись с помощью программного обеспечения Agilent MicroLab Expert.

Расшифровка спектров проводилась с применением источников [86, 87].

## 2.7. Методика проведения термического анализа

Термический анализ (ТА) – метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры.

ТА имеет основное значение как метод качественного и количественного фазового анализа, определяющий температурные интервалы, в которых в которых превращения протекают наиболее интенсивно. Наличие и тепловой характер процессов регистрируется по отклонениям скорости нагревания (охлаждения) вещества от заданной программы [88, 89].

Дериватография – это метод сложного термического анализа химических реакций и физических превращений, совмещающих в себе два классических метода:

1) дифференциально-термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении;

2) термогравиметрия (ТГ) основана на регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры, и, как следствие, дифференциальная термогравиметрия (ДТГ), основанная на регистрации кривой скорости изменения массы образца.

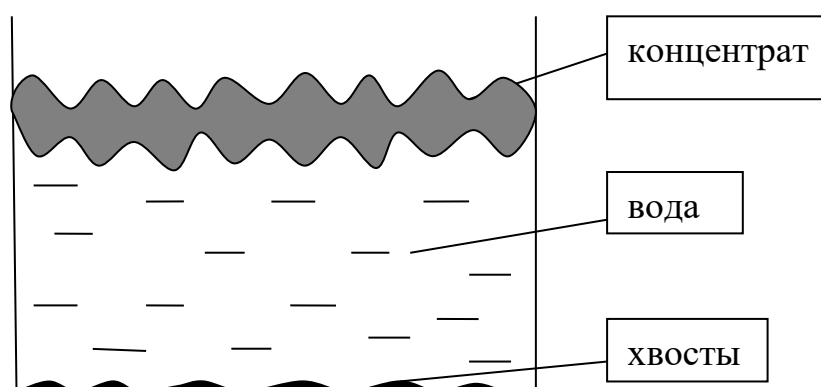
Анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449F3 в атмосфере азота по ГОСТ Р 56721–2015 (ИСО 11358–1:2014). Съёмка произведена при записи температурного интервала 26–1000 °С, скорость нагрева 10 град/мин, использовали платиновые тигли.

## 2.8. Облагораживание твердого углеродсодержащего остатка пиролиза различными методами

### 2.8.1. Облагораживание углеродсодержащего остатка методом тяжелосредного обогащения

Мокрое обогащение в тяжелых жидкостях и суспензиях предназначено для разделения полезных компонентов (концентратов) и отходов (хвостов) на основе различий в их плотности и плотности среды, используемой для разделения. Отличительной чертой гравитационных процессов обогащения является высокая эффективность и производительность обогатительных установок. Преимущества такого обогащения включают простоту производства, относительно низкие затраты и возможность эффективно разделять минеральные смеси [90].

На лабораторно установке, принцип действия которой показан на рисунке 2.1, проводили облагораживание твердого углеродсодержащего остатка пиролиза методом тяжелосредного обогащения. В результате процесса обогащения, благодаря различию в плотности органической и минеральной составляющих углеродсодержащего остатка пиролиза, происходит их разделение.



**Рисунок 2.1** – Принцип действия установки для облагораживания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза методом тяжелосредного обогащения

Исследования по обогащению твердого углеродсодержащего остатка пиролиза методом тяжелосреднего обогащения проводились с различными классами крупности:  $>0,315$ ;  $0,315\div 0,8$ ;  $1,0\div >1,2$ . Максимально эффективное извлечение органической составляющей наблюдали с фракцией  $0,315\div 0,8$ . Эта фракция была выбрана для проведения эксперимента с водой ( $\rho=1000$  кг/м<sup>3</sup>) в качестве тяжелой среды.

### **2.8.2. Облагораживание углеродсодержащего остатка методом магнитной сепарации**

Магнитная сепарация – это процесс разделения компонентов на основе их магнитных свойств. Он применяется в условиях неоднородного магнитного поля, созданного с помощью постоянных или переменных магнитных полей.

Магнитная сепарация широко используется в различных отраслях, включая горнодобывающую промышленность, металлургию и переработку отходов. Метод может быть применен для извлечения полезных ископаемых, таких как железная руда, для удаления металлических включений из материалов (каолиновые глины, формовочные пески и др.) и отходов, доводочных операций после гравитационного обогащения.

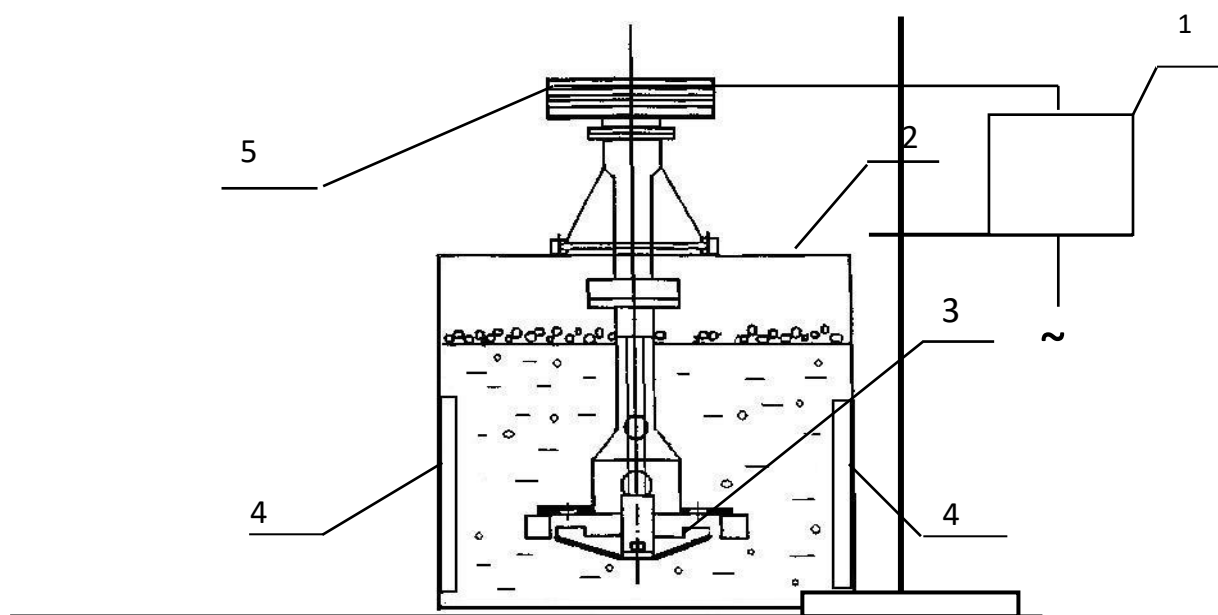
При движении разделяемого продукта через магнитное поле сепаратора под воздействием магнитного поля частицы с различными магнитными свойствами движутся по отличным друг для друга траекториям, что позволяет магнитные и немагнитные частицы выделять в свои продукты [91].

### **2.8.3. Обогащение методом углеродсодержащего остатка масляной агломерации**

Метод масляной агломерации основан на селективном образовании углемаляных агрегатов при перемешивании пульпы с углеводородным связующим. Под действием турбулизации пульпы (смеси воды, твердого остатка пиролиза и реагента), образовавшиеся агрегаты становятся плотнее и преобразуются в прочные гранулы сферической формы. В процессе образования агрегатов могут быть использованы два различных механизма, в зависимости от концентрации связующего. Первый механизм включает слипание омасленных частиц твердого углеродсодержащего остатка пиролиза через тонкую пленку связующего. Второй механизм основан на избирательном заполнении капелек масла гидрофобными частицами твердого углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ.

Метод масляной агломерации обладает рядом преимуществ, которые делают его эффективным при обогащении твердого углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ. Данный метод обладает высокой способностью разделения частиц размером менее 100 мкм, что является особенно важным для обогащения твердого остатка пиролиза отходов РТИ, позволяет эффективно обогащать твердый остаток с различным содержанием зольности. Реализация метода при высокой плотности пульпы до 600 г/дм<sup>3</sup> улучшает эффективность разделения и экономит энергию. Процесс масляной агломерации позволяет практически полностью (более 90%) извлечь органическую часть твердого остатка пиролиза и углеводородного связующего в концентрат, в результате снижается зольность конечного продукта и повышается его теплотворная способность.

Обогащение проводили на лабораторной установке (рисунок 2.2).



**Рисунок 2.2** –Принципиальная схема установки обогащения методом масляной агломерации: 1 – пульт управления; 2 – емкость; 3 – мешалка; 4 – преградители для разрушения воронки; 5 –двигатель.

На первом этапе в течение 1–2 минут при помощи лопастной мешалки, соединенной с двигателем, смешивали твердый остаток пиролиза отходов РТИ с технической или питьевой водой. Перемешивание более длительное время нецелесообразно. Образование «воронки» снижает интенсивность перемешивания, поэтому, чтобы предотвратить это, в ёмкость устанавливали специальные преградители. Жидкую фракцию пиролиза автошин добавляли в количестве 8,0–9,0 % к массе углеродного остатка и перемешивали еще в течение 5–8 минут. Перемешивание менее 5 минут не приводит к образованию масляных агломератов, так как углеводородный реагент не успевает полностью смочить поверхность частицы твердого остатка пиролиза, а увеличение времени перемешивания свыше 8 минут нецелесообразно, так как расходуется дополнительная энергия без значительного улучшения результата.

При образовании масляных агрегатов, которые после уплотнения преобразуются в гранулы сферической формы, твердый остаток пиролиза освобождается от минеральных примесей [92, 93].

#### **2.8.4. Облагораживание углеродсодержащего остатка пиролиза термической переработкой.**

Способ облагораживания твердого остатка пиролиза отходов РТИ [94] заключается в том, что твердый остаток пиролиза прокаливают при температуре 800–850 °С в отсутствие кислорода воздуха до полного прекращения процессов газовой выделенной.

Твердый углеродсодержащий остаток пиролиза с исходной зольностью 8,9–20,4% масс., сернистостью 2,5–5,0% масс. загружают в реторту на  $3/4$  объема и помещают в муфельную печь, нагревают до температуры 800–850 °С и прокаливают в отсутствие кислорода воздуха до полного прекращения процессов газовой выделенной, свидетельствующего об окончании протекания реакций ароматизации и полициклизации с отщеплением газообразных продуктов, которые интенсифицируются при температуре выше 550 °С. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как описанные химические процессы уже завершились.

После завершения процесса твердый углеродсодержащий остаток пиролиза отходов РТИ охлаждают и выгружают.

#### **2.9. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (РЭМ)**

Исследование выполняли на растровом микроскопе Zeiss LEO EVO50.

В растровом электронном микроскопе изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по

исследуемой поверхности подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах. Под воздействием электронов пучка происходит ряд процессов, характерных для данного материала и его структуры. К их числу относятся поглощение и рассеяние первичных электронов, испускание (эмиссия) вторичных электронов, появление оже-электронов, возникновение рентгеновского излучения, а также наличие электронов, отраженных назад и прошедших сквозь объект (в случае тонких объектов).

Регистрация электронов, выходящих из объекта, а также других видов излучения (рентгеновского, светового) дает информацию о различных свойствах микроучастков изучаемого объекта [95].

## 2.10. Рентгенофазовый анализ

Для проведения рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD 6000.

Рентгенофазовый анализ основан на получении данных о химическом составе пробы на основании порошковой рентгеновской дифракции.

Обладая трехмерной периодичностью, кристалл действует как дифракционная решетка, созданная плоскопараллельными массивами атомов, поэтому рассеянное излучение наблюдается лишь вдоль определенных направлений определяемых формулой Вульфа – Брэгга. Вторичные волны интерферируют, усиливая интенсивность излучения в одних направлениях и гася его в других. Дифракционная картина зависит от взаимного расположения и рассеивающей способности атомов, которая определяется электронной плотностью и пропорциональна атомному номеру элемента. Длина волны рентгеновского излучения сопоставима с межатомными расстояниями, поэтому, анализируя дифракционную картину, можно установить химический состав кристалла и координаты атомов в его элементарной ячейке [96].

## 2.11. Методики исследования адсорбционных свойств

### 2.11.1 Определение суммарного объема пор по воде

Для определения суммарного объема пор углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ по воде использовали методику, описанную в ГОСТ 17219-71 [97].

Метод основан на заполнении водой пор размером от 0,5 до  $10^4$  нм при кипячении навески угля в воде и удалении избытка воды с поверхности зерен путем отсасывания при определенных условиях.

Суммарный объем пор  $V_{\Sigma}$  ( $\text{см}^3$ ) вычисляют по формуле:

$$V_{\Sigma} = \frac{m_1 - m}{m \cdot \rho}$$

где  $m$  – масса сухого угля, г;  $m_1$  – масса влажного угля, г;  $\rho$  – плотность воды (для любой комнатной температуры до  $35^\circ\text{C}$  плотность воды принимают равной  $1 \text{ г/см}^3$ ),  $\text{г/см}^3$ .

### 2.11.2 Определение адсорбционной активности по йоду

Определение адсорбционной активности твердого углеродсодержащего остатка пиролиза по йоду проводили по методике, описанной в ГОСТ 6217-74 [98].

В методике используется окислительно-восстановительный метод титриметрического анализа (йодометрия), определение основано на титровании избытка реактива (неадсорбированное количество), оставшегося после контакта с препаратом.

Расчет адсорбционной активности твердого углеродсодержащего остатка пиролиза по йоду  $X$  (%) производили по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m},$$

где  $V_1$  – объем раствора тиосульфата натрия с концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ , израсходованный на титрование  $10 \text{ см}^3$  раствора йода в йодистом калии,  $\text{см}^3$ ;



$V_2$  – объем раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование 10 см<sup>3</sup> раствора йода в йодистом калии, после взаимодействия с углеродсодержащим остатком пиролиза, см<sup>3</sup>;

0,0127 – масса йода, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, г;

100 – объем раствора йода в йодистом калии, взятый для осветления углеродсодержащего остатком пиролиза автошин, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески углеродсодержащего остатка пиролиза автошин, г.

Результатом анализа является среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, между которыми абсолютное расхождение не превышает 3%.

### **2.11.3 Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому**

Для определения адсорбционной активности углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ по индикатору метиленовому голубому использовали методику, описанную в ГОСТ 4453-74 [99].

В данной методике используется спектрофотометрический метод, адсорбционную активность сорбента определяют по разнице значений оптических плотностей раствора реактива после контакта и до контакта с сорбентом в течение определенного времени.

Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения. Оптическую плотность приготовленных растворов сравнения измеряют на фотоэлектроколориметре при синем светофильтре с длиной волны ( $\lambda$ ) 400 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве контрольного раствора применяют дистиллированную воду. По полученным данным строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массовой концентрации растворов сравнения.

Навеску углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ помещают в коническую колбу, прибавляют 25 см<sup>3</sup> раствора индикатора, закрывают пробкой и взбалтывают на аппарате для встряхивания жидкости в сосудах. После взбалтывания суспензию переносят в пробирки для центрифугирования и центрифугируют в течение 15 мин, осторожно отбирают пипеткой 5 см<sup>3</sup>

осветленного раствора и определяют его оптическую плотность на том же фотоэлектроколориметре.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, определяют остаточную массовую концентрацию индикатора в осветленном растворе.

Адсорбционную активность по индикатору  $X$  (мг/г) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - KC_2) \cdot 0,025}{m},$$

где  $C_1$  – массовая концентрация исходного раствора индикатора, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_2$  – массовая концентрация раствора после контактирования с углеродсодержащим остатком пиролиза отходов РТИ, мг/дм<sup>3</sup>;

$K$  – коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа, после контактирования с углеродсодержащим остатком;

$m$  – масса навески углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ, г;

0,025 – объем раствора индикатора, взятого для осветления, дм<sup>3</sup>.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО УГЛЕРОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА АВТОШИН И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ УЛУЧШЕНИЯ

#### 3.1. Исследование качественных характеристик исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза

##### 3.1.1. Определение гранулометрического состава

В процессе пиролиза отходов РТИ образуется твердый углеродсодержащий остаток в виде кусков и частиц широкого фракционного состава.

Определен гранулометрический состав исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза (таблица 3.1).

**Таблица 3.1** – Фракционный анализ исходного углеродсодержащего остатка пиролиза

Класс крупности, мм	Выход классов, % масс.
>10,0	50,00
7,0-10,0	11,50
5,6-7,0	6,50
3,0-5,6	4,00
2,5-3,0	3,00
2,0-2,5	4,00
1,5-2,0	7,50
1,2-1,5	2,00
1,0-1,2	5,50
0,8-1,0	1,00
0,315-0,8	2,00
0,16-0,8	1,00
0,09-0,16	1,00
≤0,09	1,00
Итого	100

### 3.1.2. Результаты технического анализа исходного углеродсодержащего остатка пиролиза изношенных автошин

В результате технического анализа выяснено, что углеродсодержащий остаток имеет высокие значения зольности и выхода летучих веществ. Полученные данные представлены в таблице 3.2.

**Таблица 3.2** – Технический анализ исходного углеродсодержащего остатка пиролиза изношенных автошин

Объект испытания	Определяемый компонент	Содержание компонента, % масс.
Исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин	Влага аналитическая, $W^a$	0,65–1,35
	Зольность, $A^d$	8,90–20,40
	Выход летучих веществ, $V^{daf}$	7,50–16,55

Твердый углеродсодержащий остаток пиролиза имеет зольность до 20 % масс. из-за присадок в резине, весьма токсичен из-за нарушений технологического режима и отсутствия протекания реакций ароматизации и полициклизации с отщеплением газообразных продуктов, которые интенсифицируются при температуре выше 550 °С. Он не пригоден для использования ни как сорбент, ни как топливо, ни как сырье для электродной промышленности.

Таким образом, возникает необходимость облагораживания углеродсодержащего остатка с учетом его физико-химических свойств и закономерностей протекания процессов переработки.

## **3.2. Облагораживание углеродсодержащего остатка различными методами**

В процессе исследования проводились эксперименты по облагораживанию твердого углеродсодержащего остатка пиролиза различными методами, такими как магнитная сепарация, гравитационное (тяжелосредное) обогащение, масляная агломерация, термическая переработка.

### **3.2.1. Облагораживание углеродсодержащего остатка методом магнитной сепарации и вибросепарацией**

Методом магнитной сепарации выделены обладающие магнитными свойствами частицы металлокорда (до 5 % масс.) из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза, которые были замечены после измельчения кусков твердого остатка до крупности менее 1 мм.

При внешнем осмотре, визуальном, были замечены и остатки металлокорда, не обладающие магнитными свойствами, для выделения которых применен метод вибросепарации. Металлические включения легко отделились на вибросепараторе, так как имели большую массу по сравнению с органической частью. Выход немагнитного остатка металлокорда составил до 1% масс.

### 3.2.2. Тяжелосредное (гравитационное) обогащение

Результаты экспериментов по обогащению твердого углеродсодержащего остатка пиролиза методом тяжелосредного (гравитационного) обогащения для различных классов крупности ( $>0,315$ ;  $0,315\div 0,8$ ;  $1,0\div >1,2$ ) показали, что для максимального извлечения органической составляющей оптимальной является фракция  $0,315\div 0,8$ . В качестве тяжелой среды применяли воду ( $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ ).

Эксперимент показал, что в результате тяжелосредного обогащения у твердого углеродсодержащего остатка снижается показатель зольности ( $A^d$ ), выход концентрата составил более 80 % масс..

Результаты технического анализа полученного концентрата представлены в таблице 3.3.

**Таблица 3.3** – Технический анализ углеродсодержащего остатка, обогащенного методом тяжелосредного обогащения

Определяемый компонент	Содержание компонента, % масс.
Зольность, $A^d$	5,0–9,3
Выход летучих веществ, $V^{daf}$	12,0–15,5
Влага аналитическая, $W^a$	0,60–0,65

### 3.2.3. Обогащение методом масляной агломерации

Исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин с зольностью 11,40–11,66 % масс., сернистостью 1,2 % масс. измельчали до крупности частиц 0,1 мм, обогащали на лабораторной установке методом масляной агломерации. Исследование проводили со следующими реагентами: жидкая фракция пиролиза, поглотительное масло, газойль, добавленными в количестве 4,0–6,0% к массе воды, используемой для обогащения.

Результаты технического анализа полученного концентрата представлены в таблице 3.4.

**Таблица 3.4** – Технический анализ углеродсодержащего остатка, обогащенного методом масляной агломерации с различными реагентами

Название реагента	A <sup>d</sup> , % масс.	W <sup>a</sup> , % масс.	V <sup>daf</sup> , % масс.
Жидкие продукты пиролиза автошин	7,20–9,20	14,50–21,00	12,80–16,50
Поглотительное масло	10,00–14,00	12,50–22,00	12,50–13,00
Газойль	11,50–14,50	16,20–21,50	12,20–13,50

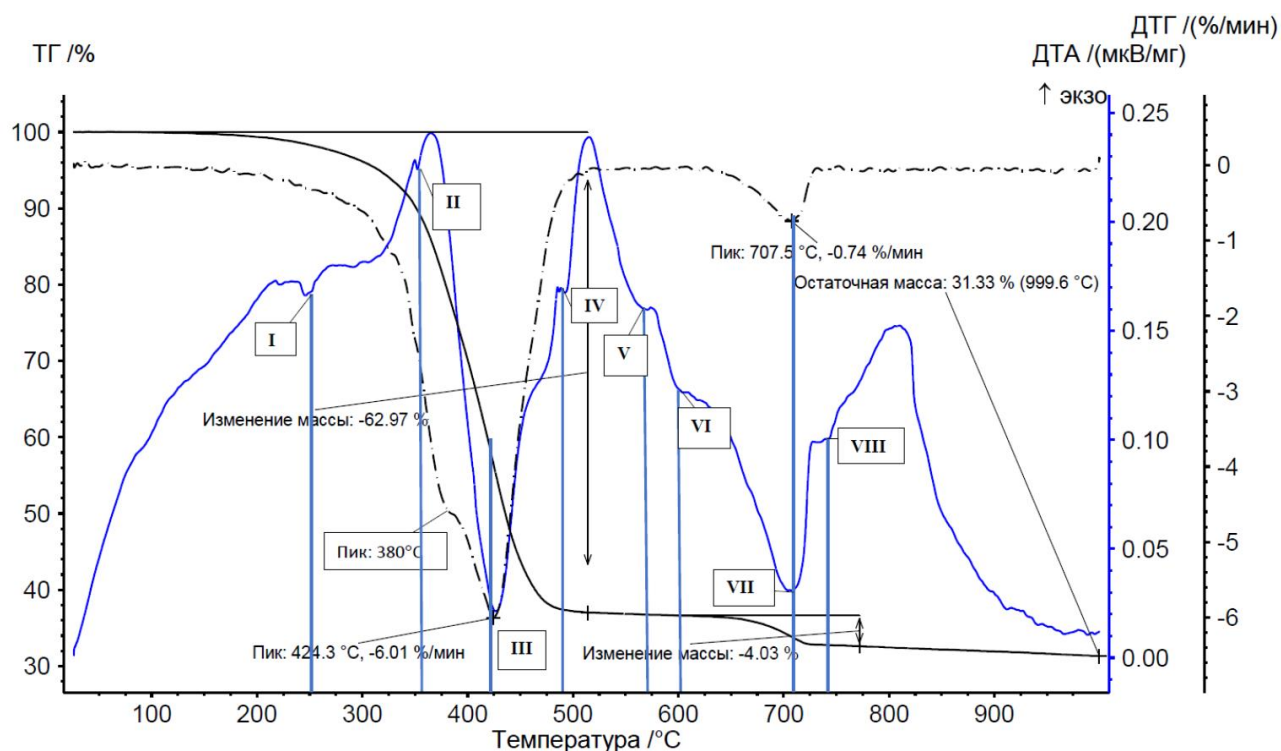
В ходе исследования установлено, что обогащенный с помощью жидких продуктов пиролиза автошин твердый углеродсодержащий остаток имеет наименьшую по сравнению с другими реагентами зольность, хороший выход концентрата (82–84 масс.%), но более высокий выход летучих веществ. Кроме того, концентрат омаслен, что затрудняет его дальнейшее использование.

### 3.2.4. Термический анализ и облагораживание термической переработкой

Анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449F3 в атмосфере азота по ГОСТ Р 56721–2015 (ИСО 11358–1:2014). Съёмка произведена при записи температурного интервала 26–1000 °С, скорость нагрева 10 град/мин, использовали платиновые тигли.

