

УДК 544.722.3/54.384.2

## МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА РАСТВОРАМИ ПАВ

Сивакова Л.Г., к.х.н., доцент  
Касьянова О.В., к.т.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени  
Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

В настоящее время одним из перспективных способов утилизации резинотехнических изделий является пиролиз. Преимущества пиролиза: возможность переработки широкого ассортимента продукции; минимальные энергозатраты на подготовку сырья; экологическая безопасность, поскольку резко уменьшается объем газовых выбросов и содержание в них токсичных компонентов; получение вторичных топливных и химических продуктов. Наибольший интерес из продуктов пиролиза пригодных к дальнейшему использованию вызывает твердый остаток [1–3].

Перспективным направлением использования твердого остатка пиролиза (ТОП) является получение активных углей. Авторы [4, 5] изучали возможность использования этих материалов для очистки вод и газовых потоков от нефтепродуктов и органических веществ.

Структура получаемого при температурах 350–450°C ТОП крупнопористая с небольшой удельной поверхностью и малой адсорбционной ёмкостью. Для придания ему адсорбционных свойств проводят модификацию поверхности. Для очистки сточных вод, содержащих загрязняющие вещества различной природы, необходимо сделать поверхность ТОП смачиваемой, т. е. гидрофильной.

Целью данной работы является исследование свойств поверхности ТОП и возможности их изменения за счет адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Объектом исследования являлся твёрдый остаток пиролиза, полученный на установке «Пиротекс» ООО «Кузнецкэкология+» (г. Калтан) при температуре пиролиза 350+70°C. После пиролиза из твердого остатка извлекались металлические включения и он подвергался двух стадийному измельчению на молотковых дробилках. Из полученного ТОП изготавливали таблетки прессованием при давлении  $P=0,15$  МПа с диаметром  $d=21$  мм. В табл.1 представлены физико-химические характеристики ТОП.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ТОП [6]

Физико-химические свойства	Значения
рН водной суспензии	5–7
Аналитическая влага ( $W^a$ ), %	0,4±0,03
Зольность, %	0,3±0,1
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	318±0,2
Дисперсность мкм, не более	10–40
Абсорбция дибутилфтолата, см <sup>3</sup> /100	65±6
Массовая доля серы, %	2,4±0,2

В качестве модификатора использовали растворы анионных неионогенных ПАВ различной концентрации.

В работе применили «метод измерения краевых углов» для изучения явления смачивания поверхности ТОП растворами ПАВ и определения работы адгезии  $W_a$ . Для измерения краевого угла смачивания на запрессованные таблетки ТОП наносили каплю раствора ПАВ разной концентрации. Для каждого образца измеряли равновесные углы смачивания  $\theta$ . Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2. Твёрдые остатки пиролиза не смачиваются водой, имеют краевой угол смачивания больше 90°, являются гидрофобными (рис. 1а).

Таблица 2. Экспериментальные данные

№	Концентрация раствора $C_{ПАВ}$ , масс. %	Показания манометра, $H \cdot 10^3$ , м	Угол смачивания $\theta$				
			$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$\theta_{ср}$
1	0	160	89	89	112	112	100,5
2	0,03	148	85	80	92	82	85
3	0,06	133	69	52	79	79	70
4	0,10	112	49	39	59	32	45
5	0,20	99	29	22	32	22	25

Введение в воду ПАВ в концентрации (0,03 масс. %) начинает менять процесс взаимодействия твёрдой поверхности с жидкостью, происходит инверсия смачивания, гидрофобная поверхность смачивается. С ростом концентрации ПАВ краевой угол смачивания соответственно уменьшается (рис.1б), смачивание увеличивается и достигает полного смачивания, при котором жидкость растекается по поверхности (рис.1в).

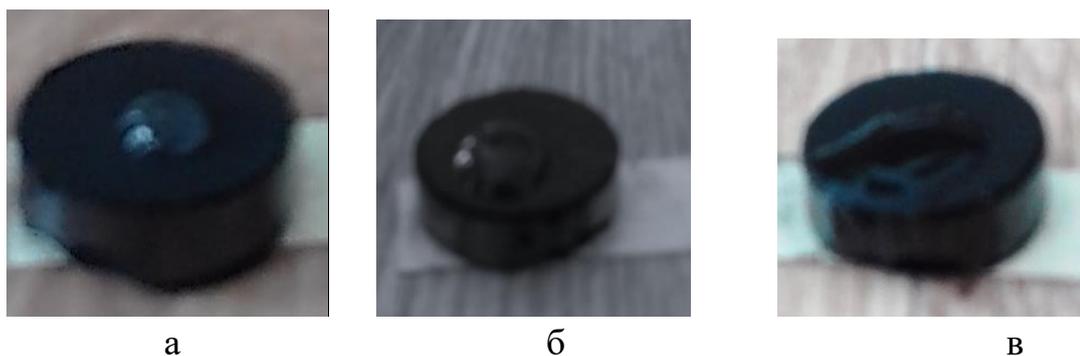


Рис.1. Таблетки ТОП с каплей раствора ПАВ разной концентрацией:  
а – 0 масс.%; б – 0,03 масс.%; в – 0,2 масс.%

На рис.2. приведена зависимость косинуса краевого угла смачивания  $\cos\theta_{\text{ср}}$  от концентрации ПАВ. До концентрации 0,1 масс.% это свойство нарастает линейно, далее изменяется незначительно. Следовательно, для того чтобы получить смачиваемую водными растворами поверхность ТОП, необходимо добавление не более 0, 1 масс.% ПАВ.