При термическом анализе РТИ наблюдаются несколько стадий разложения, протекающих с поглощением тепла (эндотермическое превращение).

На кривой ДТА РТИ (рисунок 3.1) были обнаружены эндотермические минимумы: I – 250 °С, II – 360 °С, III – 424 °С, IV – 490 °С, V – 580 °С, VI – 600 °С, VII – 707 °С, VIII – 740 °С, при температуре 100 °С наблюдается небольшой перегиб.



**Рисунок 3.1** – Термогравиметрические кривые РТИ

Процессы V и VI (в виде перегиба, а не минимума, что связано с тем, что близкорасположенные пики накладываются друг на друга) протекают без изменения массы (на кривой ДТГ нет особенностей), это фазовые переходы. Остальные процессы идут с убылью массы. Все процессы с уменьшением массы идут с образованием газов, из них эндотермическими являются кипение, сублимация (возгонка), десорбция, разложение [100].

По началам пиков эффектов на кривой ДТА определили температуры процессов: I – 200 °С, II – 350 °С, III – 380 °С, IV – 480 °С, V – 510 °С, VI – 580 °С, VII – 610 °С, VIII – 720 °С.

ДТГ-кривые показали, что изменение массы происходит наиболее быстро в интервале температур 250–500 °С и 620–780 °С, по кривым определили, что масса образца уменьшилась в этих интервалах на 63 % и 4 % соответственно.

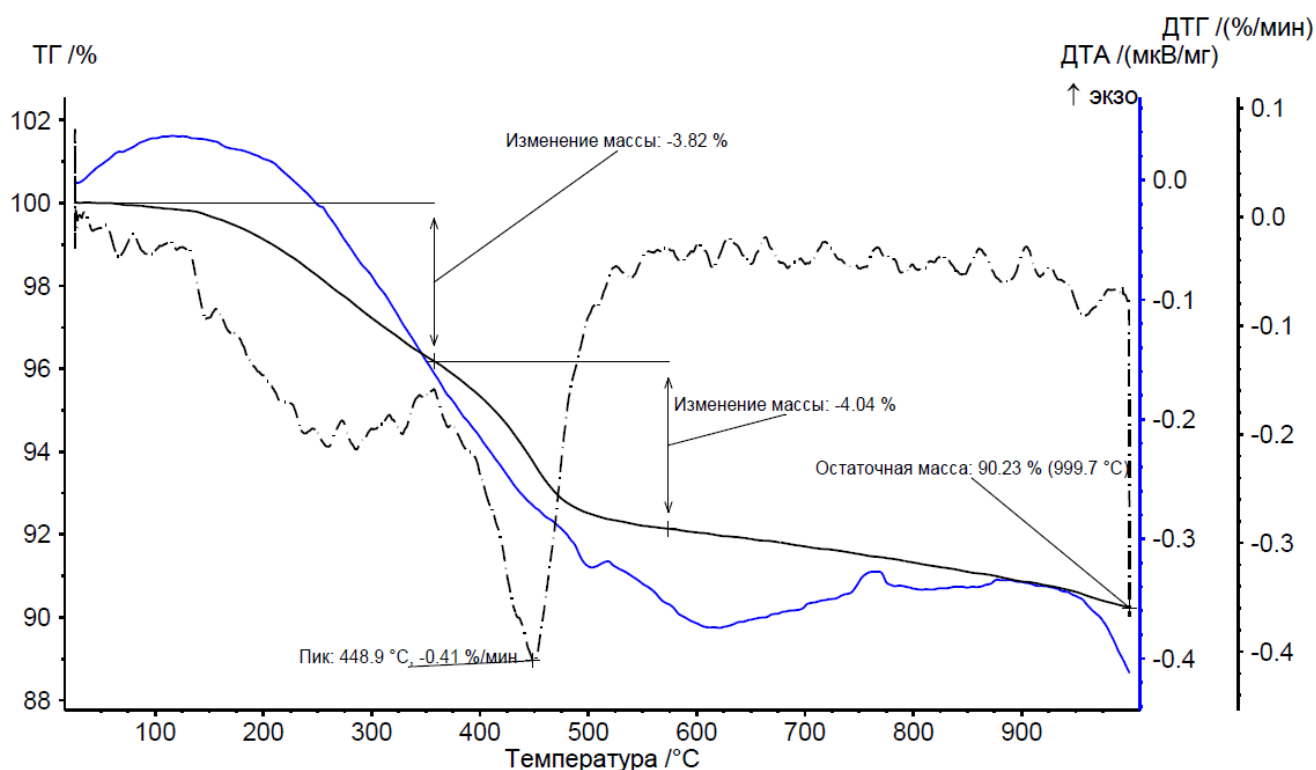
Этап 250–500 °С очень сложен – на кривой ДТГ наблюдается два минимума (пики при 380 °С и 424 °С накладываются друг на друга из-за близкого расположения), которые соответствуют различным процессам, связанным с



потерей массы. Это подтверждается сложным характером кривой ДТА в этом температурном диапазоне.

Таким образом, процессы термической деструкции резинотехнических изделий подобны процессам, протекающим при пиролизе углей и искусственных твердых углеводородов, которые условно состоят из четырех стадий [101, 102]. Существенным отличием является тот факт, что деструкция твердых горючих ископаемых осложнена нерегулярностью и неоднородностью их структуры.

При термическом анализе углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ обнаружено три стадии разложения, уменьшение массы образца в интервале температур 100–350°C составило 3,82 %, в интервале 350–580°C – 4,04 %, в интервале 580–1000°C – 1,91 % (рисунок 3.2).



**Рисунок 3.2** – Термогравиметрические кривые твердого углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ

По ДТГ-кривой определили температуру максимальной скорости реакции в этих интервалах температур (два пика при 280 °C и 448,9 °C). Первый пик широкий, что обусловлено скоростью нагревания (при медленном нагревании пики получаются округлые и широкие, при быстром — острые); количеством

используемого материала (при малом количестве пики имеют заостренную форму) [100–103]. После 500 °С ДТГ-кривая идет без больших экстремумов, но в интервале температур 500–1000 °С она содержит множество небольших максимумов, минимумов и перегибов, что свидетельствует о сложном поведении образца при больших температурах.

На кривой ДТА углеродсодержащего остатка пиролиза РТИ выделены следующие особенности:

- эндотермические минимумы при температурах 500 °С и 600 °С ;
- экзотермические максимумы при температурах около 150 и 770 °С.

Экзотермический эффект в температурном интервале 100–300 °С может быть обусловлен взаимодействием органической массы твердого углеродсодержащего остатка с адсорбированным кислородом.

В температурном интервале 100–350 °С, по видимому, происходит потеря влаги, выделяются окклюдированные газы, данные процессы сопровождаются эндотермическим эффектом.

В интервале температур 350–600 °С, по-видимому, происходит выделение оставшихся при пиролизе РТИ паров смолы, парообразных жидких углеводородов и газообразных углеводородов, начинается выделение водорода, при этом наблюдается максимальный эндотермический эффект.

Экзотермический максимум при снижении массы образца (770 °С) наблюдается, если протекают реакции горения на воздухе, окислительно-восстановительные реакции в инертной атмосфере, твердофазные реакции с выделением газа [100, 103].

Основываясь на результатах термического анализа и сходстве их с результатами термограмм твердых горючих ископаемых, было решено попытаться облагородить твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин термической переработкой, увеличив температуру процесса пиролиза до 800–850 °С.

Дальнейшее увеличение температуры не существенно влияет на конечный результат, масса исходного образца уменьшается незначительно, вероятно, все

происходящие химические процессы уже завершились, поэтому проводить процесс при более высокой температуре нецелесообразно.

В процессе термодеструкции твердых горючих ископаемых при температурах выше 550 °С реакции циклизации ароматизации интенсифицируются. Вместе с тем, в результате взаимодействия образующихся продуктов формируются высокомолекулярные полициклические системы сетчатого строения.

Дальнейшее повышение температуры нагревания сопровождается протеканием реакций ароматизации и полициклизации с отщеплением газообразных продуктов, преимущественно водорода, и в меньшем количестве метана, оксида углерода, азота. Содержание углерода в твердом остатке термической деструкции увеличивается. При температуре 700–800 °С, происходит наиболее интенсивное газовыделение, упорядочение структуры, увеличиваются число и размеры кристаллитных графитоподобных систем, наблюдается усадка и уплотнение структуры [103].

Предположили, что эти же процессы протекают и при термической переработке твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин, превращая его в качественное сырье для получения бездымного топлива и сорбентов.

Результаты технического анализа продукта термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин представлены в таблице 3.5.

**Таблица 3.5** – Технический анализ облагороженного термической переработкой углеродного остатка пиролиза автошин

Объект испытания	Определяемый компонент	Содержание компонента, % масс.
Облагороженный концентрат твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин	Зольность, $A^d$	6,50-10,00
	Выход летучих веществ, $V^{daf}$	0,27 – 0,38
	Влага аналитическая, $W^a$	0,20 – 0,26

На энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-7000 определен химический состав золы исходного и обогащенного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Результаты анализа представлены в таблице 3.6.

**Таблица 3.6** – Химический состав золы исходного и обогащенного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка

Химический состав золы	Исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза, % масс	Обогащенный термической переработкой твердый углеродсодержащий остаток, % масс.
SiO <sub>2</sub>	58,540	36,700
ZnO	31,870	47,800
SO <sub>3</sub>	4,020	4,840
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	3,670
CaO	2,450	3,100
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,160	1,540
K <sub>2</sub> O	1,110	1,430
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,520	0,060
TiO <sub>2</sub>	0,140	0,590
CuO	0,078	0,079
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,035	
MnO	0,022	0,024
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,017	0,041
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,012	–
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	0,077
ZrO <sub>2</sub>	0,011	0,019
SrO	0,007	0,013
PbO	0,005	0,010
Rb <sub>2</sub> O	0,005	0,007
NiO	–	0,009

Обогащенный термической переработкой твердый углеродсодержащий остаток имеет более низкие показатели выхода летучих веществ, влажности по сравнению с показателями, полученными в результате обогащения предыдущими методами. Это говорит о высокой степени термического обогащения и

готовности его для использования в качестве адсорбента, сырья для получения бездымного топлива, восстановителя металлов и т.д.

Таким образом, установлено, что термическая переработка является предпочтительным методом для облагораживания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин.

### **3.3. Сравнительный анализ характеристик исходного и облагороженного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка пиролиза**

#### **3.3.1. Элементный анализ**

Результаты элементного анализа (таблица 3.7) показали, в исходном твердом остатке пиролиза содержится около 80 % масс. С, 1,5 % масс. Н, а после облагораживания термической переработкой углеродсодержащий остаток содержит 86 % масс. С, около 1,0 % масс. Н.

В результате облагораживания термической переработкой происходит дегидрирование, увеличивается относительное содержание углерода.

**Таблица 3.7** – Элементный анализ исходного и облагороженного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка

Объект испытания	Массовая доля, % масс.	
	общего углерода	общего водорода
исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин	80,00	1,50
твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин, облагороженный термической переработкой	86,00	1,00

### 3.3.2. Определение содержания общей серы

Ускоренным методом установлено, что в результате облагораживания исходного углеродсодержащего остатка пиролиза автошин термической переработкой значительно снижается содержание общей серы (таблица 3.8).

**Таблица 3.8** – Содержание общей серы в исходном и облагороженном термической переработкой твердом углеродсодержащем остатке

Объект испытания	Содержание серы, % масс.
исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин	0,50–2,00
твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин, облагороженный термической переработкой	0,25–0,50

### 3.3.3. Исследование продуктов пиролиза изношенных автошин методом инфракрасной спектроскопии

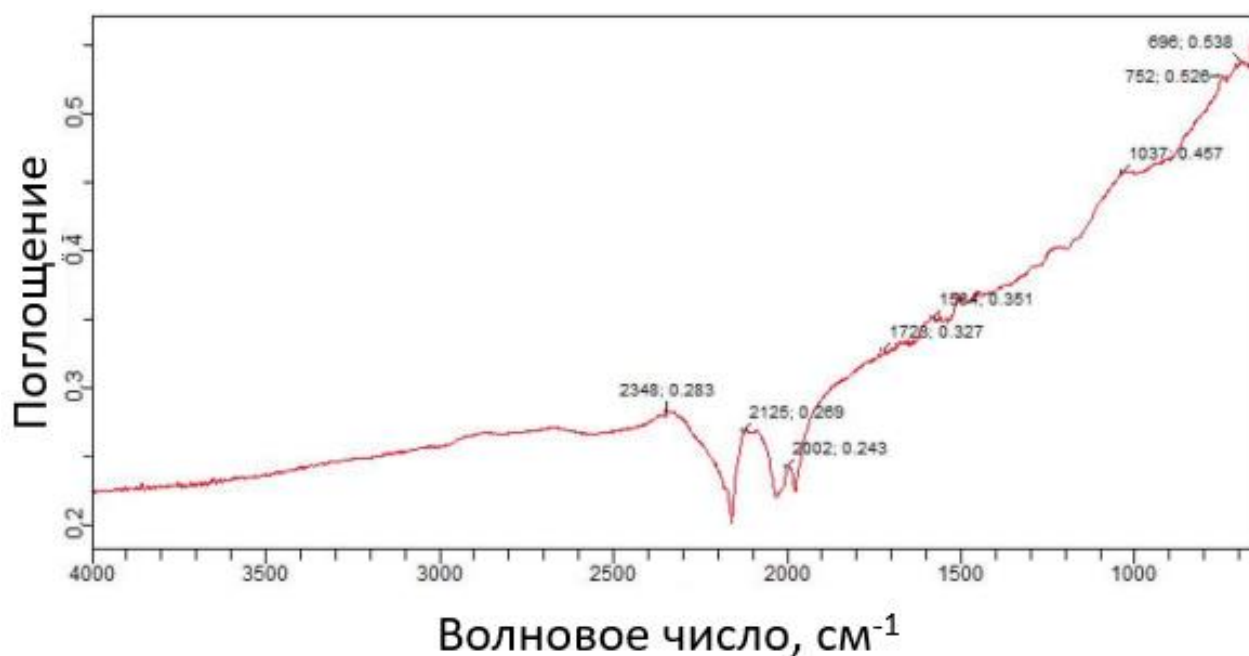
Методом ИК-спектроскопии исследованы структурные особенности соединений, входящих в состав исходного углеродсодержащего остатка пиролиза (рисунок 3.3 а).

Установлено, что имеются полосы поглощения при  $2400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$  и  $2150\text{--}1950\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено валентными колебаниями атомов углерода в алканах и алкильных фрагментах, колебаниями группы ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) в алкинах, групп ( $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{SC}\equiv\text{N}$ ) в тиоцианатах [104]. Полосы поглощения в области  $1750\text{--}1560\text{ см}^{-1}$  могут соответствовать карбонильной группе ( $\text{C}=\text{O}$ ), группе ( $\text{C}=\text{C}$ ) алициклических соединений, группе ( $\text{C}-\text{C}$ ) ароматических углеводородов. Полоса поглощения в области в интервале  $1060\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  соответствует сульфоксиду, а полосы в

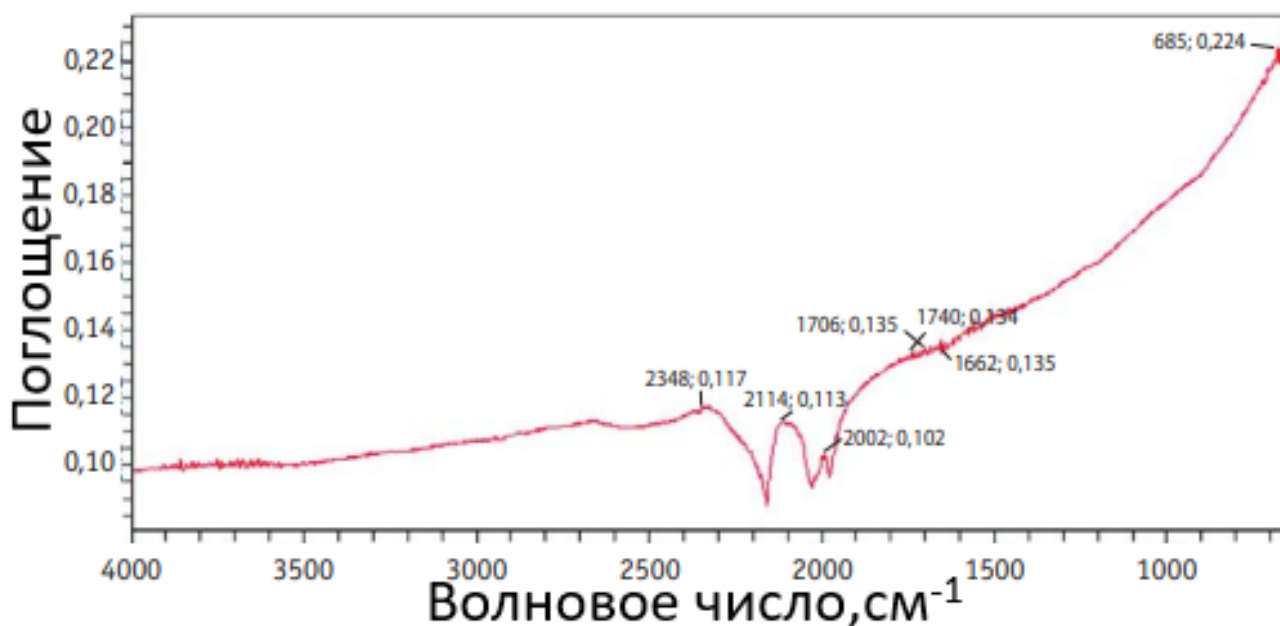
интервале  $800\text{--}690\text{ см}^{-1}$  характеризуют другие серосодержащие соединения [105, 106].

Проведено исследование структурных особенностей соединений, входящих в состав облагороженного углеродсодержащего остатка методом ИК-спектроскопии (рисунок 3.3 б).

Установлено, что в результате облагораживания разрушаются кратные связи С–С, С–О, о чем говорит снижение интенсивности полос поглощения в области  $1750\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ . Также происходит расщепление органических полисульфидных связей, это можно заметить по отсутствию полос поглощения в области  $1060\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  и  $800\text{--}690\text{ см}^{-1}$  [107].



*a*



б

**Рисунок 3.3** – ИК-спектры твердого углеродсодержащего остатка пиролиза:  
**а** – ИК-спектр исходного твердого остатка; **б** – ИК-спектр твердого остатка пиролиза после облагораживания

Кроме того, изучены структурные особенности соединений, входящих в состав промежуточных продуктов, полученных в процессе облагораживания при температуре 400 °С (рисунок 3.4) и 700 °С (рисунок 3.5).

Обнаружено появление полос поглощения, которые могут соответствовать валентным колебаниям свободной группы О–Н спиртов и фенолов в области 3650–3580 см<sup>-1</sup> [104], а также связанной группы О–Н димеров и олигомерных ассоциатов спиртов и фенолов в областях 3550–3450 см<sup>-1</sup> и 3400–3200 см<sup>-1</sup> [108], соответственно, группы (≡С–Н) в алкинах в области 3310–3200 см<sup>-1</sup>, валентным колебаниям группы N–H во вторичных амидах в области 3330–3070 см<sup>-1</sup> [109].

В промежуточном продукте, полученном при 400°С во время облагораживания термопереработкой, появилась полоса поглощения, которая может соответствовать валентным колебаниям групп NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, NH<sup>+</sup> в аминах (3000–2600 см<sup>-1</sup> [104]), валентным колебаниям группы S–H в тиолах и ксантатах (2600–2540 см<sup>-1</sup>) [104, 105].



Следовательно, в процессе термического облагораживания протекают химические изменения органического вещества остатка, вторичные реакции превращения, идущие уже с отдельными продуктами первичного пиролиза.

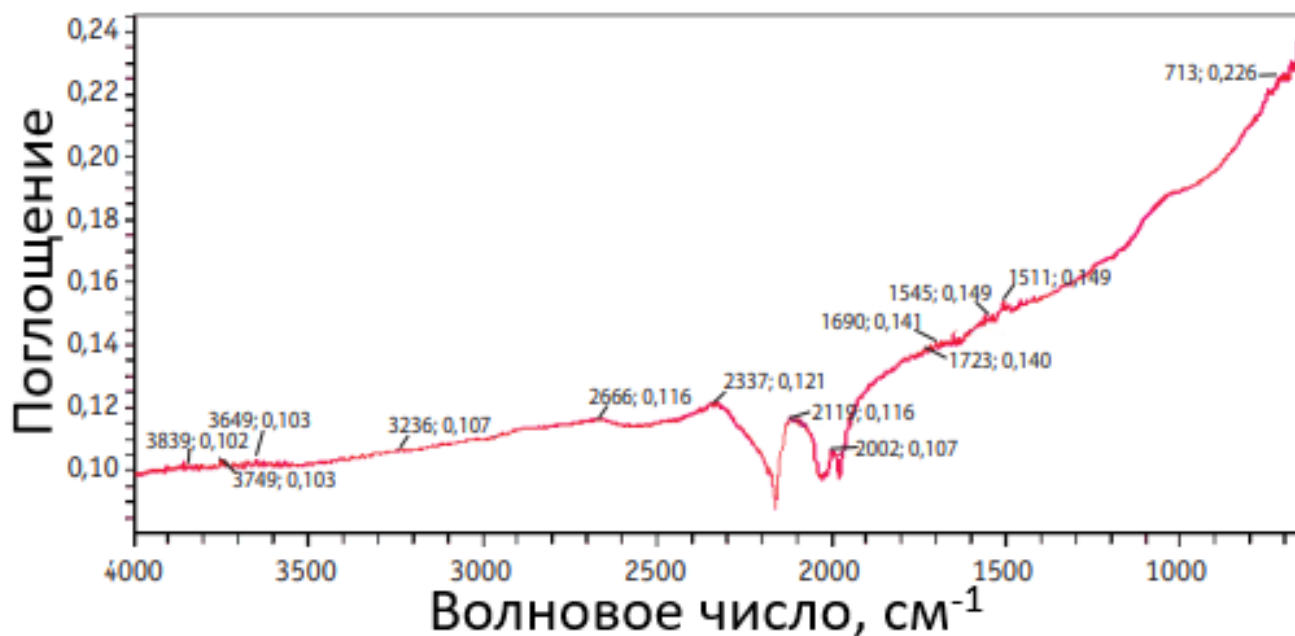


Рисунок 3.4 – ИК-спектр промежуточного продукта, полученного при облагораживании твердого остатка пиролиза при 400°C

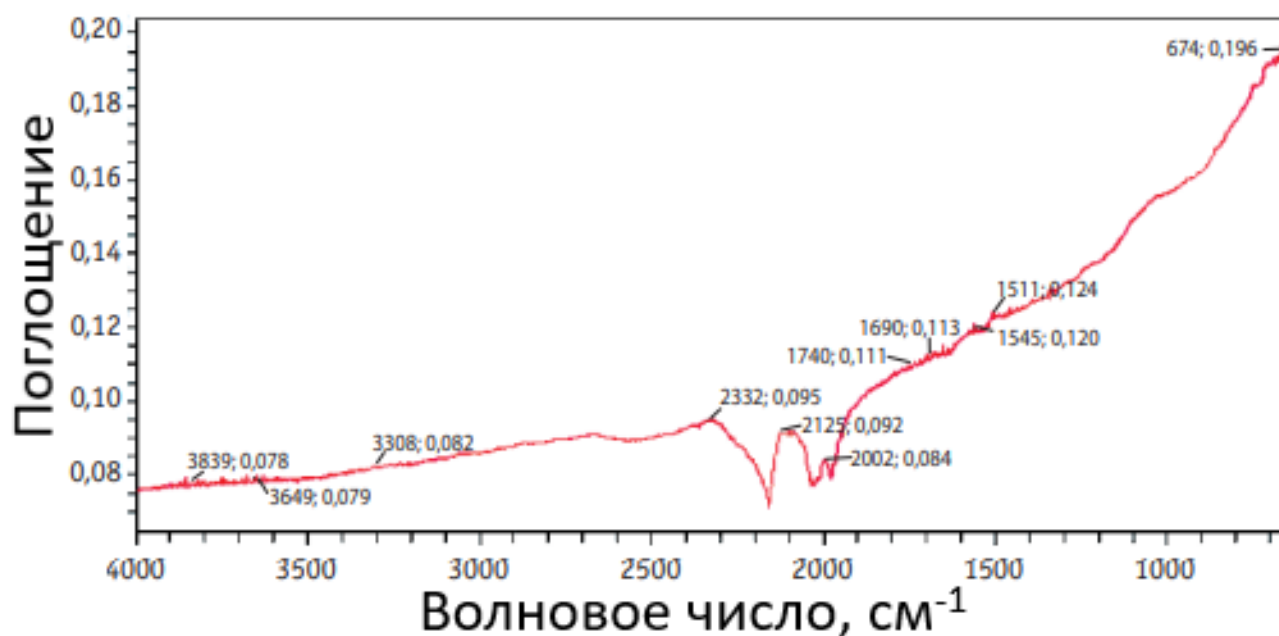


Рисунок 3.5 – ИК-спектр промежуточного продукта, полученного при облагораживании твердого остатка пиролиза при 700°C

Жидкая фракция пиролиза имеет темно-коричневую окраску, резкий токсичный запах с характерным оттенком продуктов, содержащих сернистые соединения. Был определен фракционный состав жидкого продукта пиролиза автошин по ГОСТ Р 57036–2016 «Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении» с применением прибора АРН–ЛАБ–1. Начало кипения наблюдали при температуре 55 °С.

В ходе проведения анализа установлено, что в составе жидкого продукта содержатся петролейная фракция (4 %), бензиновая фракция (21 %), керосиновая фракция (18 %), дизельная фракция (4 %), мазут (10 %).

Исследовано строение молекул каждой полученной фракции методом инфракрасной спектроскопии (рисунки 3.6–3.9).

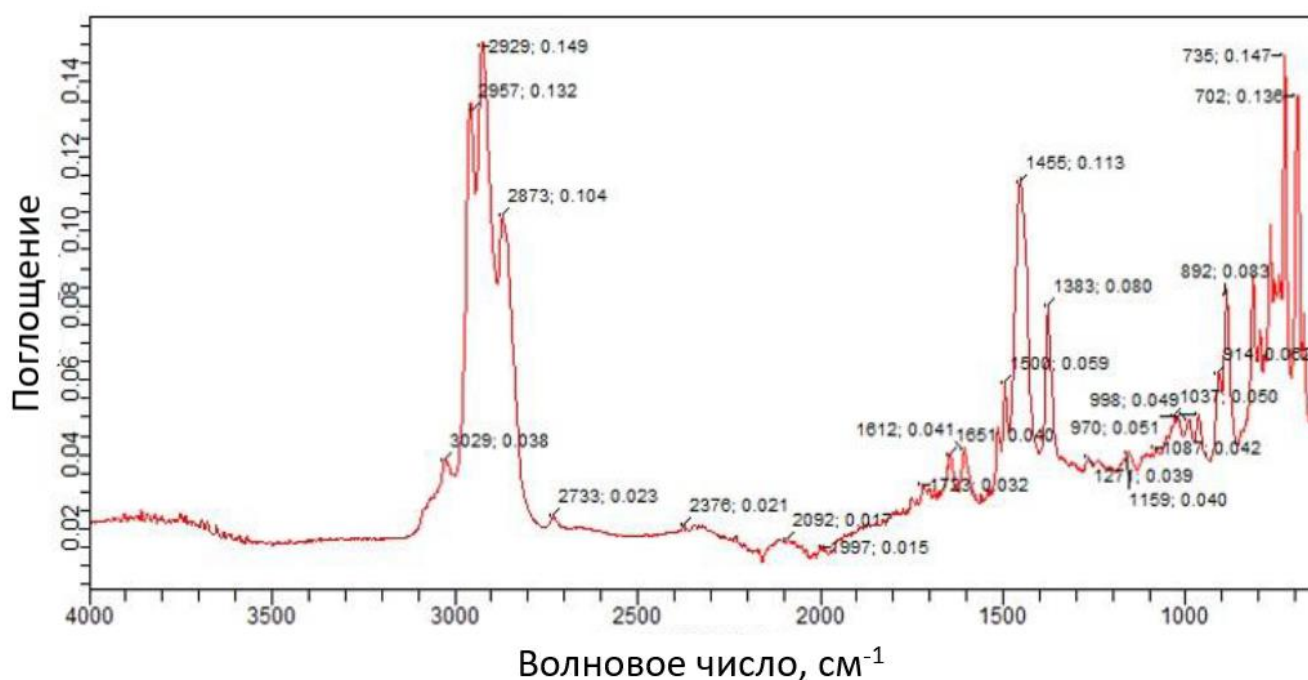


Рисунок 3.6 – ИК-спектр бензиновой фракции ( $t = 100\text{--}180^\circ\text{C}$ )

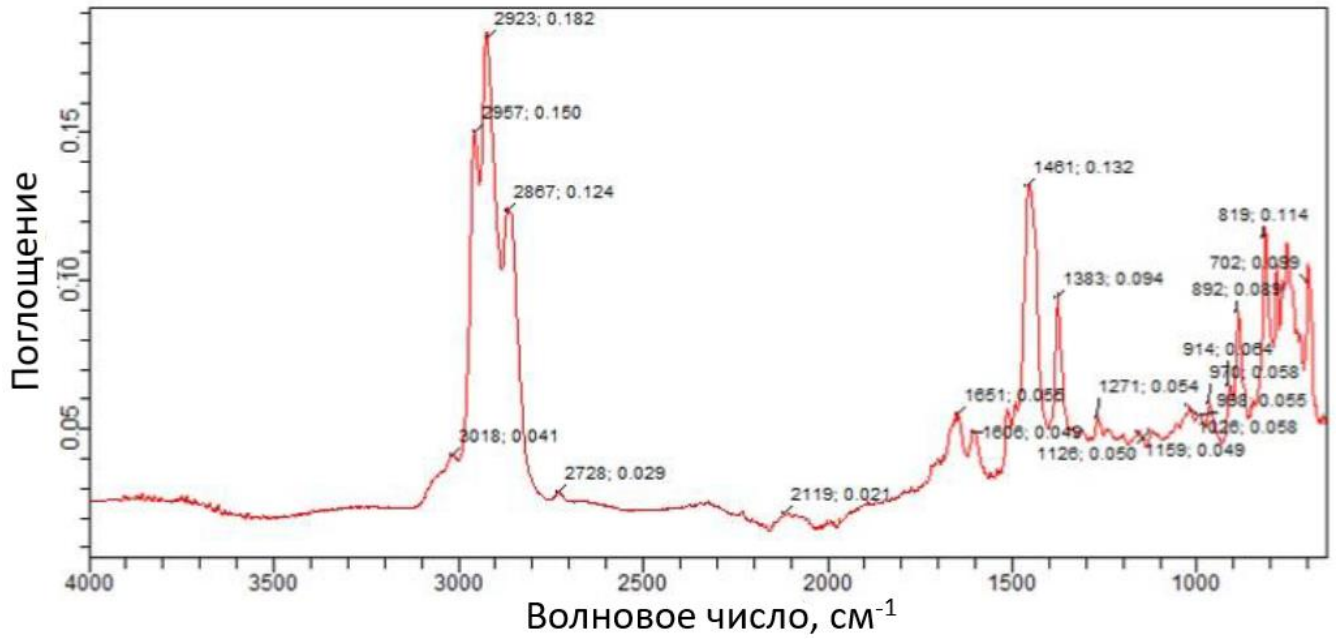
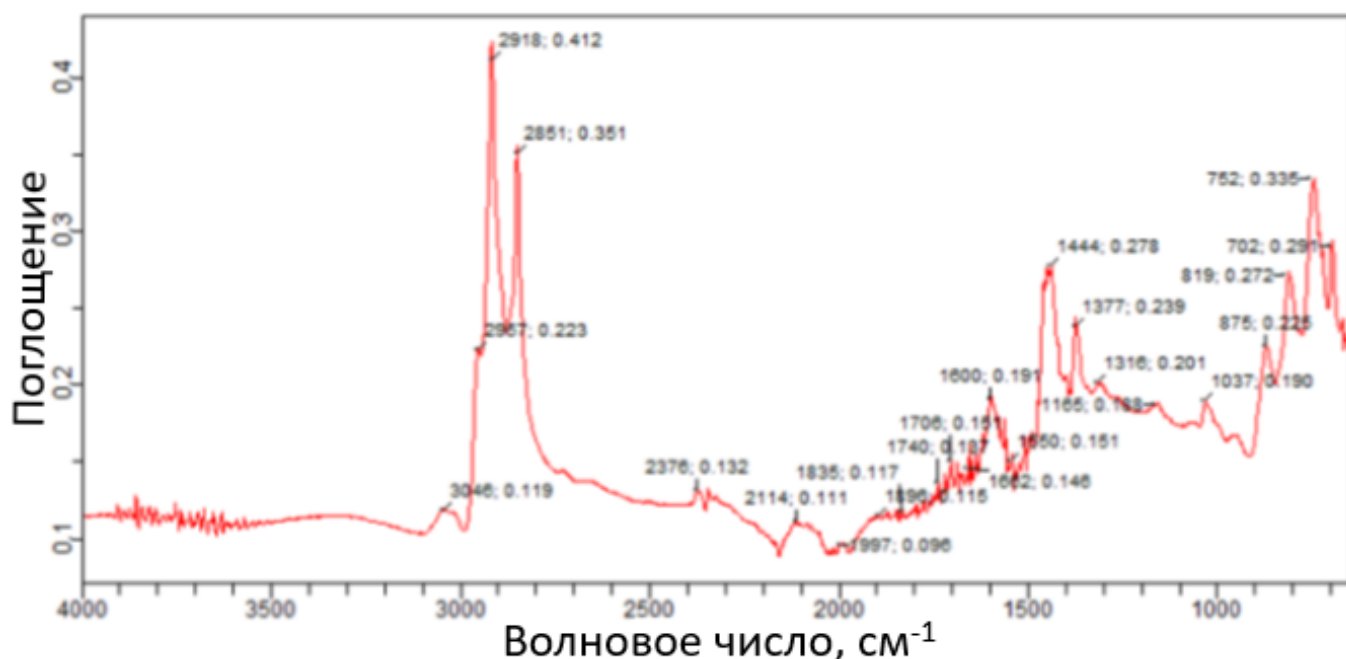


Рисунок 3.7 – ИК-спектр керосиновой фракции ( $t = 180-240^\circ\text{C}$ )



Рисунок 3.8 – ИК-спектр дизельной фракции ( $t = 240-350^\circ\text{C}$ )



**Рисунок 3.9** – ИК-спектр мазута ( $t > 350^\circ\text{C}$ )

Установлено, что в составе всех фракций присутствуют нециклические предельные и непредельные углеводороды, ароматические соединения. Имеются полосы поглощения при 2950, 2930–2925, 2860–2853, 2840  $\text{cm}^{-1}$  и вблизи 1470–1465, 1370  $\text{cm}^{-1}$ , что обусловлено колебаниями метильных и метиленовых групп, входящих в состав алканов [105]. Хорошо заметны полосы поглощения, которые характеризуют присутствие алканов, в области 2950–2840  $\text{cm}^{-1}$ , при 1465 и 1375  $\text{cm}^{-1}$  [109]. Полосы поглощения в области 3100–3010, 1800–1790  $\text{cm}^{-1}$ , 1510, 1430–1410, 670  $\text{cm}^{-1}$ , возможно, соответствуют бензолу или его замещенным соединениям, но область 3100–3010  $\text{cm}^{-1}$  также может соответствовать области колебаний связей в алканах. Идентификация групп по полосам поглощения 1360 и 1090  $\text{cm}^{-1}$  не является надежной, возможно, они характеризуют колебания метильных групп в разветвленных алканах [110]. Широкая полоса в интервале 915–690  $\text{cm}^{-1}$  характеризует серосодержащие соединения [104]. Количество серосодержащих соединений увеличивается при увеличении температуры отгонки. Наибольшее значение зафиксировано в мазуте.

Для сернистых соединений информативность ИК-спектров очень ограничена. Связи S–S и C–S малоинтенсивные, не характеристичные, положение их сильно зависит от остальной части молекулы. Например, тиофен дает спектр,

аналогичный ароматическому соединению (C–S связь  $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$  [105]). При изучении сернистых соединений часто проводят окисление и превращают в сульфоксиды и сульфоны, которые имеют очень четкие характеристические полосы поглощения и высокую интенсивность полос поглощения (сульфоксид в интервале  $1060\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$ , сульфон –  $1160\text{--}1120 \text{ см}^{-1}$ ,  $1350\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ ) [105].

В результате сравнительного анализа полученных спектров фракций, выделенных из пиролизной жидкости, со спектрами аналогичных фракций нефти установлено, что состав бензиновой, керосиновой, дизельной фракций и мазута, выделенных из пиролизной жидкости, отличается от состава аналогичных фракций нефти содержанием сероорганических соединений. Следовательно, для использования полученных продуктов в качестве моторных топлив требуется предварительное обессеривание.

### **3.3.4. Определение содержания функциональных кислородных групп**

Содержание и формы связей кислорода необходимо учитывать в определении причин реакционной способности структурных фрагментов в технологических процессах. Например, чем больше в угле содержание таких форм, как фенольные (спиртовые) гидроксилы и эфирные «мостики» типа Ar-O-Ar, тем при более низкой температуре достигается максимальная скорость пиролиза [111].

Установлено отсутствие карбонильных и карбоксильных групп как в исходных, так и в облагороженных образцах твердых углеродсодержащих остатков пиролиза. В исходном твердом остатке обнаружено небольшое количество фенольных групп, что подтверждается результатом ИК-спектроскопии (неинтенсивные полосы в области  $1260\text{--}970 \text{ см}^{-1}$ ) [109].

Обработка соляной кислотой, приводящая к растворению и последующему удалению осевших в порах углеродного остатка минеральных солей, увеличивает количество потенциальных адсорбционных мест за счет освобождения кислородсодержащих поверхностных функциональных групп.

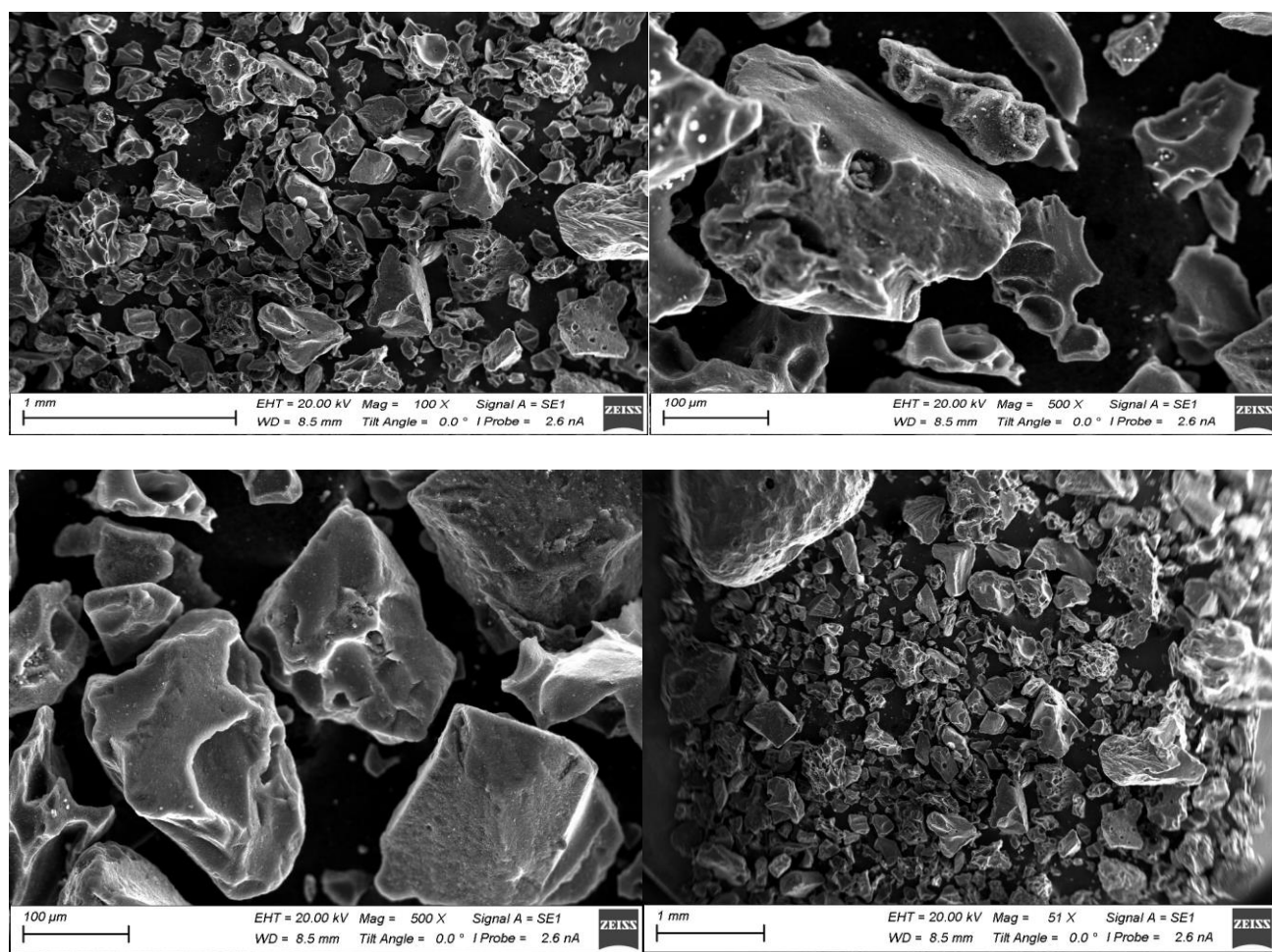
Обработка пероксидом водорода приводит к появлению на поверхности исследуемого углеродсодержащего остатка пиролиза стабилизированных свободных радикалов [111].

### **3.3.5. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (РЭМ)**

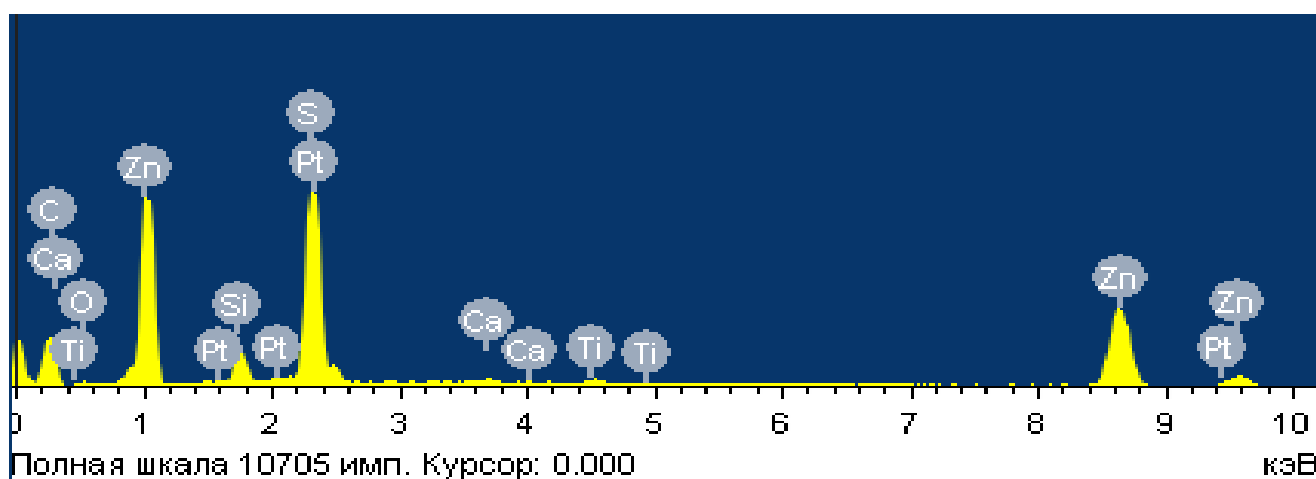
Исследование выполняли на растровом микроскопе Zeiss LEO EVO50 при ускоряющем напряжении 20 кВ, количественный анализ состава образцов осуществляли с помощью энергодисперсионного детектора INCA energy 450 (Oxford Instruments). С целью повышения точности определения состава проводили стандартизацию с использованием образцов известного состава.

Для анализа исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза использовали следующие образцы известного состава: С – CaCO<sub>3</sub>; O – SiO<sub>2</sub>; Si – SiO<sub>2</sub>; S – FeS<sub>2</sub>; Ca – Wollastonite; Ti – Ti; Zn – Zn; Pt – Pt.

Получены электронные изображения (рисунок 3.10) и спектр (рисунок 3.11) исходного углеродсодержащего остатка пиролиза.



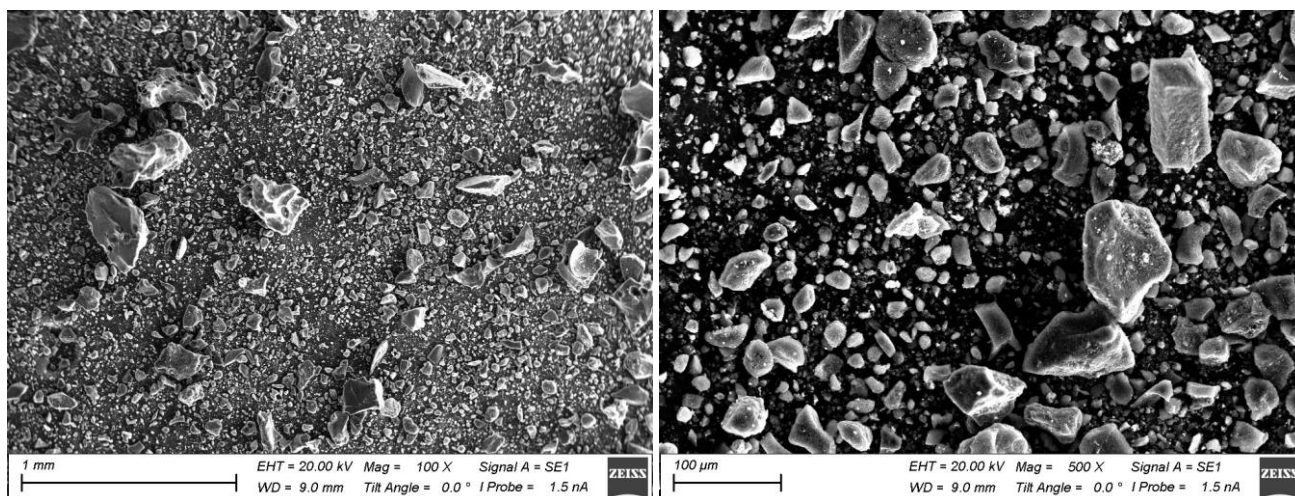
**Рисунок 3.10** – Электронные изображения исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза



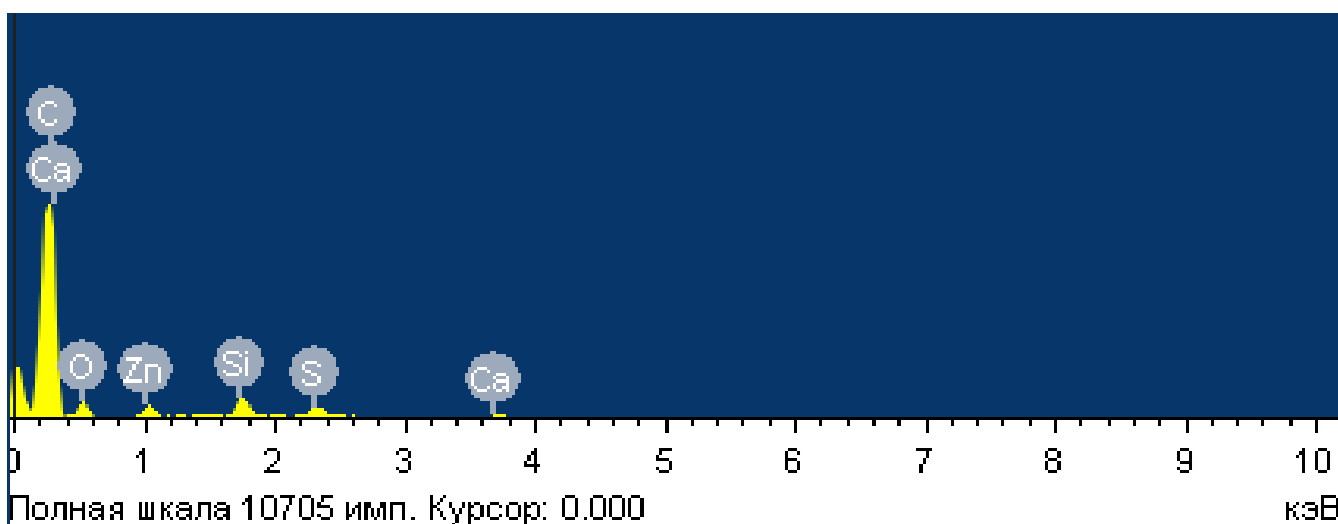
**Рисунок 3.11** –Спектр исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза

Для анализа облагороженного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза использовали следующие образцы известного состава: С –  $\text{CaCO}_3$ ; О –  $\text{SiO}_2$ ; Si –  $\text{SiO}_2$ ; S –  $\text{FeS}_2$ ; Ca – Wollastonite; Zn – Zn. Получены электронные

изображения (рисунок 3.12) и спектр (рисунок 3.13) облагороженного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза.



**Рисунок 3.12** – Электронные изображения облагороженного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза



**Рисунок 3.13** – Спектр облагороженного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза

Результаты анализа представлены в таблице 3.9.



**Таблица 3.9** – 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	38.99 / 72.79	77.08 / 84.24
O	0.54 / 0.76	16.78 / 13.77
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
Ti	0.41 / 0.19	– / –
Zn	42.81 / 14.68	2.88 / 0.58
Pt	1.12 / 0.13	– / –
Итого	100.00	100.00

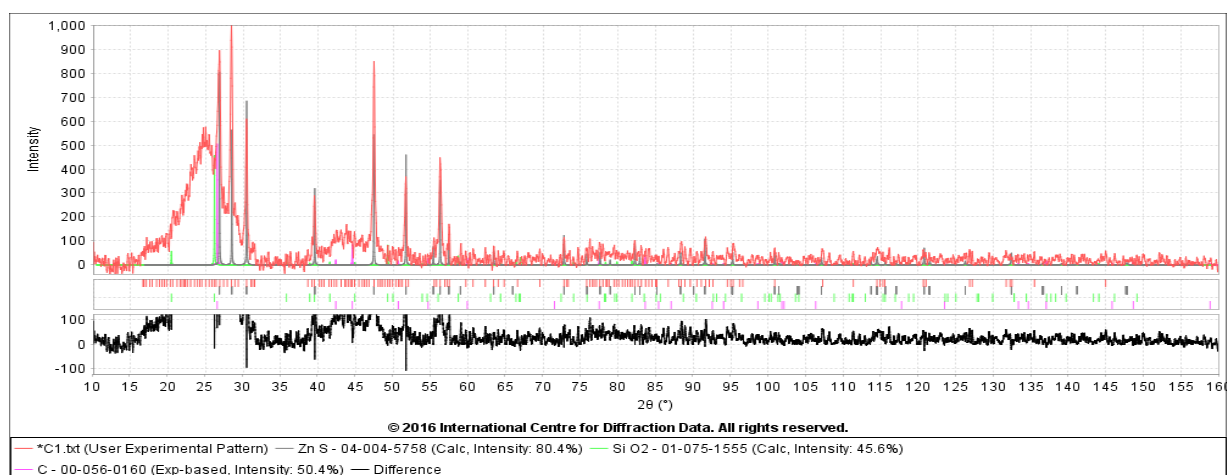
### 3.3.6. Рентгенофазовый анализ

Для проведения рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD 6000 (рисунки 3.14, 3.15).

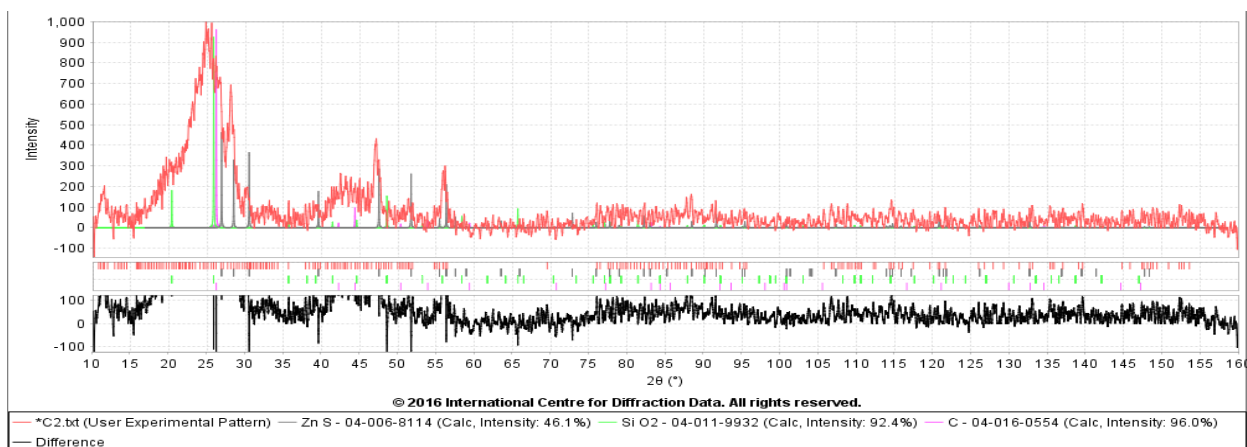
Оценка массового соотношения фаз в автоматическом режиме производилась с использованием базы данных PDF-4+ (powder diffraction patterns) [112], которая объединяет крупнейшие в мире источники данных о неорганической дифракции из кристаллов и порошков в единую базу данных. Идентификация фазового состава (таблица 3.10) осуществлялась методом корундовых чисел. Эта функция нужна только для качественной (поверхностной и предварительной) оценки, как соотносятся количества фаз в исследуемом образце.

**Таблица 3.10** – Рентгенофазовый анализ исходного и облагороженного термической переработкой твердого углеродсодержащего остатка пиролиза

образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, % масс.
Исходный твердый углеродсодержащий остаток	ZnS	43
	SiO <sub>2</sub>	18
	C	39
Облагороженный твердый углеродсодержащий остаток	ZnS	18
	SiO <sub>2</sub>	27
	C	55



**Рисунок 3.14** – Дифрактограмма исходного твердого углеродного остатка



**Рисунок 3.15** – Дифрактограмма облагороженного твердого углеродного остатка

Для количественной оценки и достоверных результатов необходимо проведение расчетов.

Дифрактограммы образцов исходного и облагороженного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза (рисунки 3.16, 3.17) получены на

дифрактометре ДРОН-8 (Россия) с острофокусной медной трубкой в излучении Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å); напряжение 34 кВ, ток 10 мА.

Отбор спектральной линии (монохроматизация) осуществлялся одномерным параболическим зеркалом Гебеля (Германия), обеспечивающим формирование пучка плоскопараллельных лучей шириной около 0,6 мм.

Для уменьшения рассеяния на элементах коллиматора применены щели 1 мм. Гониометр вертикальный, схема измерений  $\theta$ – $\theta$ .

Сбор интенсивностей осуществлялся линейным стриповым позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D (Швейцария); число каналов при измерении 600 (из максимальных 640), линейный размер стрипа 50 мкм (угловой – 0.014299°). Шаг детектора 0.5° (по  $2\theta$ ), время набора импульсов 8 с.



**Рисунок 3.16** – Дифрактограммы образцов со сдвигом по вертикали

Рентгеноаморфная часть представлена углеродным материалом с графитоподобной структурой, характеризующейся у нормального графита сильными отражениями 002 (26.6°) и близкой парой 110 и 012 (43.5° и 46.3°). Соответственно, межплоскостные расстояния  $d$  3.35, 2.08 и 1.96 Å. В углеобразных материалах упаковка графеновых плоскостей не столь регулярная, что и приводит к увеличению расстояний  $d$  и уширению. В данном случае среднее расстояние между графеновыми плоскостями 3.56 Å.

Основная кристаллическая составляющая – вюрцит, кристаллическая модификация сульфида цинка ZnS с гексагональной структурой. Ее количество в образце облагороженного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза

меньше, поэтому интенсивность рассеяния углеродом чуть выше из-за меньшего коэффициента поглощения у этого образца. Также заметное различие имеется в области малоуглового рассеяния (рисунок 3.18), которое интенсивнее в образце исходного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза отходов РТИ. Вероятно, облагораживание приводит к уменьшению количества наиболее дисперсных частиц и уменьшению содержания в образце кристаллической составляющей (вюрцита).

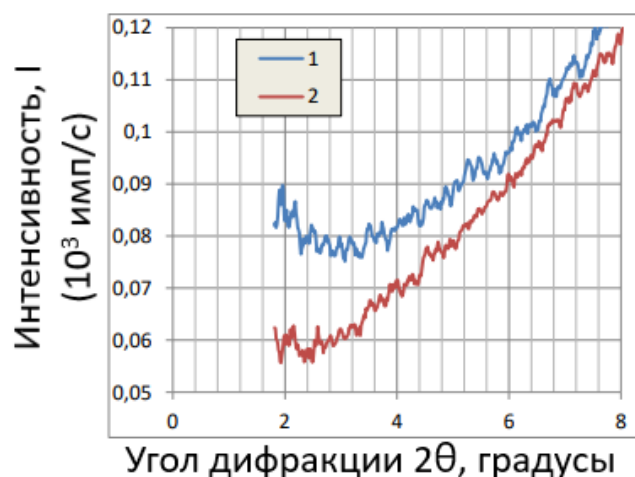


*a*



*б*

**Рисунок 3.17** – Дифрактограммы образцов, умноженные на  $\sin\theta$  (для выравнивания интенсивностей): *a* – со сдвигом; *б* – без сдвига по вертикали и с коррекцией на поглощения (нормировка по рассеянию в области больших углов).



**Рисунок 3-18** – Дифрактограммы в области малых углов после нормировки по рассеянию в области больших углов (для коррекции поглощения)

**Таблица 3.11** – Результаты расчета параметров (без внесения угловой поправки) и данные базы по интенсивностям линий; вычисленные  $2\theta$  и  $d$  получены по найденным параметрам решетки:  $a = 3.8266(3)$  и  $c = 6.269(3)$  Å.

Данные по образцу 1							Интенсивности ICDD	
$2\theta_{\text{ИЗМ}}$	$2\theta_{\text{ВЫЧ}}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{ИЗМ}}$	$d_{\text{ВЫЧ}}$	PDF 110-1051	PDF 36-1450
26,87	26,90	1	0	0	3,318	3,314	100	100
28,47	28,48	0	0	2	3,135	3,134	62	84
30,48	30,51	1	0	1	2,933	2,930	95	87
39,55	39,58	1	0	2	2,279	2,277	36	28
47,48	47,52	1	1	0	1,915	1,913	73	81
51,7	51,72	1	0	3	1,768	1,768	72	54
55,45	55,45	2	0	0	1,657	1,657	11	11
56,3	56,34	1	1	2	1,634	1,633	45	47
57,62	57,53	2	0	1	1,600	1,602	13	12
63,45	63,51	2	0	2	1,4661	1,4649	7	6
72,83	72,85	2	0	3	1,2987	1,2983	22	15
77,74	77,75	2	1	1	1,2285	1,2283	8	9
82,22	82,21	1	0	5	1,1725	1,1727	15	11
88,53	88,52	3	0	0	1,1045	1,1047	9	9
91,75	91,71	2	1	3	1,0740	1,0743	22	15
95,45	95,46	3	0	2	1,0419	1,0418	13	10

Небольшое систематическое занижение углов (и завышения  $d$ ) в области малых углов по сравнению с большими, скорее всего, обусловлено слабым поглощением и смещением эффективной плоскости отражения (ЭПО) (рассеяния) вглубь образца.

Ниже (таблица 3.12) приведены результаты сопоставления углов и межплоскостных расстояний  $d$  по расчету параметров с подобранной поправкой  $\Delta 2\theta$  на смещение ЭПО, составившее на нулевом угле  $0.04^\circ$  и около 0.14 мм по смещению ЭПО. Сумма квадратов отклонений по величинам  $1/d^2$  в результате такой оптимизации уменьшилась от 2.92 до 2.53 единиц  $10^{-6} \text{ \AA}^{-4}$ .

**Таблица 3. 12** – Результаты расчета параметров решетки с оптимизацией положения ЭПО; вычисленные  $2\theta$  и  $d$  получены по найденным параметрам решетки:  $a = 3.8266(3)$  и  $c = 6.269(3) \text{ \AA}$ .

$2\theta_{\text{ИЗМ}}$	$\Delta 2\theta$	$2\theta_{\text{ИЗМ}} + \Delta 2\theta$	$2\theta_{\text{ВЫЧ}}$	$h$	$k$	$l$	$d_{\text{ИЗМ}}$	$d_{\text{ВЫЧ}}$
26,87	0,039	26,91	26,91	1	0	0	3,3134	3,3129
28,47	0,039	28,51	28,49	0	0	2	3,1310	3,1333
30,48	0,039	30,52	30,52	1	0	1	2,9292	2,9288
39,55	0,038	39,59	39,59	1	0	2	2,2766	2,2764
47,48	0,037	47,52	47,54	1	1	0	1,9136	1,9127
51,7	0,036	51,74	51,74	1	0	3	1,7670	1,7669
55,45	0,035	55,49	55,47	2	0	0	1,6561	1,6564
56,3	0,035	56,34	56,36	1	1	2	1,6331	1,6326
57,62	0,035	57,66	57,55	2	0	1	1,5989	1,6014
63,45	0,034	63,48	63,53	2	0	2	1,4654	1,4644
72,83	0,032	72,86	72,88	2	0	3	1,2982	1,2979
77,74	0,031	77,77	77,78	2	1	1	1,2281	1,2279
82,22	0,03	82,25	82,24	1	0	5	1,1722	1,1722
88,53	0,029	88,56	88,55	3	0	0	1,1042	1,1043
91,75	0,028	91,78	91,75	2	1	3	1,0737	1,0740
95,45	0,027	95,48	95,50	3	0	2	1,0417	1,0415

Параметры решетки при такой коррекции чуть уменьшились, как и различия по углам  $2\theta + \Delta 2\theta$  и межплоскостным расстояниям  $d$  при сравнении их

величин с вычисленными по параметрам решетки. Для сравнения, параметры по данным баз ICDD [112]:

$$a = 3.821 \text{ и } c = 6.257 \text{ \AA} \text{ (PDF 36-1450);}$$

$$a = 3.8227 \text{ и } c = 6.2607 \text{ \AA} \text{ (PDF 110-1051).}$$

Соответственно объемы элементарных ячеек  $91.70(5) \text{ \AA}^3$  (по эксперименту) и «литературные»:  $91.35 \text{ \AA}^3$  (36-1450) и  $91.49 \text{ \AA}^3$  (110-1051). Рентгенографическую плотность тоже можно оценить, это: 3.530, 3.544 и 3.538 г/см<sup>3</sup> соответственно. Измеренная нами плотность чуть ниже двух (из множества) «литературных» значений.

Вюрцит является примесью, не является абсолютно чистым веществом, может увеличивать параметры решетки.

### 3.4. Определение кинетических параметров

Для представления о способах и возможностях управления процессами, используемыми в современной промышленности, изучают и активно используют фундаментальные законы и основные понятия химической кинетики.

Знание химической кинетики позволяет изучать химическое превращение веществ как процесс, протекающий во времени и закономерности, определяющие механизм, направление и скорость этого процесса. Поскольку химические реакции протекают с различными скоростями, именно со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. При производстве того или иного вещества от скорости реакции зависят размеры и производительность аппаратуры, количество вырабатываемого продукта, энергозатраты [113].

Для моделирования химико-технологических процессов в производственных масштабах на основе лабораторных опытов необходимо

установить в лабораторных условиях в математической форме физико-химические (в основном кинетические) закономерности протекания химических процессов в зависимости от различных факторов. Математическая модель помогает найти новые условия, в которых должен проводиться химико-технологический процесс в промышленном реакторе, поэтому важно знать зависимость скорости реакции от различных факторов, например, от температуры [114].

Сложные реакции включают несколько элементарных стадий, в результате которых могут образовываться промежуточные продукты, поэтому в них стехиометрические уравнения выражают только конечный (суммарный) результат процесса и не отражают истинного механизма химической реакции. Основой в описании кинетики сложных реакций служит принцип независимости, утверждающий, что параметры кинетического уравнения простой реакции не зависят от протекания в системе других химических процессов и подчиняются закону действующих масс [115].

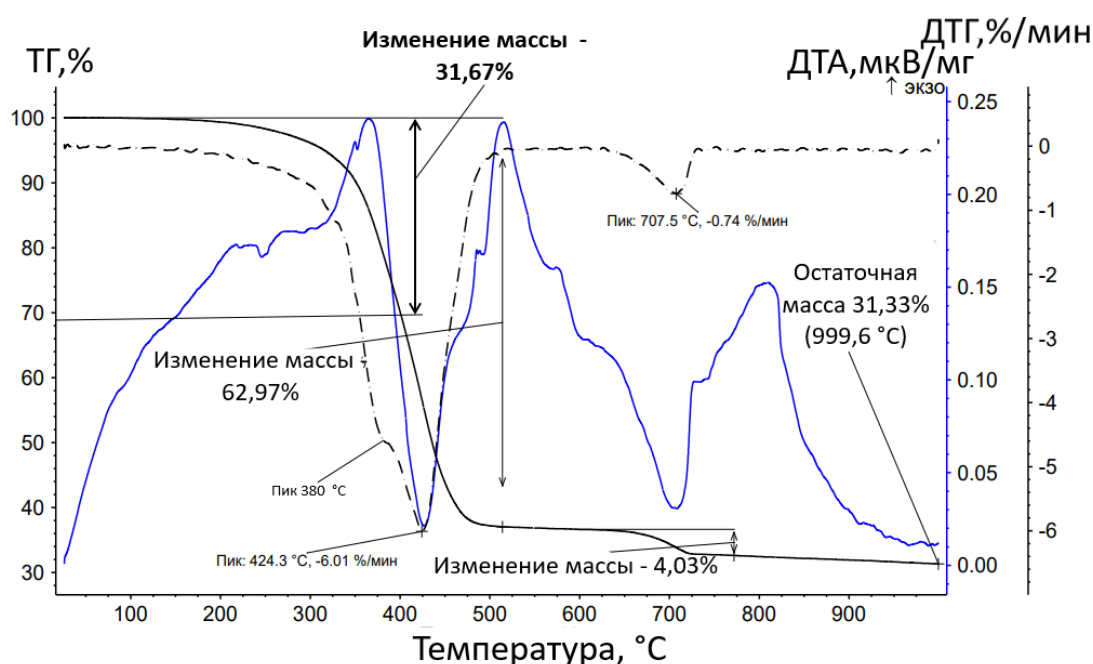
Кинетические параметры различных стадий процесса пиролиза резины и термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин определили на основе дериватограмм.

Из величин, входящих в выражение для скорости химической реакции, от температуры зависит только константа скорости. Концентрация не зависит от нее, а порядок реакции при небольшом изменении температуры обычно не меняется. Поэтому, анализируя влияние температуры на скорость химической реакции, можно рассматривать влияние температуры на константу скорости. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса [116].



### 3.4.1 Определение кинетических параметров термического разложения резины

На основе термогравиметрических кривых РТИ (рисунок 3.19) были определены кинетические параметры различных стадий процесса пиролиза отходов РТИ [117, 118].



**Рисунок 3.19** – Термогравиметрические кривые РТИ

На термографической кривой обнаружено две стадии потери массы. Первая в интервале температур 200–510°C (изменение массы: – 62,97 %), вторая – в интервале 510–780 °C (изменение массы: – 4,03 %).

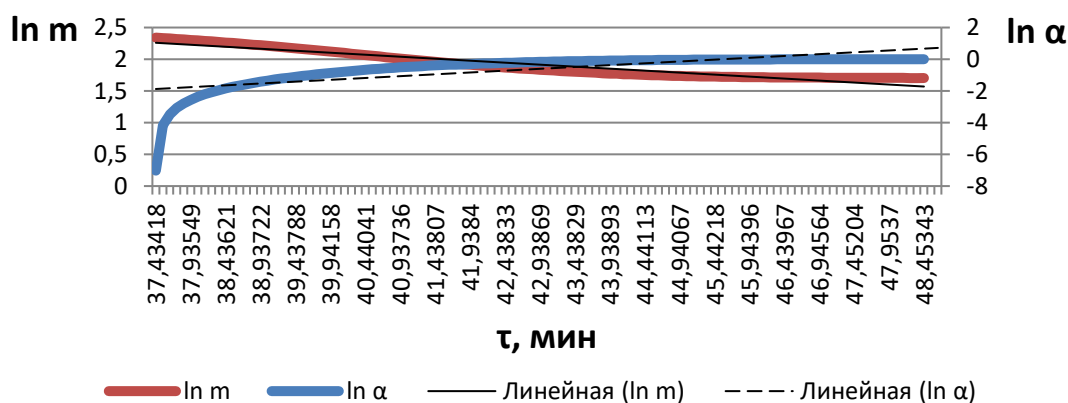
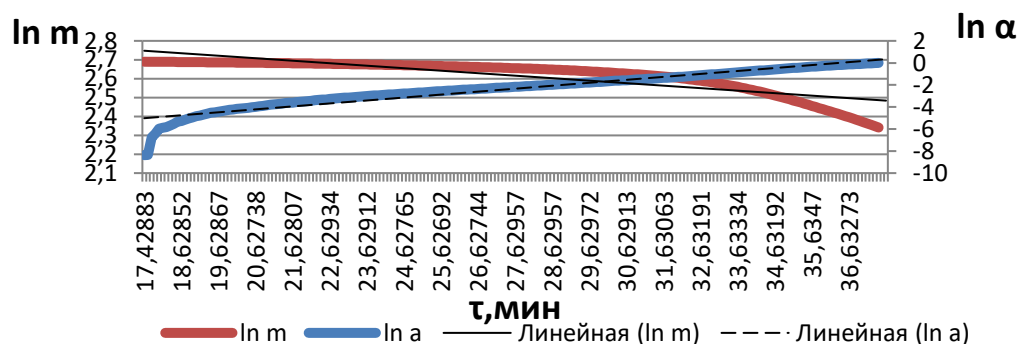
На кривой ДТГ в интервале температур 200–510 °C два близкорасположенных друг к другу пика (при 380 °C и 424,3 °C), а на ТГ кривой виден небольшой перегиб, что говорит о том, что разложение происходит в два этапа: первый – в интервале 200–400 °C (изменение массы: – 31,67 %), второй – в интервале 400–510°C (изменение массы: – 31,30%).

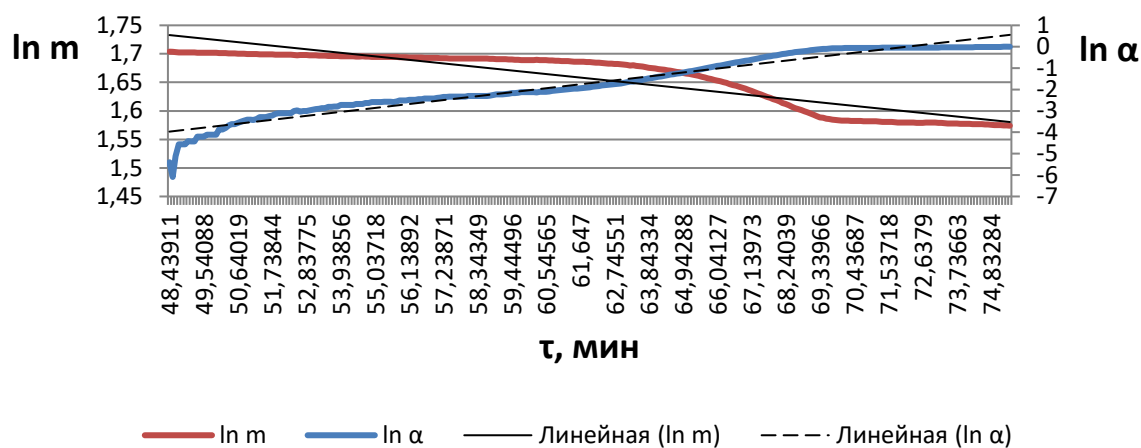
Отдельно для каждой стадии разложения были построены кинетические кривые и рассчитаны кинетические параметры.

### 3.4.1.1. Определение порядка реакции термического разложения резинотехнических изделий

Порядок реакции определяли по результатам термогравиметрических кривых РТИ в интервале температур 200–400 °С, 400–510 °С, 510–780 °С.

Так как при построении графиков (рисунок 3.20) зависимости в координатах логарифм массы – время, логарифм степени превращения – время, соответствующих уравнению первого порядка была получена прямая линия, значит реакция первого порядка.





в

**Рисунок 3.20** – Зависимости в координатах логарифм массы – время, логарифм степени превращения– время:

*a* – в интервале температур 200–400 °С, *б* – в интервале температур 400–510 °С, *в* – в интервале температур 510–780 °С.

### 3.4.1.2. Расчет энергии активации термического разложения резинотехнических изделий

По данным термогравиметрического анализа определили энергию активации неизотермического разложения, предэкспоненту.

Ранее установлено, что для уравнения термораспада РТИ приемлемо кинетическое уравнение первого порядка.

Графическая интерпретация экспериментальных данных в соответствии с уравнением в координатах  $\ln \left[ \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] - \frac{1}{T}$  (рисунок 3.22) дает прямую. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс позволяет вычислить энергию активации процесса, а отрезок, отсекаемый по оси ординат, – предэкспоненту.

Энергию активации рассчитали графическим методом из тангенса угла наклона прямой, соответствующей уравнению первого порядка к оси абсцисс для разных температурных интервалов.

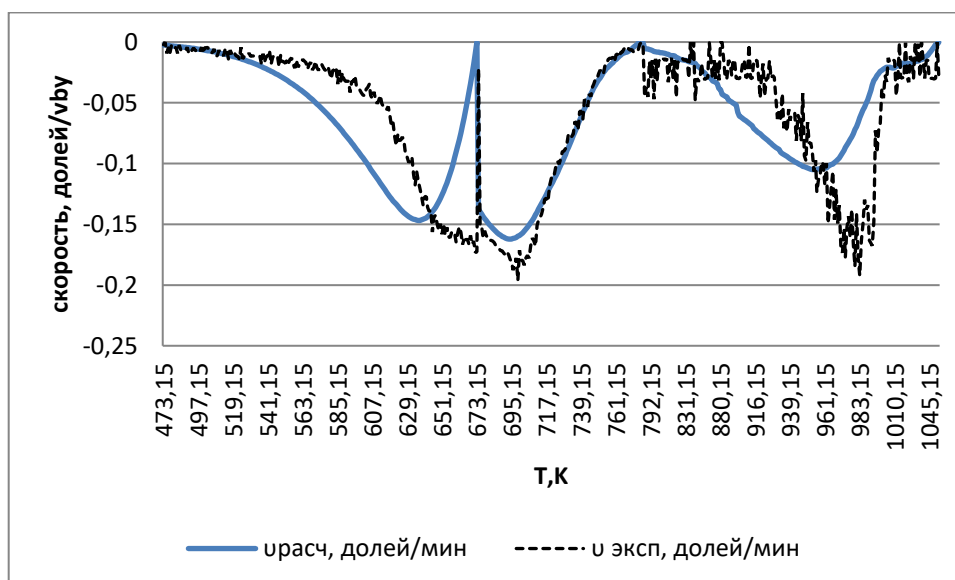
В интервале температур 200–400 °С  $\frac{E_a}{R} = tg\alpha = 8813,2$ , то с учетом R,  $E_a = 8,134 \times tg\alpha$ ,  $E_a = 71,686$  кДж/моль.

Отрезок, отсекаемый по оси ординат, позволяет определить предэкспоненту:  $\ln k_0 = 12,208$ , то  $k_0 = 2 \times 10^5 \text{ мин}^{-1}$ .

В интервале температур 400–510 °С  $\frac{E_a}{R} = tg\alpha = 13477$ , то  $E_a = 109,622$  кДж/моль. Определили предэкспоненту:  $\ln k_0 = 18,024$ , то  $k_0 = 6,73 \times 10^7 \text{ мин}^{-1}$ .

В интервале температур 510–780 °С  $\frac{E_a}{R} = tg\alpha = 14899$ , то  $E_a = 121,188$  кДж/моль. Определили предэкспоненту:  $\ln k_0 = 13,793$ , то  $k_0 = 9,78 \times 10^5 \text{ мин}^{-1}$ .

Для сравнения экспериментальных данных и рассчитанных с применением полученных кинетических параметров построили зависимости скорости реакции от температуры (рисунок 3.21).

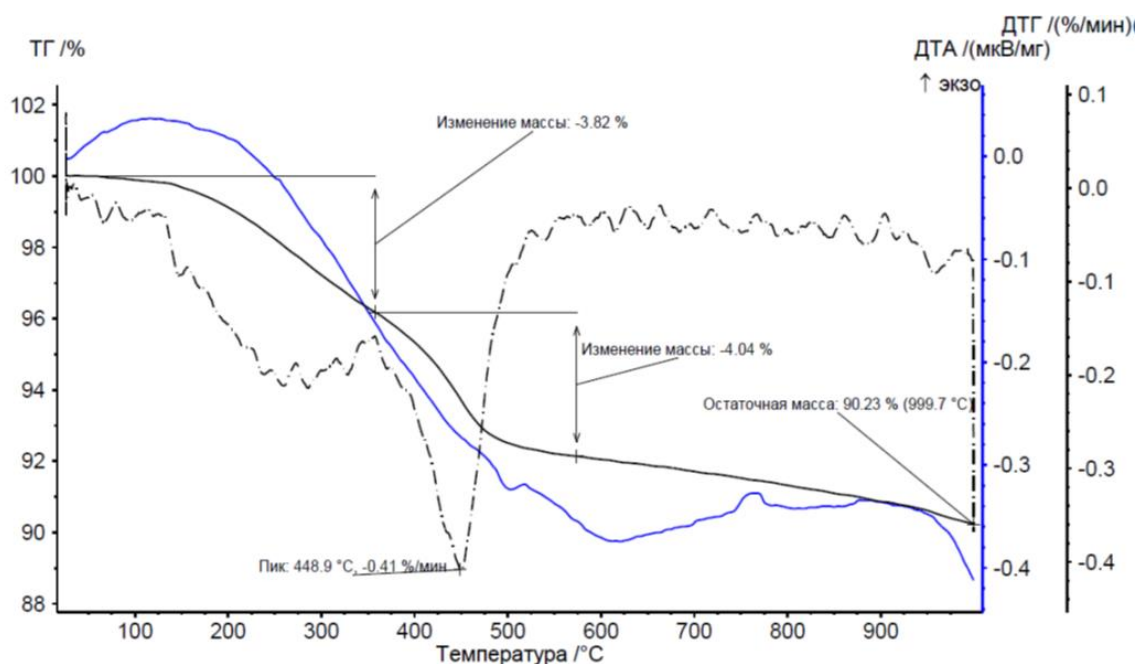


**Рисунок 3.21** – Зависимости экспериментальной и рассчитанной скорости реакции от температуры

Наименьшая скорость наблюдается в интервале температур 510–780°C, соответственно, данная стадия является лимитирующей и определяет скорость протекания процесса.

### 3.4.2. Определение кинетических параметров термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза

На основе термогравиметрических кривых углеродсодержащего остатка пиролиза автошин (рисунок 3.22) определили кинетические параметры различных стадий термической переработки [117, 118].



**Рисунок 3.22** – Термогравиметрические кривые углеродсодержащего остатка пиролиза

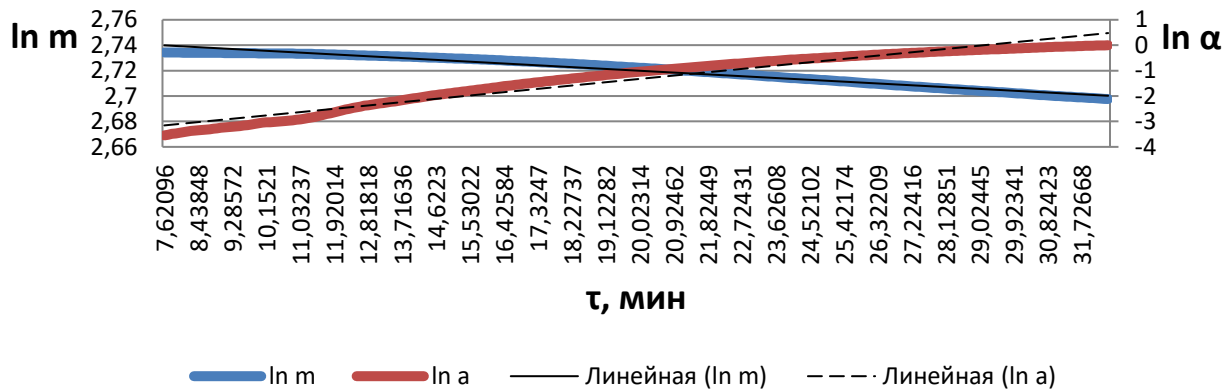
На термографической кривой обнаружено две стадии потери массы. Первая в интервале температур 100–350 °C (изменение массы: – 3,82%), вторая – в интервале 350–575 °C (изменение массы: – 4,03%).

Отдельно для каждой стадии разложения были рассчитаны кинетические параметры.

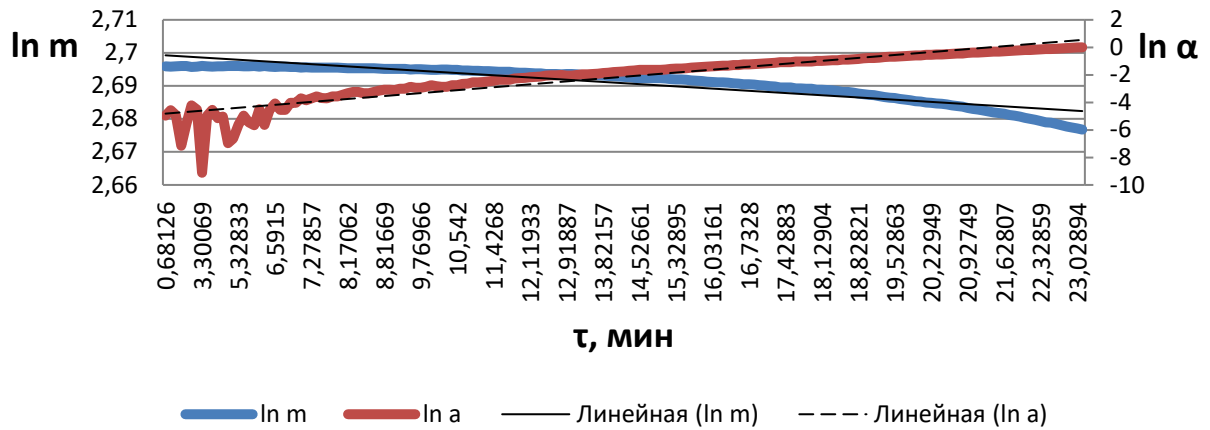
### 3.4.2.1. Определение порядка реакции термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин

Порядок реакции определяли по результатам термогравиметрических кривых углеродсодержащего остатка в интервале температур 100–350 °С, 350–575 °С.

Так как при построении графика (рисунок 3.23), соответствующего уравнению первого порядка были получены прямая линия, значит реакции первого порядка.



*a*



**б**

**Рисунок 3.23** – Зависимости в координатах логарифм массы – время, логарифм степени превращения – время

*a* – в интервале температур 100–350°C; *б* – в интервале температур 350–575 °C.

### 3.4.2.2. Расчет энергии активации термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин

По данным термогравиметрического анализа определили энергию активации неизотермического разложения.

Ранее установлено, что для уравнения процесса термической переработки углеродсодержащего остатка пиролиза автошин приемлемо кинетическое уравнение первого порядка.

Графическая интерпретация экспериментальных данных в соответствии с уравнением в координатах  $\ln \left[ \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] - \frac{1}{T}$  дает прямую. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс позволяет вычислить энергию активации процесса, а отрезок, отсекаемый по оси ординат, – предэкспоненту.

Энергию активации рассчитали графическим методом для разных температурных интервалов.

В интервале температур 100–350 °С  $\frac{E_a}{R} = tg\alpha = 4533,8$  , то  $E_a = 36,878$  кДж/моль. Определили предэкспоненту :  $\ln k_0 = 6,697$  , то  $k_0 = 8,10 \times 10^2$  мин<sup>-1</sup>.

В интервале температур 350–575 °С  $\frac{E_a}{RZ} = tg\alpha = 5998,5$  , то  $E_a = 48,792$  кДж/моль. Определили предэкспоненту:  $\ln k_0 = 5,795$  , то  $k_0 = 3,287 \cdot 10^2$  мин<sup>-1</sup>.

### 3.4.3 Теоретическое обоснование эффективности теплового воздействия на твердый углеродный остаток

Процессы термической деструкции углеродного компонента резинотехнических изделий, как и других твердых углеводородов условно состоят из четырех стадий.

На первой стадии деструкции твердых углеводородов протекают реакции внутримолекулярной перегруппировки, сопровождаемые отщеплением кислородсодержащих функциональных групп. Энергия активации этих реакций довольно низкая и составляет 15–25 кДж/моль. Низкое ее значение свидетельствует о том, что деструкция основной макромолекулярной структуры еще не наступает. Образование летучих продуктов на этой стадии связано также с десорбцией содержащихся в углеродном компоненте газов [119].

Физически связанная влага, адсорбируемые твердыми углеводородами газы, такие как диоксид углерода, метан, компоненты воздуха выделяются при нагревании до 120 °С. Термические превращения начинаются при температуре около 200 °С. При этом не наблюдается заметного разложения органической массы углеводородов, хотя не исключены определённые изменения её внутренней структуры.



При нагреве до 200 °С выделяются окклюдированные газы (CO<sub>2</sub> , CH<sub>4</sub> , иногда воздух). Количество этих газов незначительно, и их выделение не является еще результатом разложения. Разложение начинается при температуре несколько выше 200 °С, когда выделяются небольшие количества паров пирогенетической воды и частично углекислоты [103].

Вторая стадия характеризуется деструкцией макромолекулярной структуры углеродной составляющей резинотехнических изделий, когда образуются свободные радикалы, находящиеся при температуре процесса во всех агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом. Этот процесс характеризуется энергией активации, изменяющейся от 120 до 215 кДж/моль. При рекомбинации газообразных свободных радикалов образуются свои характерные для этой стадии летучие продукты.

При достижении температуры порядка 300 °С ( $\pm 25$  °С) начинается собственно разложение резинотехнических изделий. Оно сопровождается выделением не только паров воды и углекислоты, но и сероводорода и незначительных количеств органической серы (меркаптанов, тиоэфиров). Твердый углеводород разлагается еще не значительно, но уже частично или полностью теряет способность спекаться, изменяет свои поверхностные свойства, становится более гидрофобным, ухудшается его способность брикетироваться и т.д.

На этом этапе заметно уменьшается содержание кислорода в твердых углеводородах, но расщепление химических связей происходит только на концевых участках макромолекул. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы резинотехнических изделий ещё не происходит [119].

При повышении температуры до 400 °С ( $\pm 25$  °С) резинотехнические изделия начинают разлагаться более интенсивно. Выделяется значительное количество метана и его гомологов, олефинов, масел. В этот период резинотехнические изделия могут переходить в пластичное состояние.

На третьей стадии протекают реакции поликонденсации в результате взаимодействия свободных радикалов с образованием в твердой фазе структуры

полукокса и вторичных летучих продуктов. Энергия активации этого процесса имеет значения, находящиеся для разных углей в диапазоне 40...80 кДж/моль. В условиях непрерывного повышения температуры одновременно протекают и реакции деструкции жидких и твердых промежуточных продуктов.

При увеличении температуры до 500 °С разложение еще больше интенсифицируется, выделяется много паров смолы, парообразных жидких углеводородов и газообразных углеводородов, начинается выделение в значительных количествах водорода, разложение азотистых и кислородных соединений. При достижении температуры 500 °С пластическая масса настолько разлагается, что затвердевает.

Нагревание до 500 °С (иногда несколько выше, но не более 600 °С) для получения твердого остатка и жидких и газообразных продуктов разложения имеет большое практическое значение. В промышленности этот процесс носит название полукоксования.

Четвертая стадия термической деструкции резинотехнических изделий охватывает диапазон температур от температуры образования полукокса и до температуры конца процесса коксования и заключается в твердофазной конденсации. Низкие значения эффективной энергии активации на этой стадии (~ 40 кДж/моль) свидетельствуют о том, что скорость твердофазной конденсации мало зависит от температуры [103].

На данной стадии происходит фактически пиролиз не твердого углеводорода, а продуктов, полученных из него при температуре 500 °С, т.е. при полукоксовании, а именно: полукокса, первичной смолы и первичного газа. Каждый из этих продуктов претерпевает самостоятельный путь разложения, хотя разложение последних двух продуктов, происходящее в паровой фазе, взаимосвязано.

Твердый остаток претерпевает физические изменения: он может давать усадку и в большей или меньшей степени образуются трещины. Протекают и дальнейшие химические изменения органического вещества остатка, поскольку

продолжается значительное выделение водорода, но не смол. Выделение смолы заканчивается при 550–600 °С.

При подъеме температуры до 700°С пиролиз подходит к своеобразной критической точке, характеризующейся резким и быстрым выделением газа, главным образом водорода. Происходит значительное «отгазовывание» твердого остатка.

При нагреве до 900–1000°С твердый остаток выделяет еще некоторое количество газа и образуется плотный трещиноватый остаток [119].

## Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОБЛАГОРОЖЕННОГО ТВЕРДОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

### 4.1. Исследование возможности использования углеродсодержащего остатка в качестве адсорбента

#### 4.1.1 Определение суммарного объема пор по воде

Результатов определения суммарного объема пор углеродсодержащего остатка пиролиза автошин (таблица 4.1) показывают, что при облагораживании термической переработкой объем пор увеличивается в 2 раза, становится соизмеримым с суммарным объемом пор некоторых марок активированного угля (0,7–0,8 см<sup>3</sup>/г).

**Таблица 4.1** – Результаты определения суммарного объема пор по воде

Образец	Суммарный объем пор $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г
исходный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза	0,27
твердый углеродсодержащий остаток пиролиза, облагороженный термической переработкой	0,57

#### 4.1.2. Определение адсорбционной активности по йоду

Из-за небольшого размера молекул йода, процесс сорбции йода протекает по всей поверхности адсорбента, как в макро-, мезо-, так и в микропорах [120].

Установлено, что адсорбционная активность твердого остатка пиролиза по йоду зависит от крупности частиц адсорбента и времени проведения реакции с йодом. Адсорбционная способность возрастает с увеличением времени

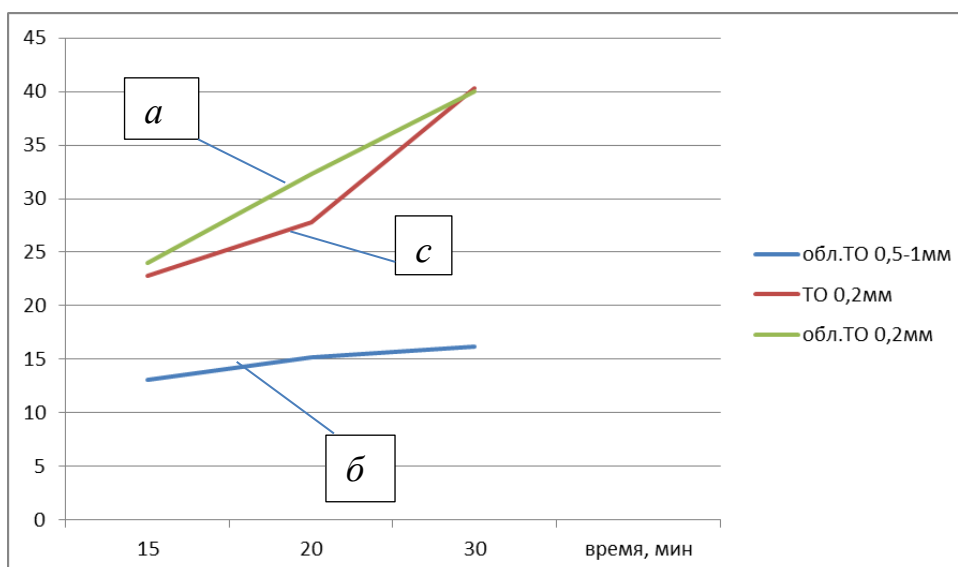
взаимодействия с раствором йода, снижается при увеличении размеров частиц адсорбента (таблица 4.2).

**Таблица 4.2** – Зависимость адсорбционной активности углеродсодержащего остатка пиролиза от времени, крупности кусков углеродного остатка.

Образец	Адсорбционная активность сорбента по йоду в зависимости от времени проведения реакции, %		
	15 мин	20 мин	30 мин
твёрдый углеродсодержащий остаток пиролиза, обогащенный термической переработкой, класс крупности 0,2мм	23,98	32,28	40,01
твёрдый углеродсодержащий остаток пиролиза, обогащенный термической переработкой, класс крупности 0,5-1мм	13,13	15,20	16,17
исходный твёрдый углеродсодержащий остаток пиролиза, класс крупности 0,2мм	22,78	27,78	40,32

Рисунок 4.1 демонстрирует, что обогащенный твёрдый углеродсодержащий остаток, класс крупности 0,2 мм (зависимость *a* на рисунке 4.1) обладает наилучшей адсорбционной активностью при времени взаимодействия с йодом 15, 20 мин, по сравнению с исходным (*c*). Результаты определения адсорбционной активности образцов исходного и обогащенного твёрдого остатка одного класса крупности становятся одинаковыми при 30 мин.

Таким образом, можно сделать вывод, что адсорбционная активность углеродсодержащего остатка по йоду зависит от крупности частиц адсорбента и времени проведения реакции с йодом.



**Рисунок 4.1** – Зависимость адсорбционной активности твердого остатка пиролиза по йоду от времени, крупности кусков углеродного остатка: *a* – твердый остаток пиролиза, облагороженный термической переработкой, класс крупности 0,2 мм; *б* – твердый остаток пиролиза, облагороженный термической переработкой, класс крупности 1,0–1,5 мм; *с* – исходный твердый остаток пиролиза, класс крупности 0,2мм.

### 4.1.3 Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому

Адсорбционная активность твердого углеродсодержащего остатка по метиленовой сини характеризует количество макропор, так как большие и плоские молекулы метиленовой сини могут адсорбироваться преимущественно в макропорах [121].

Установлено, что адсорбционная активность облагороженного твердого углеродсодержащего остатка по индикатору метиленовому голубому выше, чем у исходного и соизмерима с адсорбционной активностью некоторых марок активированного угля (таблица 4.3) [122].

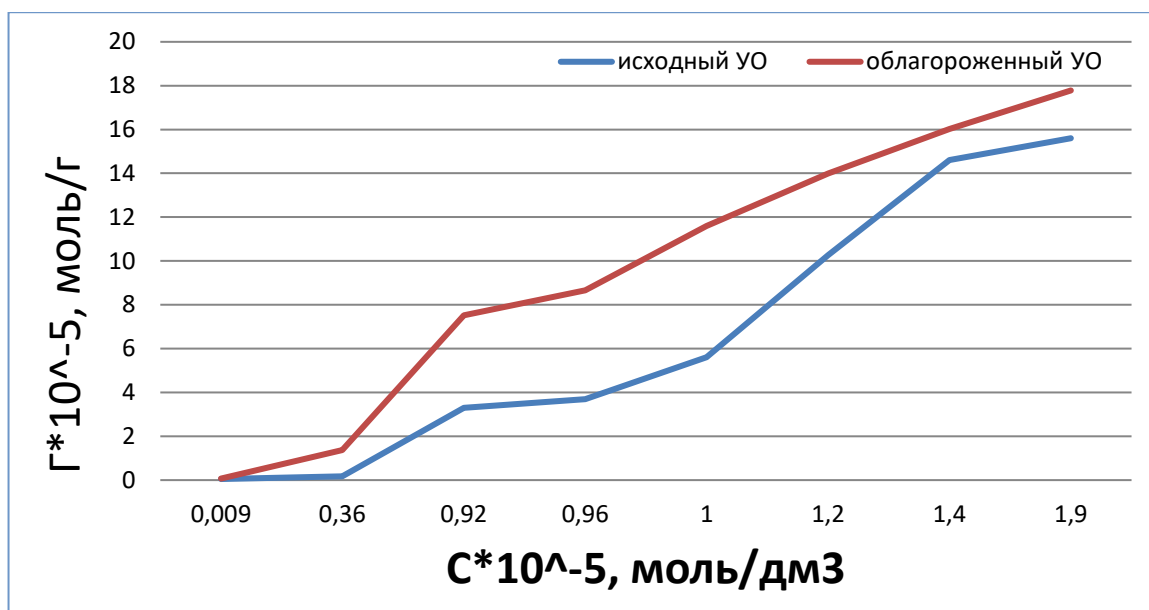
**Таблица 4.3** – Адсорбционная активность твердого остатка пиролиза автошин по индикатору метиленовому голубому

Наименование образца	Адсорбционная активность по индикатору метиленовому голубому, мг/г
активированный уголь	210
исходный твердый остаток пиролиза	116
облагороженный твердый остаток пиролиза	224

#### **4.1.4 Изотермы адсорбции метиленовой сини на твердом углеродном остатке.**

В ходе работы были получены изотермы адсорбции (рисунок 4.2), которые являются основным критерием при выборе адсорбентов для конкретных технологических процессов. Вид изотерм адсорбции позволяет получить информацию о структуре адсорбентов, тепловом эффекте, сопровождающем процесс и другие физико-химические и технологические характеристики системы [123].

По виду полученных изотерм адсорбции [124] 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 [125–127].



**Рисунок 4.2** – Изотермы адсорбции метиленовой сини на твердом углеродсодержащем остатке

#### **4.1.5 Возможность использования углеродного остатка в качестве адсорбента**

Исследована возможность использования облагороженного углеродного остатка в качестве адсорбента для фенола из водных растворов.

Углеродные адсорбенты возможно получать из различных материалов, которые содержат в большем или меньшем количестве сложные органические соединения, способные при определенных условиях образовывать твёрдый углеродный остаток.

По типу взаимодействия адсорбата и адсорбента различают физическую адсорбцию и хемосорбцию.

Физическая адсорбция возникает сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. Эти адсорбционные силы обеспечивают притяжение атомов (молекул); на очень близком расстоянии проявляются короткодействующие силы отталкивания. Физическая адсорбция происходит на активных центрах во впадинах поверхности



[121]. Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата и приходится на выступы рельефа поверхности [127].

Физическая адсорбция органических веществ из водных растворов наиболее сильно проявляется при использовании в качестве адсорбентов углеродных материалов, поскольку энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул воды с атомами углерода, образующими поверхность углеродных тел, намного меньше энергии дисперсионного взаимодействия этих атомов с атомами углеродного скелета органических молекул [122]. Энергия дисперсионного взаимодействия органических молекул с адсорбентом особенно высока в тех случаях, когда углеродные скелеты молекул адсорбента имеют плоскую структуру и характеризуются сопряженной системой  $\pi$ -связей, как это наблюдается, например, в ароматических соединениях [121].

При адсорбции из растворов на поверхности углеродного остатка пиролиза параллельно могут протекать два процесса – адсорбция молекул растворенного вещества и адсорбция молекул растворителя.

Малополярные адсорбенты, каким является углеродсодержащий остаток пиролиза, лучше адсорбируют неполярные органические соединения.

Вследствие гидрофобности, углеродные материалы являются наиболее подходящими сорбентами для очистки воды от различных примесей органической природы, так как незначительно поглощают основной компонент – воду.

Была исследована возможность очистки воды от фенола твердым углеродсодержащим остатком пиролиза. Сорбционная очистка воды выполнялась на лабораторной установке. В качестве адсорбента использовали облагороженный твердый остаток пиролиза с размерами частиц 0,5–2 мм. При пропускании через фильтр водного раствора фенола концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> эффективность очистки составила около 35 %, а при концентрации 0,1 г/дм<sup>3</sup> – около 85%. При повторном использовании фильтра поглотительная способность снижается до 50 %. Для реактивации отработанного адсорбента использовали те же технологические

приемы, что и при его производстве. Реактивация отработанного адсорбента обеспечивает полное восстановление его адсорбционных свойств и возможность многократного использования [128, 129].

## **4.2. Водоуглеродное топливо на основе твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин**

Разработан состав и способ получения высококонцентрированного низкзолного водоуглеродного топлива, полученного из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза с низкой сернистостью [130]. Уникальность полученного водоуглеродного топлива заключается в его пригодности для прямого сжигания в различных энергетических установках, котлах и печах, оно подходит для транспортировки по трубопроводам и может заменить в объектах, использующих топливо, традиционные виды топлива, такие как уголь, мазут и газ.

Для приготовления водоуглеродного топлива твердый остаток пиролиза с исходной зольностью 11,40–11,66 % масс., сернистостью 1,2 масс. % был измельчен до крупности частиц 0,1 мм, обогащен на установке методом масляной агломерации для получения глубоко обогащенных концентратов.

Твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин относится к среднезольным отходам, это препятствует его использованию.

Получены концентраты с зольностью и сернистостью, не превышающими 4,5–5,5 % масс. и 0,2 % масс., соответственно. Это говорит о том, что полученные концентраты приемлемо применять в энергетике. Высокий выход конечного продукта (до 84 % масс.) и более низкая зольность и сернистость концентратов обусловлены полнотой разделения органической и минеральной частей твердого

остатка пиролиза автошин в процессе обогащения методом масляной агломерации.

Характеристики полученного концентрата представлены в таблице 4.4.

**Таблица 4.4** – Характеристики концентрата

$A^d$ , % масс. (зольность)	$W^a$ , % масс. (влажность)	$V^{daf}_t$ , % масс. (выход летучих веществ)	$Q_s^r$ , ккал/кг (теплота сгорания)	$S^d_t$ , % масс. (сернистость)
4,0–5,5	8,5–10,5	6,0–8,0	7000–7500	0,2

После того, как полученный концентрат с гранулами 2–3 мм был отделен от воды и минеральных примесей на сите с ячейками 0,5 мм, гранулы поступали в шаровую мельницу, где осуществлялось мокрое измельчение с реагентом-стабилизатором. Это взрыво-, пожаробезопасный и экологически оправданный процесс.

Гумат натрия в количестве 1–2% к массе обогащенного концентрата использовался в качестве реагента-стабилизатора. Мокрое измельчение проводилось до получения частиц размером менее 0,25 мм в течение 20–25 минут.

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

Полученное водоуглеродное топливо сохраняет устойчивость в течение 30–40 суток при вязкости 0,6–0,8 Па·с и имеет технические характеристики, представленные в таблице 4.5.

**Таблица 4.5** – Технические характеристики полученного водоуглеродного топлива

Концентрация твёрдой фазы, % масс.	$W^a$ , % масс. (влажность)	$Q_s^r$ , ккал/кг (теплота сгорания)	Вязкость, Па·с	$A^d$ , % масс. (зольность)	$S^d_t$ , % масс. (сернистость)
--	--------------------------------	--	-------------------	-----------------------------------	------------------------------------

59–62	38–41	4000–4500	0,6–0,8	5,0–5,5	0,1–0,2
-------	-------	-----------	---------	---------	---------

Применение полученного из твердого остатка пиролиза отходов РТИ водоуглеродного топлива позволит улучшить экологическую обстановку за счет утилизации твердого остатка пиролиза, который в настоящий момент не находит широкого применения, расширит сырьевую базу для энергетики путем использования альтернативных видов топлив.

### 4.3. Получение формованного топлива из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин

Предварительно твердый углеродсодержащий остаток пиролиза с исходной зольностью 11,40–11,66 % масс. и сернистостью 1,2 масс. % был измельчен до крупности частиц 0,1 мм, обогащен на лабораторной установке методом масляной агломерации. В качестве реагента обогащения использовали жидкую фракцию пиролиза автошин в количестве 4,0–6,0% к массе воды, используемой для обогащения [131].

Получен концентрат с характеристиками, представленными в таблице 4.6.

**Таблица 4.6** – Характеристики концентрата

$A^d$ , % масс. (зольность)	$W^a$ , % масс. (влажность)	$V^{daf}_t$ , % масс. (выход летучих веществ)	$Q_s^r$ , ккал/кг (теплота сгорания)	$S^d_t$ , % масс. (сернистость)
4,0–5,5	8,5–10,5	6,0–8,0	7500–8600	0,2

Полученный концентрат гранулировали, размеры гранул составили 1,5–2 см, нанесли на поверхность гранул водостойкое, поглощающее запах покрытие из нефтяных продуктов (парафин).

Технические характеристики конечного продукта (формованного топлива в виде гранул) представлены в таблице 4.7.

**Таблица 4.7** – Технические характеристики полученного формованного топлива (гранулы)

Физические испытания			Топливные характеристики		
Сжатие, кг/см <sup>3</sup>	Истирание, % содержание кусков размером ≥25 мм	Сбрасывание, % содержание кусков размером ≥25 мм	A <sup>d</sup> , % масс. (зольность)	Q <sub>s</sub> <sup>r</sup> , ккал/кг (теплота сгорания)	S <sup>d</sup> <sub>t</sub> , % масс. (сернистость)
18–20	60–90	85–99	5,4–10,0	7000–7500	0,1–0,2

Кроме того, был разработан способ получения топливного брикета на основе углеродсодержащего остатка пиролиза, предварительно обогащенного методом масляной агломерации [132].

Брикеты используются в угольной, коксохимической, металлургической, химической и других отраслях промышленности, а также как бытовое топливо. Углебрикетное производство позволяет получать высокосортное и транспортабельное топливо улучшенного качества, сокращать потери при хранении, перевозках и сжигании, резко повышается теплота сгорания топлива, создает дополнительные сырьевые ресурсы для производства малодымного и бездымного топлива, расширяет сырьевую базу за счет использования отходов различных производств. Для придания бытовым брикетам повышенной термической и механической прочности, а также бездымности их подвергают термообработке [133].

В качестве реагента обогащения использовали отработанное машинное масло в количестве 4,0–6,0% к массе воды, используемой для обогащения, в качестве связующего – карбамид в количестве 8,0–10% к массе обогащенного концентрата.

Характеристики концентрата, полученного на выходе с установки для обогащения, представлены в таблице 4.8.

**Таблица 4.8** – Характеристики концентрата

$A^d$ , % (зольность)	$W^a$ , % масс. (влажность)	$V^{daf}_t$ , % масс. (выход летучих веществ)	$Q_s^r$ , ккал/кг (теплота сгорания)	$S^d_t$ , % масс. (сернистость)
5,5–6,5	8,5–10,5	6,0–8,0	7500–8000	0,25

Смешивали полученный концентрат и разогретый до 100–133 °С карбамид в количестве 8,0–10,0% к массе исходного концентрата вручную или с помощью смесительной машины до тех пор, пока связующий компонент не распределится равномерно по всему объему концентрата, полученную смесь загружали в пресс-форму, прессовали ступенчато.

Выбор в качестве связующего карбамида обусловлен его доступностью и невысокой стоимостью. Карбамид производится в промышленности в больших объемах, низкая стоимость его на рынке делает его легко доступным. Расход связующего (карбамида) определяли потребностью для формирования прочного топливного брикета.

В таблице 4.9 представлены технические характеристики полученного твердого топлива (брикетов).

**Таблица 4.9** – Технические характеристики полученных топливных брикетов

Физические испытания			Топливные характеристики		
Сжатие, кг/см <sup>3</sup>	Истирание, % содержание кусков размером $\geq 25$ мм	Сбрасывание, % содержание кусков размером $\geq 25$ 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

Таким образом, получены топливные брикеты с низкой себестоимостью, низкой зольностью и сернистостью из мелкодисперсного отхода (твердого остатка пиролиза отходов РТИ).

Для брикетирования твердого углеродсодержащего остатка, обогащенного термической переработкой, в качестве связующего

использовали жидкое стекло в количестве 10% от массы облагороженного остатка. Результаты испытаний показали высокую прочность образцов. Недостатком метода является высокая зольность полученных брикетов.

Получено формованное композиционное топливо [134] повышенной прочности, с низкой зольностью и сернистостью, приготовленное из концентрата твердого углеродного остатка пиролиза и полиэтилена в качестве связующего вещества, что позволяет более полно утилизировать отходы РТИ и вторполимеры.

Композиционное топливо на основе твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин, получали, предварительно обогатив его методом масляной агломерации. В качестве реагента обогащения использовался топочный мазут М-100 в количестве 4,0–6,0 % к массе твердого остатка пиролиза автошин, в качестве связующего – вторичный полимер (полиэтилен) в соотношении 7,0–10 % полиэтилена к 90–93 % масс. обогащенного концентрата.

Характеристики полученного после обогащения концентрата представлены в таблице 4.10.

**Таблица 4.10** – Характеристики концентрата

$A^d$ , % масс. (зольность)	$W^a$ , % масс. (влажность)	$V^{daf}_t$ , % масс. (выход летучих веществ)	$Q_s^r$ , ккал/кг (теплота сгорания)	$S^d_t$ , % масс. (сернистость)
5,0–5,5	6,5–8,5	8,0–9,0	7600–8100	0,25

Полученный концентрат смешали с измельченным вторичным полимером (полиэтилен), 7–10 % к массе обогащенного концентрата, вручную или с помощью смесительной машины перемешивали до тех пор, пока связующий компонент не распределится равномерно по всему объему концентрата, затем производили загрузку полученной смеси в пресс-форму, пресс-форму помещали в муфельную печь и выдерживали в течение 30 мин под воздействием температуры 170–180°C для полного расплавления связующего полимера, нагретую пресс-форму помещали под пресс и плавно доводили нагрузку до 100 кг/см<sup>2</sup>, на выходе получили прочный брикет композиционного топлива.

Выбор полиэтилена в качестве связующего обусловлен тем, что при его сжигании выделяется наименьшее количество летучих соединений, сопоставимое с их количеством при сжигании природного газа. Расход связующего определяли потребностью для формирования прочного топливного брикета.

Технические характеристики полученного твердого композиционного топлива представлены в таблице 4.11.

**Таблица 4.11** – Технические характеристики полученного композиционного топлива

Физические испытания			Топливные характеристики		
Сжатие, кг/см <sup>3</sup>	Истирание, % содержание кусков размером $\geq 25$ мм	Сбрасывание, % содержание кусков размером $\geq 25$ мм	A <sup>d</sup> , % масс. (зольность)	Q <sub>s</sub> <sup>r</sup> , ккал/кг (теплота сгорания)	S <sup>d</sup> <sub>t</sub> , % масс. (сернистость)
80	80–90	80–99	5,0–5,5	6800–8000	0,25–0,3

#### 4.4. Ионистры на основе твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин

На сегодняшний день наиболее перспективным подходом к разработке высокопроизводительных накопителей электроэнергии является использование элементов на основе материалов на основе углерода – ионисторов.

Очевидны их преимущества: относительно невысокая стоимость и безвредность для окружающей среды; и их использование при отключении централизованной сети может обеспечивать энергетическую безопасность.

Отличие ионисторов от конденсаторов в отсутствии между их электродами диэлектрика. Electrodes производятся из материалов с противоположным типом носителя заряда.



Ионисторы нашли широкое применение в автомобильной промышленности в производстве гибридных транспортных средств; как источник резервного питания для сотовых телефонов, бытовой техники. Ионистор способен накапливать и удерживать электрический заряд. Это свойство представляет особый интерес для разработки нового электрооборудования [135].

Для сборки ионисторов использовали твердый углеродсодержащий остаток пиролиза, облагороженный термической переработкой, как легкодоступное дешевое сырье с высоким содержанием углерода, являющееся альтернативой использования кокса и графита в элементах [136, 137].

В ходе исследований 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 [138]. Однако материал обладает невысокой прочностью, легко поддается измельчению, что дает возможность изменять размеры зерен углеродсодержащего остатка.

Ионисторы получали путем смешивания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин со связующим, в качестве которого использовался синтетический лак. Полученную шихту наносили на поверхность изолирующего материала (рисунок 4.3).



**Рисунок 4.3** – Ионистор из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин, облагороженного термической переработкой

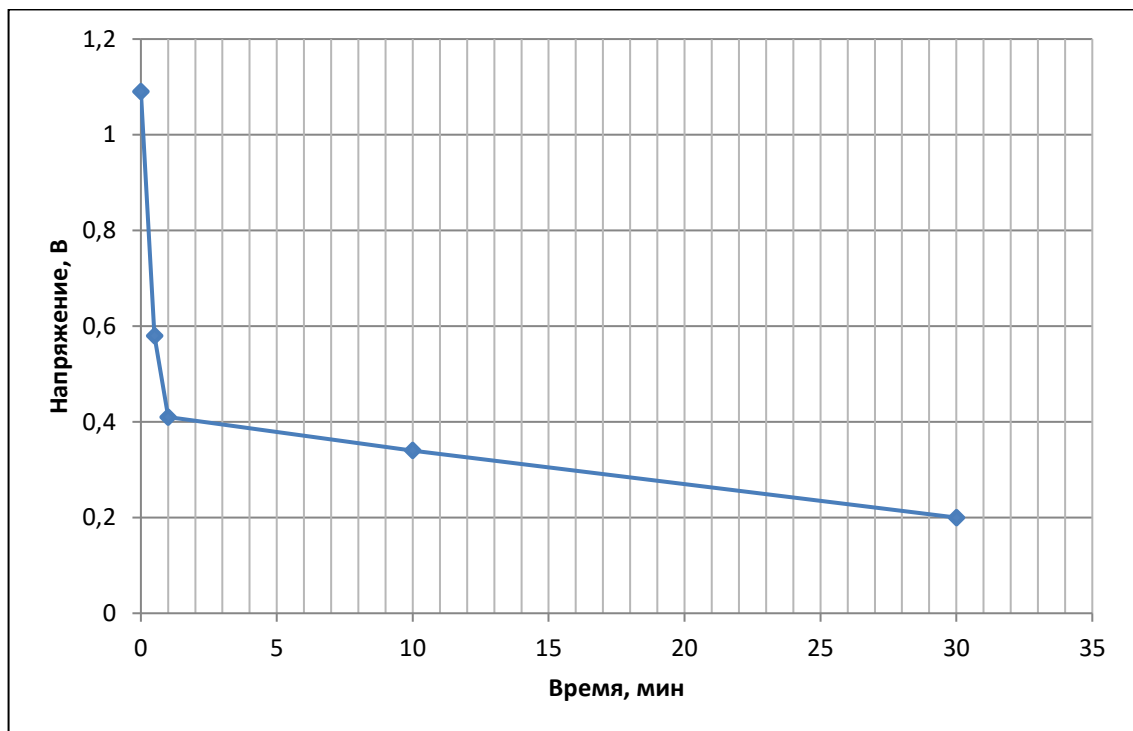
Электроды ионистора с изначальным зарядом 0 В были погружены в раствор электролита (разбавленную серную кислоту в соотношении 1:3), была

проведена их зарядка от блока питания, имеющего выходное напряжение 5 В, в течение одной минуты. Отключив ионисторы от зарядного устройства, произвели серию замеров напряжения на образце, результаты которых приведены в таблице 4.12.

**Таблица 4.12** – Результаты измерений напряжения

№ п/п	Время с момента отключения блока питания, мин	Напряжение на образце, В
1	0	1,09
2	0,5	0,58
3	1	0,41
4	10	0,34
5	30	0,20

Проанализировав данные, наблюдали уменьшение напряжения в два раза за 30 секунд (рисунок 4.4).



**Рисунок 4.4** – График зависимости напряжения от времени

На графике наглядно прослеживается скачок напряжения на образце. Возможно, это связано с тем, что частицы углеродсодержащего остатка слишком

большого диаметра 0,5 мм, в связи с этим частицы имеют слишком малую площадь соприкосновения друг с другом для длительного удержания заряда.

Предположительно, полученный образец ионистора является эффективным для кратковременных циклов работ. Для работы в качестве полноценного постоянного источника питания необходимо увеличить площадь соприкосновения частиц друг с другом, не изменяя при этом характеристик материала. Также важно учитывать размер готового изделия, он должен быть минимальным.

В ходе исследований было решено собрать ионистор способом, в основу которого положен способ брикетирования. Для этого твердый углеродсодержащий остаток пиролиза, облагороженный термической переработкой, вместе со связующим был помещен под пресс. Давление прессования составляло 100 кгс/см<sup>2</sup>. Время нахождения материала под давлением около 5 секунд. После извлечения из пресс-формы образец сушился в течение суток. Затем, используя два брикета, представленных на рисунке 4.5, был собран ионистор. Толщина брикета составляет 2–3 мм. Данная толщина является оптимальной, так как при меньшей толщине, брикет невозможно извлечь из пресс-формы, а при большей толщине значительно увеличивается размер изделия при незначительных изменениях его характеристик.



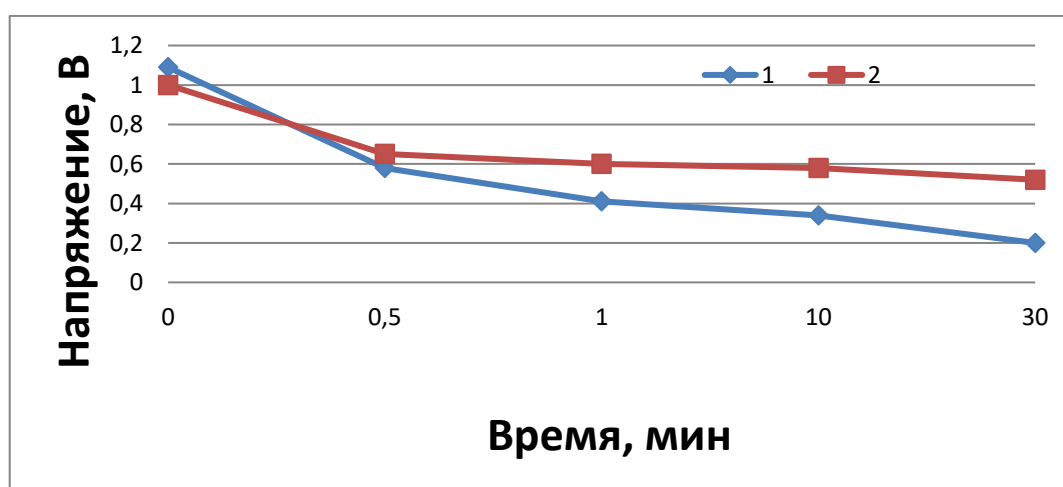
**Рисунок 4.5** – Ионистор из брикетированного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин, облагороженного термической переработкой

После сборки ионистор был погружен в раствор электролита (разбавленную водой серную кислоту, в соотношении 1:3 по объему [139]). После зарядки были проведены замеры напряжения, результаты которых представлены в таблице 4.13.

**Таблица 4.13** – Результаты измерения напряжения на брикетах

№ п/п	Время с момента отключения блока питания, мин	Напряжение на образце из брикетированного твердого углеродсодержащего остатка пиролиза, облагороженного термической переработкой, В
1	0	1,00
2	0,5	0,65
3	1	0,60
4	10	0,58
5	30	0,52

Так же, как и на ионисторах, изготовленных без брикетирования, наблюдалось падение напряжения, однако оно было уже плавным после 30 секунд с момента отключения от блока питания (рисунок 4.6).



**Рисунок 4.6** – Графическая зависимость напряжения на ионисторе от периода времени с окончания зарядки

Данное исследование проведено с целью сравнения характеристик ионисторов изготовленных разными методами.

На кривой 1 рисунка 4.6 (образец из твердого углеродсодержащего остатка пиролиза, облагороженного термической переработкой) наблюдается резкое падение напряжения сразу после отключения ионистора от блока питания, затем

наблюдается линейное падение напряжения. На кривой 2 рисунка 4.6 (ионистор, изготовленный методом брикетирования) наблюдается небольшой скачок напряжения после отключения от зарядного устройства, после чего незначительное изменение показателей.

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.), зольности (6,50–10,00% 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. Это расширит функциональность технологий переработки отходов РТИ, сделает их гибкими и рентабельными.

#### **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 литературы

1. Цели устойчивого развития в Российской Федерации. 2020: Крат. стат. сб./ Росстат – М., 2020 – 79 с.
2. Послание Президента Федеральному Собранию // Президент России : сайт. – URL: <http://www.kremlin.ru/events/president/news/65418> (дата обращения: 04.09.2021)
3. Тарасова, Т.Ф. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин / Т.Ф. Тарасова, Д.И. Чапалда // Вестник ОГУ. – 2006. – № 2–2. – С. 130–135.
4. Норматив утилизации для экологического сбора в 2023 году. Сроки и порядок уплаты экологического сбора / Сайт ППТ. РУ. – URL: <https://ppt.ru/art/nalogi/eco-sbor-stavki> (дата обращения 12.03.2023)
5. Распоряжение Правительства РФ от 31.12.2020 N 3721-р «Об утверждении перечней товаров, упаковки товаров, подлежащих утилизации после утраты ими потребительских свойств» – КонсультантПлюс . – URL: <https://demo.consultant.ru/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=373601#06562450936652466>
6. Gulzad, A. Recycling and pyrolysis of scrap tire/ Report on academic and scientific activities in training course at the slovak university of technology in Bratislava. 2011.
7. Ерофеева, Д. А. Физические и химические основы технологии утилизации автопокрышек с использованием криогенных установок / Д. А. Ерофеева, Г. В. Ларина // Бюллетень результатов научных исследований. – 2012. – № 3(4). – С. 32–41.
8. Внукова, Л. В. Современные технологические линии переработки изношенных автопокрышек. Основные направления использования активного порошка дискретно девулканизированной шинной резины / Л. В. Внукова и др. // Вторичные ресурсы. – 2008. – №3. – С. 15–18.
9. Лотош, В. Е. Переработка отходов природопользования / В. Е. Лотош. – Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 503 с.



10. Adhikari, B. Reclamation and recycling of waste rubber / B. Adhikari, D. De, S. Maiti // *Progress in Polymer Science*. – 2000. – V. 25, № 7. – P. 909–948. – ISSN 0079-6700 – DOI 10.1016/S0079-6700(00)00020-4 – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670000000204> (дата обращения: 25.01.2023)
11. Berekaa, M. M. Effect of pretreatment of rubber material on its biodegradability by various rubber degrading bacteria / M. M. Berekaa, A. Linos, R. Reichelt [et al.] // *FEMS Microbiology Letters*. – 2000. – V. 184, № 2. – P. 199-206. – DOI 10.1111/j.1574-6968.2000.tb09014.x – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/10713421/#affiliation-1> (дата обращения: 25.01.2023)
12. Tsuchii, A. Microbial degradation of natural rubber vulcanizates / A. Tsuchii, T. Suzuki, K. Takeda // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1985 – V.50, № 4. – P. 965–970. – DOI 10.1128/aem.50.4.965-970.1985. – URL: <https://journals.asm.org/doi/abs/10.1128/aem.50.4.965-970.1985> (дата обращения: 25.01.2023)
13. Tsuchii, A. Microbial degradation of tyre rubber particles / A. Tsuchii, Yu. Tokiwa // *Biotechnology Letters*. – 2001. – V. 23. – № 12. – P. 963-969. – DOI 10.1023/A:1010593807416 – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=5033463> (дата обращения: 29.05.2023). – Режим доступа: после регистрации.
14. Горовец, В.Г. Утилизация шин. Проблема и ее аспекты / В.Г. Горовец // *Автотранспортное предприятие*, 2005. – №4 – С.40–47.
15. Лавров, М.Н. Изношенные автомобильные шины как топливо / М.Н. Лавров // *Энергетика и промышленность России*. –2003 – № 2 (30). –С.1.
16. Максимов, А. М. Создание системы сбора, переработки и утилизации изношенных шин и других резинотехнических изделий в Российской Федерации Текст. / А. М. Максимов // *Автотранспортное предприятие*. –2003. –№12. – С. 39–41.
17. Патент № 2144462 С1 Российская Федерация, МПК В29В 17/00. Способ утилизации шин большегрузных автомобилей : № 98114723/12 : заявл. 17.07.1998 : опубл. 20.01.2000 / А. М. Иванов, С. А. Потапов – 13 с.

18. Валуев Д. В. Перспективы переработки автомобильных покрышек / Д. В. Валуев, О. Р. Ананьева // Вестник науки Сибири. – 2011. – № 1 (1). – С. 699-704.
19. Chatziaras, N. Use of waste derived fuels in cement industry: a review / N. Chatziaras, C. S. Psomopoulos, N. J. Themelis // Management of Environmental Quality. – 2016. – V. 27, № 2. – P. 178 - 193. – ISSN 14777835 – DOI 10.1108/MEQ-01-2015-0012
20. Juma, M. Pyrolysis and combustion of scrap tire-review/ M. Juma et al. //Petroleum & coal. – 2006. – V. 48, № 1. – P. 15-26.
21. Zabaniotou, A. Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> mixture / Zabaniotou A. et al. //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2004. – V. 72, № 2. – P. 289-297. ISSN 0165-2370 – DOI 10.1016/j.jaap.2004.08.002
22. Семендяев, В. В. Очистка твердого остатка пиролиза автомобильных шин при помощи перегретого пара / В. В. Семендяев // Молодой ученый. – 2018. – № 23 (209). – С. 226–227. – ISSN 2072-0297
23. Новичков, Ю. А. Повышение экологической безопасности рециклинга автотракторных шин : специальность 05.23.19 Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Новичков Юрий Александрович. – Макеевка, 2018. – 23 с.
24. Иванов, А. С. Прорывные электро-волновые технологии и оборудование для утилизации и обезвреживания отходов / А. С. Иванов, В. А. Иванов, Д. С. Сидоренко [и др.] // Управление муниципальными отходами как важный фактор устойчивого развития мегаполиса. – 2018. – № 1. – С. 103–110.
25. Патент № 2735045 С1 Российская Федерация, МПК F22G 1/06. Теплообменный элемент для установки в потоке газа, нагреваемого за счет энергии СВЧ-излучения, и устройство для СВЧ-нагрева газа : № 2020110283 : заявл. 10.03.2020 : опубл. 27.10.2020 / Иванов В. А., Сидоренко Д. С., Токарев И. А. – 16 с.

26. Патент № 2303568 С2 Российская Федерация, МПК С01В 31/02, С09С 1/56. Способ получения пористого углеродного материала : № 2005125703/15 : заявл. 12.08.2005 : опубл. 27.07.2007 / Ю. В. Суловикин, В. Ф. Суловикин, М. С. Цеханович – 7 с.
27. Матвейчук, А. С. Низкотемпературный термолиз твердых углеродсодержащих отходов в среде перегретого водяного пара // Вестник ВГТУ. – 2006. – №10. – С. 95–98. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nizkotemperaturnyy-termoliz-tverdyh-uglerodsoderzhaschih-othodov-v-srede-peregretogo-vodyanogo-para> (дата обращения: 25.01.2023).
28. Харчук, С. Е. Исследование влияния условий жидкометаллического пиролиза отработавших автомобильных шин на состав и форму получаемых продуктов / С. Е. Харчук, В. В. Ульянов, В. А. Гулевский, М. М. Кошелев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2018. – № 5. – С. 160-165.
29. Ульянов, В. В. Свинцовсодержащие расплавы: от теплоносителей перспективных реакторов к инновационным аппаратам для переработки твердого, жидкого и газообразного сырья / В. В. Ульянов, В. П. Мельников, Р. Ш. Асхадуллин, В. А. Гулевский // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2018. – № 5. – С. 196-207.
30. Яцун, А. В. Жидкие продукты пиролиза отработанных автомобильных шин под воздействием СВЧ / А. В. Яцун, Н. П. Коновалов, И. С. Ефименко // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 60. – DOI 10.7868/S0023117713040130
31. Упоров Д. А. Эколого-экономическое обоснование проекта переработки резинотехнических изделий: магистерская диссертация / Д. А. Упоров ; УрФУ им. Б. Н. Ельцина, Институт экономики и управления. – Екатеринбург, 2019. – 79 с.
32. Упоров, А. В., Д. А. Особенности переработки шин методом пиролиза / Д. А. Упоров, А. В., А. В. Румянцева // Система управления экологической безопасностью: сборник трудов XIII международной научно-практической конференции (Екатеринбург, 31 мая 2019 г.) . – Екатеринбург : УрФУ, 2019. – С. 205–210.

33. Яцун, А. В. СВЧ-пиролиз изношенных автомобильных шин в присутствии гидроксида калия / А. В. Яцун, П. Н. Коновалов, Н. П. Коновалов // Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 2. – С. 83-87.
34. Корнеев, И. С. Переработка отходов полимерных материалов и резинотехнических изделий в компоненты моторных топлив : специальность 05.17.04 – Технология органических веществ : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Корнеев Игорь Сергеевич. – Москва, 2011. – 159 с.
35. Осипов, А. А. Термодинамика процессов, протекающих при жидкометаллическом пиролизе отработавших автомобильных шин / А. А. Осипов, В. В. Ульянов, В. А. Гулевский [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2019. – Т. 53. – № 6. – С. 689–702. – DOI 10.1134/S0040357119050087
36. Минхайдарова, Г. В. Экологические аспекты утилизации твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин : специальность 03.00.16 "Экология" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Минхайдарова Гузель Вануровна. – Казань, 2004. – 155 с.
37. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия: дата введения 1976-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с.
38. Полянская, Е. М. Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами кислотно-основного титрования и РФЭС / Е. М. Полянская, О. П. Таран // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2017. – №10. – С. 6–26.
39. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер; пер. с нем. Т. Б. Сергеевой, под ред. Т. Г. Плаченова, С. Д. Колосенцева. – Л. : Химия, 1984. – 215 с.
40. Патент № 2257343 С2 Российская Федерация, МПК С01В 31/08. Способ получения сферического углеродного адсорбента : № 2003106844/15 : заявл.

- 14.03.2003 : опубл. 27.07.2005 / В. В. Гурьянов, В. М. Мухин, В. В. Чебыкин, Г. В. Дворецкий – 7 с.
41. Кузнецов, Б. Н. Синтез и применение углеродных сорбентов/ Б. Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №12. – С. 29– 34.
42. Лихолобова, В. А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе/ В. А. Лихолобова // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 5. – С. 35–42.
43. Фенелонов В.Б. Пористый углерод/ В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 514 с.
44. Технология сорбентов из растительного сырья : учебное пособие / Н. Ю. Демиденко, Т. В. Рязанова, И. С. Почекутов, Б. Н. Кузнецов. — Красноярск : СибГУ им. академика М. Ф. Решетнёва, 2018. — 90 с. // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/147475> (дата обращения: 30.01.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
45. Алехина, М. Б. Промышленные адсорбенты / М. Б. Алехина. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 116 с. – ISBN 978-5-7237-1080-1
46. Мухин, В. М. Производство и применение углеродных адсорбентов / В. М. Мухин, В. Н. Клушин ; М-во образования и науки Российской Федерации, РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва : РХТУ, 2012. – 305 с. – ISBN 978-5-7237-0905-8
47. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский //М.: ФГУП ПИК ВИНТИ, 2005. – 500с.
48. Фитцер, Э. Углеродные волокна и углекомпозиаты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин и др.; под ред. Э. Фитцер; Перевод с англ. С. Л. Баженова; Под ред. А. А. Берлина. – Москва : Мир, 1988. – 336 с.
49. Солдатов, А. И. Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А. И. Солдатов // Вестник Челябинского государственного университета. – 2001. – Т. 4., № 1. – С. 155-163.
50. Капустина Е. В. Функциональные группы на поверхности окисленного углерода // ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет». –

2000. – №10. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/funktsionalnye-gruppy-na-poverhnosti-okislennogo-ugleroda> (дата обращения: 26.01.2023).

51. Озерова, Л. А. Изучение возможности адсорбционного извлечения карбонильных соединений с использованием углеродных сорбентов / Л. А. Озерова, А. И. Солдатов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2012. – № 1(260). – С. 35-43.

52. Ершов, Д. В. Исследование физико-химических свойств, адсорбционной и усиливающей активности углеродных наполнителей различной кристаллографической структуры: автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук : 02.00.04 / Сиб. гос. технол. ун-т. – Красноярск, 2001. – 20 с.

53. Пичахчи, О.Ю. Изучение возможности применения твердого продукта пиролиза автомобильных шин в процессе сорбции // Донецкий национальный технический университет: сайт. – URL: <https://masters.donntu.ru/2004/feht/pichakhchi/diss/index.htm> (дата обращения: 20.01.2023)

54. Худолей, М. А. Модификация технического углерода растительными полифенолами и их азотсодержащими производными : специальность 02.00.04 "Физическая химия" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Худолей Марина Александровна. – Красноярск, 2002. – 134 с.

55. Москвин, А. А. Переработка изношенных автомобильных покрышек в России. На пути к безотходным технологиям потребления / А.А. Москвин, М.Н. Емельянова // Рециклинг отходов. – 2009. – № 3. – С. 2–5.

56. Шаповалов, А. Б. Инновационный рециклинг нанодеструкцией резиносодержащих отходов / А. Б. Шаповалов // Справочник эколога. – 2015. – № 6. – С. 87-96.

57. Шаповалов А.Б. Рециклинг отходов нанодеструкцией в товарные продукты / А. Б. Шаповалов // Справочник эколога. – 2015. – № 3. – С. 82–90.

58. Патент № 70659 U1 Российская Федерация, МПК C10G 1/10, C10J 3/02..  
Установка для переработки резиносодержащих отходов : № 2007142728/22 :  
заявл. 21.11.2007 : опубл. 10.02.2008 / Шаповалов А. Б. – 13 с.
59. Внукова, Л. В. Современные технологические линии переработки изношенных автопокрышек. Основные направления использования активного порошка дискретно девулканизованной шинной резины [Текст] / Л. В. Внукова и др. // Вторичные ресурсы. – 2008. – №3. – С. 15–18.
60. Никольский, В. Г. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов / В.Г. Никольский, Л.В. Внукова, С.А. Вольфсон, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина // Вторичные ресурсы. – 2002. – № 1. – С. 48.
61. Никольский, В. Г. Современные технологические линии переработки изношенных автопокрышек. основные направления использования активного порошка дискретно-девулканизованной резины / В.Г. Никольский, Л.В. Внукова, С.А. Вольфсон, Т.В. Дударева, И.А. Красоткина // Вторичные ресурсы. – 2002. – № 6. – С. 45.
62. Горлова, Е. Е. Получение резинобитумного вяжущего для дорожных покрытий термолизом чипсов автопокрышек с тяжелыми нефтяными остатками / Е. Е. Горлова, Б. К. Нефедов, Е. Г. Горлов // Химия твердого топлива. – 2009. – № 4. – С. 33-39.
63. Горлова, Е. Е. Переработка резинотехнических отходов в смеси со сланцем / Е. Е. Горлова, Б. К. Нефедов, Е. Г. Горлов, А. А. Ольгин // Химия твердого топлива. – 2008. – № 2. – С. 36-38.
64. Макитра, Р. Г. Процессы переработки углей в смеси с резиносодержащими отходами в жидкое топливо / Р. Г. Макитра, Г. Г. Мидяна, Д. В. Брык, М. В. Семенюк // Химия твердого топлива. – 2013. – № 3. – С. 43. – DOI 10.7868/S0023117713030031
65. Луговой, Ю. В. Кинетика пиролиза полимерного корда в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа : специальность 02.00.04 "Физическая

химия" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Луговой Юрий Владимирович. – Иваново, 2010. – 149 с.

66. Луговой, Ю. В. Каталитический пиролиз полимерного корда изношенных автомобильных шин в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа / Ю. В. Луговой, Ю. Ю. Косивцов, Э. М. Сульман // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – № 12. – С. 73-76.

67. Murugan, S. A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends/ S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan // Fuel. – V. 87, №10–11. – 2008. – P. 2111-2121. –ISSN 0016-2361 – DOI 10.1016/j.fuel.2008.01.008. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236108000124>.

68. Murugan, S. The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines / S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan // Waste Management. – 2008, – V. 28, № 12, – P. 2743-2749 – ISSN 0956-053X – DOI 10.1016/j.wasman.2008.03.007 – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X08001128>.

69. ГОСТ 2093-82 Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава: дата введения 01.01.83. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 20 с.

70. ГОСТ Р 53357-2013 (ИСО 17246:2010) Топливо твердое минеральное. Технический анализ (Издание с Поправкой) : дата введения 2015-01-01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2019. – 6 с.

71. ГОСТ 33503-2015 Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе : дата введения 2017—04—01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2016. – 6 с.

72. ГОСТ Р 52911-2020 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги : дата введения 2021—04—01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2021. – 11 с.

73. ГОСТ Р 55661-2013 (ИСО 1171:2010) Топливо твердое минеральное. Определение зольности : дата введения 2015—01—01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2019. – 10 с.



74. ГОСТ 27313-2015 Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива : дата введения 2017— 04— 01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2016. – 24 с.
75. ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ : дата введения 2015-01-01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2019. – 11 с.
76. ГОСТ Р 53355–2018 (ИСО 17247:2013) Топливо твердое минеральное. Элементный анализ: дата введения 2019-04-01. .– Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2018. – 7 с.
77. ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625—96) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода: дата введения 1997-01-01. .– Москва : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 19 с.
78. ГОСТ 2408.3-95 (ИСО 1994-76) Топливо твердое. Методы определения кислорода: дата введения 1997-01-01. .– Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 31 с.
79. ГОСТ 2059-95 Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре: дата введения 1997-01-01. .– Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2008. – 11 с.
80. Boehm H. P. Surface Oxides on Carbon and Their Analysis:a Critical Assessment / H. P. Boehm // Carbon. 2002 –V. 40 – P. 145 – 149
81. Boehm H. P. Chemical Identification of Surface Groups / H. P. Boehm //Advances in Catalysis and Related Subjects. 1996. – N 16 – P. 179 – 274.
82. Boehm H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons / H. P. Boehm // Carbon. 1994. –V. 32 –P. 759 – 769.
83. Tamon H., Okazaki M. Influence of Acidic Surface Oxides of Activated Carbon on Gas Adsorption Characteristics // Carbon. 1996. –V. 34 –P. 741 – 746.
84. ГОСТ Р 59012-2020 Угли каменные. Определение окисленности методом потенциометрического титрования: дата введения 2020-12-01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2020. – 9 с.

85. Неведров, А. В. Химия природных энергоносителей [Электронный ресурс] / сост.: А. В. Неведров, Е. В. Васильева, А. В. Папин; КузГТУ. – Кемерово, 2019. – 166 с.
86. Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М. : Мир, 1965. – 220 с.
87. Казицина, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б.Куплетская. –М.: 1971. – 264 с.
88. Хайруллина, З.З. Метод термического анализа / сост.: З.З. Хайруллина – Казан. нац. иссл. технол. ун-т;. Казань, 2020. – 26с.
89. Ярышев, Н.Г. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе / Н.Г. Ярышев [и др.].. – Москва : Прометей, 2015. – 196 с.
90. Воробьев, Н. И. Обогащение полезных ископаемых / Н. И. Воробьев, Д. М. Новик. – Минск : БГТУ, 2008. – 174 с.
91. Пелевин, А. Е. Магнитные и электрические методы обогащения. / Пелевин А. Е.; Урал. гос. горный ун-т. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2018. – 296 с. – ISBN 978-5-8019-0435-1
92. Папин, А. В. Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин / Папин А. В., Игнатова А. Ю., Макаревич Е. А., Неведров А. В.// Вестник КузГТУ. 2015. №3 (109). – С.107–114
93. Патент № 2494817 С1 Российская Федерация, МПК В03D 1/02. способ обогащения угольного шлама и угля : № 2012110614/03 : заявл. 20.03.2012 : опубл. 10.10.2013 / А. В. Папин, В. С. Солодов, В. И. Косинцев [и др.] – 5 с.
94. 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.
95. Андреева, В.Д. Электронная микроскопия материалов / В.Д. Андреева, И.И. Горшков. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – 139 с.

96. Князев, А.В. Основы рентгенофазового анализа / А.В. Князев, Е.В. Сулейманов–Н. Новгород. 2005. – 23 с.
97. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде: дата введения 1973-01-01. – Москва : Издательство стандартов, 1987. – 4 с.
98. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия: дата введения 1976-01-01. – Москва : Издательство стандартов, 2003. – 7 с.
99. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный: дата введения 1976-01-01. – Москва : Издательство стандартов, 1993. – 21 с.
100. Ковалев, И.Н. Физические методы в химии твердого тела / И.Н. Ковалев, Е.А. Белая, В.В. Викторов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2017. – 148 с
100. Новоженков, В. А. Термический анализ / В. А. Новоженков, Н. Е. Стручева. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2023. — 440 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-12826-0. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. с. 2 — URL: <https://urait.ru/bcode/518949/p.2> (дата обращения: 14.02.2023).
101. Уэндландт, У.У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна. - Москва : Мир, 1978. – 526 с
102. Ситникова, В. Е. Методы термического анализа. / В.Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 152 с.
103. Гофтман, М. В. Прикладная химия твердого топлива. – Москва : Металлургиздат, 1963. – 597 с.
104. Таблица характеристических частот в инфракрасной спектроскопии. – URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Таблица\\_характеристических\\_частот\\_в\\_инфракрасной\\_спектроскопии](https://ru.wikipedia.org/wiki/Таблица_характеристических_частот_в_инфракрасной_спектроскопии) (дата обращения: 16.10.2022). – Текст: электронный.
105. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.
106. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ.– М.: Мир, 1982. – 328 с.
107. Нечипоренко, А.П. Электронная и ИК-спектроскопия отражения, люминесцентная и рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия,

термометрия, кинетическая рН-метрия, индикаторный метод – РЦА. Часть II. / А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова, Е.Н. Глазачева, К.В. Волкова, М.В. Успенская – СПб.: университет ИТМО, 2016. – 181 с.

108. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл ; пер. с англ. Н. М. Сергеева, Б. Н. Тарасевича. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 557 с. – ISBN 978-5-94774-392-0

109. Васильев, А. В. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений./ А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федулina. – СПб.: СПбГЛТА, 2007. – 54 с.

110. Гюльмалиев, А. М. Молекулярное моделирование структуры и свойств органической массы углей / А. М. Гюльмалиев, С. Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 2010. – № 3. – С. 16-25.

111. Краснова, Т.А. Влияние модифицирования на адсорбцию органических веществ из индивидуальных растворов и их смесей / Т.А. Краснова, И.В. Тимошук, А.К. Горелкина, А.В. Ожерельева // Ползуновский вестник. 2014. №3. – С. 230-234. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-modifitsirovaniya-na-adsorbtsiyu-organicheskikh-veschestv-iz-individualnyh-rastvorov-i-ih-smesey> (дата обращения: 26.02.2023).

112. A comprehensive database of powder diffraction patterns - ICDD PDF (International Centre for Diffraction Data) - PDF-4+ – ICDD URL: <https://www.icdd.com/pdf-4/> (дата обращения: 14.02.2023).

113. Семиохин И.А. Физическая химия / И.А. Семиохин. – Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.

114. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. проф. А.Г. Стромберга. – Изд. 6-е, стер. – Москва : Высшая школа, 2006. – 526 с. - ISBN 5-06-003627-8

115. Булидорова, Г. В. Физическая химия. В 2-х книгах. Кн. 2. Электрохимия, химическая кинетика. / Г. В. Булидорова, Ю. Г. Галяметдинов, Х. М. Ярошевская,

В. П. Барабанов.; – М.: «КДУ», «Университетская книга», 2016. – 456 с. – ISBN: 978-5-91304-601-7

116. Черепанов, В. А. Химическая кинетика / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 132 с. – ISBN 978-5-7996-1745-5

117. Попенко, Е.М. Определение параметров термораспада энергетических материалов методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа / Е.М. Попенко, Р.Г. Сергиенко – Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2018. – 37 с.

118. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб, пособие./ В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев — М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.

119. Зильбершмидт, М. Г. Комплексное использование минеральных ресурсов : в 2 кн. Кн. 2. / М. Г. Зильбершмидт, В. А. Исаев. - Москва : Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2017. – 408 с. – ISBN 978-5-906953-00-1. – URL: <https://znanium.com/catalog/product/1221437> (дата обращения: 04.05.2022). – Режим доступа: по подписке.

120. Комаров, В. С. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры : монография / В. С. Комаров, С. В. Бесараб. – Москва : ИНФРА-М, 2018. – 203 с.

121. Ягодковский, В. Д. Адсорбция / В. Д. Ягодковский. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 216 с. – ISBN 978-5-9963-2909-0

122. Улитин, М.В. Поверхностные явления. Адсорбция./ М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова. ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет.- Иваново, 2014.- 206 с.

123. Макаревич, Н.А. Теоретические основы адсорбции / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.

124. Фенелонов, В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. — Новосибирск:

Изд-во СО РАН, 2002. — 414 с. (2-е изд., испр. и доп. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. — 442 с.)

125. Гаврилова, Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.– ISBN 978-5-7237-1305-5

126. Гавронская, Ю. Ю. Коллоидная химия / Ю. Ю. Гавронская, В. Н. Пак. — Москва : Издательство Юрайт, 2023. — 287 с. — (Профессиональное образование). — ISBN 978-5-534-00666-7. — Текст : электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/512866> (дата обращения: 09.03.2023).

127. Альмяшева, О.В. Поверхностные явления / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров, О.А. Лебедев. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. 28 с.

128. 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. – EDN XMLYHO.

129. 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. – EDN ROERFF.

130. 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.

131. 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.

132. Патент № 2608733 С1 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.

133. Елишевич, А. Т. Брикетирование полезных ископаемых / А. Т. Елишевич. – Москва: Недрa, 1989. – 299 с. – ISBN 5-247-01193-7

134. 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 [и др.] – 8 с.

135. Суперконденсатор – описание, расчет заряда, схема источника питания // Joyta.ru всё для радиолюбителя : сайт. – URL: <https://www.joyta.ru/16526-superkondensator-opisanie-raschet-zaryada-sxema-istochnika-pitaniya/> (дата обращения: 05.01.2023)

136. Макаревич, Е. А. Разработка процессов подготовки и облагораживания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин / Е. А. Макаревич, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова, А.Ю. Игнатова, А.В. Неведров // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2017. – № 2(120). – С. 153-161. – EDN YMVPFR.

137. Makarevich, E. COAL PRODUCER'S RUBBER WASTE PROCESSING DEVELOPMENT / Makarevich E., Papin A., Nevedrov A., Cherkasova T., Ignatova A. // В сборнике: E3S Web of Conferences The Second International Innovative Mining Symposium. 2017. – С. 02005.

138. Логинова, А. В. Тестирование ионисторов на основе технического углерода пиролиза автошин / А. В. Логинова, Д. А. Марцияш // Научные перспективы XXI века Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Под общей редакцией А.И. Вострецова. 2018. – С. 19-21.

139. ГОСТ 26811-86 Изделия кондитерские. Метод определения массовой доли общей сернистой кислоты : дата введения 1987-01-01. – Москва : ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2012. – 5 с.



# ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Договор на выполнение научно-исследовательских работ

Договор № 600-2018  
на выполнение научно-исследовательских работ  
«28» 05 2018г.

г. Кемерово

Общество с ограниченной ответственностью «Кузнецкэкология+», именуемое в дальнейшем «Заказчик», в лице директора Родионова Геннадия Васильевича, действующего(ей) на основании Устава, с одной стороны, и федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», именуемое в дальнейшем «Исполнитель», в лице исполняющего обязанности проректора по научной работе Дрозденко Юрия Вадимовича, действующей на основании доверенности от 29.05.2018 № 01-1473, с другой стороны, именуемые в дальнейшем «Стороны», заключили настоящий Договор о нижеследующем:

## 1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. В настоящем Договоре, включая приложения к нему, приведенные ниже термины имеют следующее значение:

**Работы** – научные исследования, проводимые в соответствии с Договором и обусловленные Техническим заданием к нему.

**Результат работ** – документ, подготовленный Исполнителем в соответствии с Договором, отражающий результаты произведенных им научных исследований и совершаемый в форме отчета о научно-исследовательской работе, заключения, иного документа.

**Техническое задание** – документ, являющийся приложением № 1 к Договору, определяющий технико-экономические параметры научных исследований, поручаемых Заказчиком Исполнителю.

**Цена работ** – стоимость Работ, определяемая Договором.

## 2. ПРЕДМЕТ ДОГОВОРА

2.1. Исполнитель обязуется выполнить и сдать Заказчику, а Заказчик обязуется принять и оплатить научно-исследовательскую работу «Облагораживание технического углерода пиролиза автошин».

2.2. Научные, технические, экономические и другие требования к указанной работе содержатся в Техническом задании, являющемся неотъемлемой частью Договора (Приложение № 1), сроки и объем выполнения работ осуществляются в соответствии с графиком работ согласованном в календарном плане (Приложение №2).

2.3. Срок выполнения работ устанавливается с **01.01.2018 по 31.07.2018** года.

## 3. ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

3.1. Исполнитель вправе под свою ответственность вносить изменения в решение как частных, так и узловых технических вопросов, в методику и содержание исследований и испытаний, если эти изменения не противоречат требованиям, установленным Техническим заданием.

3.2. Всякое согласованное с Исполнителем изменение технических требований, вносимое в процессе выполнения Договора по письменному требованию Заказчика, вызывающее уменьшение или увеличение объема работ, предусмотренного Техническим заданием, оформляется в течении 30 календарных дней дополнительным соглашением сторон с указанием доплаты (скидки) к цене работы.

3.3. Доработки, связанные с несогласованными с Заказчиком отступлениями от Технического задания и других требований, установленных в дополнительных соглашениях, ошибками в расчетах и т.п., производятся Исполнителем за свой счет.

3.4. Если в процессе выполнения работы Исполнитель выяснит нецелесообразность дальнейшего проведения работы, Исполнитель вправе приостановить ее, поставив об этом в известность Заказчика в трехдневный срок после приостановления.

В этом случае Стороны обязаны в течении 20 календарных дней рассмотреть вопрос о целесообразности продолжения работы.

3.5. Если при выполнении работ по Договору обнаружится невозможность достижения запланированных результатов либо, выявится нецелесообразность продолжения работ вследствие обстоятельств, не зависящих от Исполнителя, Исполнитель обязуется приостановить

работы и незамедлительно уведомить об этом Заказчика. В этом случае Стороны обязаны в течение 10 (десяти) календарных дней рассмотреть вопрос о целесообразности продолжения работ полностью или частично. В случае прекращения Договора Заказчик обязуется в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации уплатить Исполнителю стоимость выполненного и принятого объема работ по акту сдачи-приемки при условии представления Исполнителем надлежаще оформленного отчета о выполненных работах.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТ РАБОТ

4.1. По окончании выполнения Работ и каждого из этапов выполнения Работ Исполнитель согласовывает Результат работ с Заказчиком. Сдача и приемка Результата работ, включая промежуточные результаты, производится в сроки, установленные Договором.

4.2. Выполнение Работ и передача Результата работ подтверждается подписанием Сторонами Акта сдачи-приемки результата работ в следующем порядке:

4.2.1. Результат работ в срок выполнения Работы представляется Заказчику в 2 (двух) экземплярах на бумажном носителе. Результат работ считается полученным Заказчиком в день его фактического вручения Заказчиком, определяемый согласно надписи о получении Результата работ на экземпляре Результата работ с проставлением подписи получившего Результат работ лица, либо в день, указанный в уведомлении о вручении или в аналогичном документе, удостоверенном курьерской службой. В случае невозможности вручения результата работ, в том числе, в силу неисполнения Заказчиком обязанности о сообщении Исполнителю информации об изменении адреса, контактных лиц и других сведений, или уклонения Стороны от получения Результата работ – на 7 (седьмой) календарный день со дня отправления.

4.2.2. В случае передачи Результата работ Заказчику через представителя Заказчика, такой представитель обязан представить Исполнителю оригинал надлежащим образом оформленной доверенности на право получения Результата работ по Договору.

4.2.3. Результат работ рассматривается Заказчиком в срок 10 дней со дня его получения. По результатам рассмотрения Заказчик вправе направить Исполнителю замечания в письменной форме. В случае не направления замечаний в указанный срок Результат работ считается согласованным с Заказчиком.

4.2.4. В случае согласования Результата работ Заказчиком Исполнитель в течении трех дней направляет ему 2 (два) экземпляра Результата работ, а также Акт сдачи-приемки результата работ, который подлежит подписанию Заказчиком в срок 3 (три) дня с момента получения при условии предоставления оговоренного выше количества экземпляров Результата работ. В случае если Заказчик в установленный срок не подписал Акт сдачи-приемки результата работ, Работы считаются принятыми и выполненными надлежащим образом в соответствии с Договором в последний день срока для подписания Акта сдачи-приемки результата работ.

4.2.5. При наличии замечаний Заказчика они подлежат устранению Исполнителем в сроки, дополнительно согласованные Сторонами, а при отсутствии такого согласования – в разумные сроки. Устранение замечаний производится за счет Исполнителя, а работы по устранению замечаний Заказчиком дополнительно не оплачиваются.

4.3. Работы считаются выполненными:

4.3.1. С момента подписания Сторонами Акта сдачи-приемки результата работ;

4.3.2. С момента, когда Работы считаются принятыми и выполненными надлежащим образом в соответствии с п. 4.2.4. Договора.

4.4. В случае если Работы Исполнителем не выполнены или выполнены не в полном объеме, а обязанность по выполнению Работ прекращена, Исполнитель обязан передать Заказчику проект Результата работ, если он имел место. На такой проект распространяется режим Результата работ, устанавливаемый Договором.

#### 5. ПРАВА И ОБЯЗАННОСТИ СТОРОН

5.1. Исполнитель имеет право:

5.1.1. Требовать от Заказчика оплаты Цены работ в соответствии с условиями Договора.

5.1.2. Запрашивать у Заказчика информацию, необходимую для выполнения Работ.

5.1.3. Удерживать Результат работ в соответствии со статьями 359, 360 Гражданского кодекса Российской Федерации при неисполнении Заказчиком обязанности оплатить Цену работ.

5.1.4. Выполнить Работы досрочно, то есть ранее срока выполнения Работ, установленного Договором.

5.2. Исполнитель обязан:

5.2.1. Выполнить Работы в соответствии с Техническим заданием Заказчика своевременно, профессионально и качественно;

5.2.2. Передать Заказчику Результат работ в установленный Договором срок;

5.2.3. Согласовать с Заказчиком необходимость использования при выполнении Работ охраняемых результатов интеллектуальной деятельности, принадлежащих третьим лицам, и приобретение прав на их использование;

5.2.4. Своими силами и за свой счет устранять допущенные по его вине недостатки Работ, которые могут повлечь отступление от Технического задания и Договора;

5.2.5. Незамедлительно информировать Заказчика об обнаруженной невозможности получить ожидаемый Результат работ или о нецелесообразности продолжения Работы;

5.2.6. Гарантировать Заказчику передачу полученного по Договору Результата работ, не нарушающих исключительных прав третьих лиц;

5.2.7. Незамедлительно информировать Заказчика о возникновении обстоятельств, создающих препятствия к своевременному и полному исполнению ее обязательств из Договора;

5.2.8. Исполнитель вправе привлекать для выполнения работ по настоящему Договору третьих лиц только с письменного согласия Заказчика. Исполнитель несет полную ответственность за их действия, как за свои собственные.

5.2.9. Исполнитель вправе использовать полученные в процессе исполнения работ по настоящему Договору результаты работ только для собственных нужд. Использование Исполнителем указанных результатов в работах по заказу третьих лиц, а также передача третьим лицам допускается только с письменного разрешения Заказчика и на условиях, определенных Заказчиком.

5.3. Заказчик имеет право:

5.3.1. Проверять ход и качество Работ, не вмешиваясь в деятельность Исполнителя.

5.3.2. По согласованию с Исполнителем изменить не более чем на 30 % предусмотренный настоящим Договором объем научно-исследовательских работ при изменении потребности в таких работах или при выявлении потребности в дополнительном объеме работ, не предусмотренном настоящим Договором, но связанным с работами, предусмотренными настоящим Договором.

5.4. Заказчик обязан:

5.4.1. Передавать Исполнителю необходимую для выполнения Работ информацию;

5.4.2. Согласовать с Исполнителем Техническое задание;

5.4.3. Принять Результат работ в порядке, установленном Договором;

5.4.4. Оплатить Исполнителю Цену работ в размере, в сроки и в порядке, установленные Договором;

5.4.5. Незамедлительно информировать Исполнителя о возникновении обстоятельств, создающих препятствия к своевременному и полному исполнению ее обязательств из Договора;

5.5. В случае если при выполнении Работ обнаруживаются препятствия к надлежащему исполнению Договора, каждая из Сторон обязана предпринять все зависящие от нее разумные меры по устранению таких препятствий. Сторона, не исполнившая этой обязанности, утрачивает право на возмещение убытков, причиненных тем, что соответствующие препятствия не были устранены.

5.6. Сторона незамедлительно, но в любом случае не позднее 5 (пяти) дней с момента изменения своего места нахождения, реквизитов, а также иной информации, необходимой для своевременного и полного исполнения обязательств из Договора, обязана проинформировать другую Сторону об этих изменениях.

## 6. ЦЕНА И ПОРЯДОК ОПЛАТЫ

6.1. Стоимость работ, указанных в п. 2.1. Договора составляет 20000 (двадцать тысяч) рублей 00 копеек (далее – Цена Договора) НДС не предусмотрен пп.16 п. 3 ст. 149 Налогового Кодекса РФ.

6.1.1. Цена Договора является твердой и определяется на весь срок его исполнения. За исключением, случаев, предусмотренных действующим законодательством и настоящим

Договором.

6.1.2. Цена Договора включает в себя все затраты, издержки и иные расходы Исполнителя, в том числе сопутствующие, связанные с исполнением настоящего Договора, включая стоимость услуг и других обязательных платежей.

6.2. Расчеты за выполненную работу производятся путем перечисления денежных средств на расчетный счет Исполнителя, указанный в Договоре, на основании подписанного Сторонами акта сдачи-приемки выполненных работ при наличии выставленного Исполнителем счета.

6.3. Оплата принятых Заказчиком работ (этапов) производится в течение 10 (десяти) календарных дней с даты подписания или принятия Заказчиком Акта сдачи-приемки результата работ на основании выставленного Исполнителем счета.

6.3.1. При совершении операций по реализации товаров (работ, услуг), налогоплательщикам, освобожденным от исполнения обязанностей налогоплательщика (пп. 16 п.3 ст. 149 НК РФ), связанных с исчислением и уплатой налога счета-фактуры не составляются согласно пп.1 п.3 ст. 169 Налогового Кодекса Российской Федерации.

## 7. УСЛОВИЯ КОНФИДЕНЦИАЛЬНОСТИ

7.1. Стороны имеют право на использование созданной по настоящему Договору работы. Авторское право на работу, созданную по настоящему Договору принадлежит Исполнителю.

7.2. Сторона обязуется без письменного разрешения другой Стороны не публиковать, не разглашать и не сообщать третьим лицам конфиденциальные сведения полученные в ходе исполнения обязательств по Договору.

7.3. Обязанности Сторон по соблюдению конфиденциальности, предусмотренные настоящим разделом Договора, остаются в силе в течение всего срока действия Договора, а также в течение 2 (двух) лет после его прекращения.

## 8. ФОРС-МАЖОР

8.1. Стороны освобождены от ответственности за неисполнение или ненадлежащее исполнение обязательств по настоящему Договору, если докажут, что надлежащее исполнение оказалось невозможным, вследствие действия непреодолимой силы, то есть чрезвычайных и неотвратимых при данных условиях обстоятельств.

8.2. Для Сторон, оказавшихся под воздействием обстоятельств непреодолимой силы, срок исполнения обязательств по настоящему Договору переносится на срок действия указанных обстоятельств.

8.3. Если указанные обстоятельства будут продолжаться более шести месяцев, то каждая из Сторон вправе в одностороннем порядке отказаться от исполнения обязательств по настоящему Договору, официально уведомив другую Сторону.

## 9. ОТВЕТСТВЕННОСТЬ СТОРОН

9.1. За неисполнение или ненадлежащее исполнение обязательств по настоящему Договору Стороны несут ответственность в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации.

9.2. В случае просрочки исполнения Заказчиком обязательств, предусмотренных Договором, а также в иных случаях ненадлежащего исполнения Заказчиком обязательств, предусмотренных Договором, Исполнитель вправе потребовать уплаты неустоек.

9.2.1. Пеня начисляется за каждый день просрочки исполнения обязательства, предусмотренного Договором, начиная со дня, следующего после дня истечения установленного договором срока исполнения обязательства. Такая пеня устанавливается Договором в размере 0,5 % не уплаченной в срок суммы.

9.3. В случае просрочки исполнения Исполнителем обязательств, предусмотренных Договором, а также в иных случаях ненадлежащего исполнения Исполнителем обязательств, предусмотренных Договором, Заказчик направляет Исполнителю требование об уплате неустоек.

9.3.1. Пеня начисляется за каждый день просрочки исполнения обязательства, предусмотренного Договором, начиная со дня, следующего после дня истечения установленного

Договором срока исполнения обязательства. Такая пеня устанавливается Договором в размере 0,5% пропорционально объему обязательств, предусмотренных Договором и фактически исполненных Исполнителем, но не более 15% от Цены Договора указанной в п. 6.1.

9.4. Сторона освобождается от уплаты неустойки (штрафа, пеней), если докажет, что просрочка исполнения указанного обязательства произошла вследствие непреодолимой силы или по вине другой Стороны.

## 10. ПОРЯДОК РАЗРЕШЕНИЯ СПОРОВ

10.1. Споры и разногласия, которые могут возникнуть из настоящего Договора или в связи с ним, будут по возможности разрешаться путем переговоров между Сторонами и/или направлении Претензий.

10.2. Претензия должна быть направлена в письменном виде. По полученной претензии Сторона должна дать письменный ответ по существу в срок не позднее 15 (пятнадцати) календарных дней с даты ее получения. Оставление претензии без ответа в установленный срок означает признание требований претензии.

10.3. В случае недостижения соглашения все споры, разногласия или требования, возникающие из настоящего Договора или в связи с ним, в том числе касающиеся его исполнения, нарушения, прекращения или недействительности, подлежат разрешению в Арбитражном суде Кемеровской области.

## 11. ПОРЯДОК И ПОСЛЕДСТВИЯ РАСТОРЖЕНИЯ ДОГОВОРА

11.1. Положения настоящего Договора могут быть изменены или дополнены только на основании письменного соглашения между Заказчиком и Исполнителем, оформленного как дополнительное соглашение к настоящему Договору и заверенного подписями уполномоченных представителей Сторон.

11.2. Досрочное расторжение настоящего Договора допускается по взаимному письменному соглашению Сторон, а также в случаях, предусмотренных действующим Законодательством.

11.3. Заказчик вправе отказаться от исполнения Договора, уплатив Исполнителю стоимость фактически выполненного и принятого объема работ по акту сдачи-приемки. В этом случае Договор считается расторгнутым с даты подписания Соглашения о расторжении Договора.

11.4. В случае расторжения Договора Исполнитель в течение 60 (шестидесяти) календарных дней или по письменной договоренности Сторон обеспечивает возврат денежных средств, полученных по настоящему Договору, за вычетом стоимости работ, фактически выполненных и принятых Заказчиком по акту сдачи-приемки на момент расторжения Договора.

## 12. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

12.1. Настоящий Договор вступает в силу с даты подписания его Сторонами и действует до полного исполнения принятых Сторонами на себя обязательств.

12.1.1. Условия настоящего Договора применяются к отношениям Заказчика и Исполнителя, возникшим с «01» января 2018 года.

12.2. Любая договоренность между Сторонами, влекущая за собой новые обязательства, изменение условий Договора (объема, сроков, стоимости и д.р.) которые не вытекают из настоящего Договора, должна быть письменно подтверждена Сторонами, и соответствующее Дополнительное соглашение к настоящему Договору должно быть подписано уполномоченными лицами.

12.3. Сторона не вправе передавать свои права и обязательства по настоящему Договору третьим лицам без предварительного письменного согласия другой Стороны.

12.4. После подписания настоящего Договора все предыдущие письменные и устные соглашения, переговоры и переписка между Сторонами теряют силу, если на них отсутствует ссылка в настоящем Договоре.

12.5. При реорганизации юридического лица, выступающего в качестве Стороны-участника настоящего Договора, все его обязательства переходят к правопреемнику.

12.6. В случае изменения адресов, указанных в настоящем Договоре, и иных реквизитов юридического лица одной из Сторон, она обязана в течение 5 (пяти) календарных дней уведомить об этом другую Сторону.

12.7. Настоящий Договор подписан в двух экземплярах, имеющих одинаковую юридическую силу.

12.8. По вопросам, не отраженным в настоящем Договоре, Стороны руководствуются законодательством Российской Федерации.

12.9. К настоящему Договору прилагаются и являются его неотъемлемой частью:

Приложение 1 - Техническое задание на выполнение работ на 1 л.;

Приложение 2 - Календарный план работ на 1 л.

### 13. АДРЕСА, БАНКОВСКИЕ РЕКВИЗИТЫ И ПОДПИСИ СТОРОН

#### Заказчик:

Общество с ограниченной ответственностью  
«Кузнецкэкология+»

Адрес: 652809, Кемеровская обл., г. Калтан, ул.  
Шуштепская, 1А  
Тел.: (38472) 3-31-95, 3-33-62

ИНН 4253017443 КПП 422201001  
ОГРН 1134253006172  
р/сч 40702810526000000729  
кор/сч 30101810200000000612  
БИК 043207612  
Отделение №8615 Сбербанка России г. Кемерово  
ОКПО 16697138 ОКОПФ 12300 ОКФС 16 ОКОПФ 65  
ОКВЕД 38.32.54.

#### Исполнитель:

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Кузбасский государственный  
технический университет имени  
Т.Ф. Горбачева»

Адрес: 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28  
Телефон: (3842) 39-69-60, Факс: 68-23-23

ИНН 4207012578 КПП 420501001  
ОКПО 02068338 БИК 043 207 001  
ОКОНХ 92110 ОКТМО 32701000  
УФК по Кемеровской области  
(КузГТУ л/сч 20396Х41410)  
р/сч 405 018 107 000 020 000 01  
Отделение Кемерово  
КБК 00000000000000000130  
тел. 83842396985/Папин А.В.

Директор



С.В. Родионов

И.о. проректора по научной работе



Ю.В. Дрозденко

Добрякова Е.С.

Н.В. Трубина

Приложение № 1  
к Договору на выполнение  
научно-исследовательских работ  
от "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_ г. N \_\_\_\_\_

**Техническое задание  
на выполнение научно-исследовательских работ**

1. Наименование работы «Облагораживание технического углерода пиролиза автошин».
2. Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»
3. Руководитель проекта: Папин Андрей Владимирович
4. Заказчик: Общество с ограниченной ответственностью «Кузнецкэкология+»
5. Сроки проведения: начало- 01.01.2018г., окончание -31.07.2018г.
6. Общая стоимость научно-исследовательских работ 20 000 (двадцать тысяч) рублей 00 копеек
7. Цель работы: облагораживание технического углерода пиролиза автошин до отсутствия специфичного запаха.
8. Содержание, основные требования к проведению работ, уровню и способам технических решений: отсутствуют.
9. Ожидаемые научно-технические результаты работы: технический углерод пиролиза автошин без специфичного запаха.
10. Предполагаемое использование результатов работы: в технологии производства технического углерода пиролиза автошин.
- 11 Перечень научно-технической и другой документации, представляемой по окончании работы: отсутствует, передается технический углерод без специфичного запаха в количестве 5 кг по факту.

ЗАКАЗЧИК  
Директор



Г.В. Родионов

"\_\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_ г.

ИСПОЛНИТЕЛЬ:

И.о. проректора по научной работе



Ю.В. Дрозденко

"\_\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_ г.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Протокол испытаний

ООО «Экосистема-Технологии» (ООО «Эко-Тех»)  
ИНН 4205389258  
КПП 420501001

### ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ №1 от 29.11.2022г.

**Код объекта испытаний** (пробы / образца): 1, 2, 3.

**Сведения о Заказчике** (наименование, контактные данные): КузГТУ.

**Место отбора объекта испытаний** (пробы / образца): КузГТУ, корпус №5, ауд.5511(Лаборатория ТМС ИХНТ КУЗГТУ).

**Наименование и дополнительная информация**

**об объекте испытаний** (пробе / образце): технический углерод пиролиза автошин

**Цель испытания:** Установление качественных характеристик (технический анализ) и определение возможности использования в качестве топлива.

**Отбор и получение объекта испытаний** (пробы/образца):

Дата и время отбора: 22 ноября 2022г. 11 час. 00 мин.

Дата и время получения: 24 ноября 2022г. 12 час. 10 мин.

**Ф.И.О., должность:** директор Ушаков А.Г.

**Условия транспортирования и отбора объекта испытаний** (пробы / образца):  
Соответствует НД.

**НД на метод отбора:** ГОСТ Р 59248-2020. «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний».

**Получены результаты испытаний:**

Для проведения технического анализа углей использовались методики, описанные в ГОСТ Р 53357-2013 (ИСО 17246:2010) «Топливо твердое минеральное. Технический анализ» (Издание с Поправкой). В результате испытаний были получены следующие данные, представленные в таблице:

Название реагента	$W_a$ , % мас.	$A^d$ , % мас.	$V^{daf}$ , % мас.
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

**Выводы:** Установлены качественные характеристики технического углерода пиролиза автошин, согласно полученным данным технический углерод пиролиза автошин (проба 1,2,3), является твердым углеводородным топливом и может использоваться в бытовых котлоагрегатах.

**Лицо ответственное за оформление данного протокола:**

Генеральный директор



Ушаков А.Г.