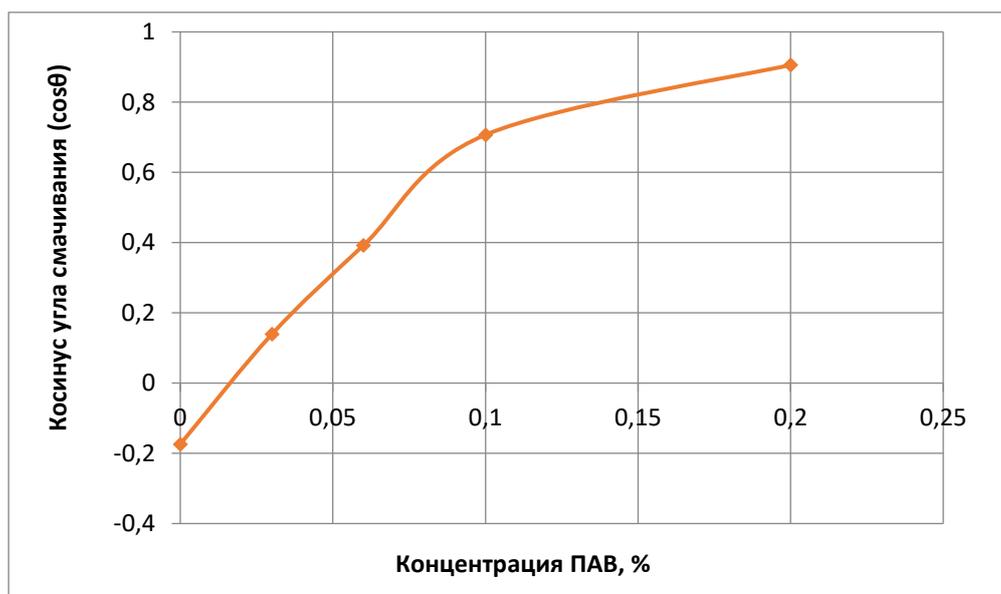


Рис. 2. Зависимость косинуса угла смачивания  $\cos\theta_{\text{ср}}$  от концентрации ПАВ

Адгезионные свойства зависят от поверхностного натяжения водных растворов ПАВ. Используя экспериментальные данные, рассчитали поверхностное натяжение растворов ПАВ. С ростом концентрации ПАВ поверхностное натяжение линейно убывает (рис.3).

На рис.4. представлен график зависимости работы адгезии от концентрации ПАВ. Максимум адгезионных межмолекулярных сил взаимодействия наступает при концентрации ПАВ 0,1 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не влияет на межмолекулярное взаимодействие.

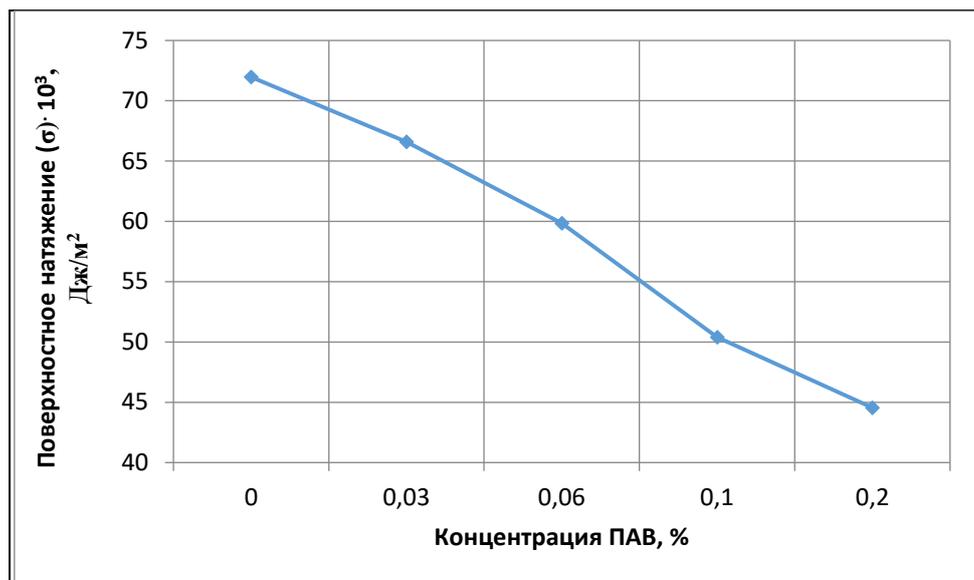


Рис.3. Зависимость поверхностного натяжения равствора от концентрации ПАВ

Таблица 3. Расчетные данные

Номер пластинки	Поверхностное натяжение растворов $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	Косинусы углов смачивания	Работа адгезии, $W_a \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
1	71,97	-0,174	59,45
2	66,60	0,139	75,86
3	59,85	0,342	80,32
4	50,40	0,707	86,03
5	44,55	0,906	84,91

Проведённые исследования показали что, введение ПАВ в водные растворы меняет гидрофобную поверхность ТОП на гидрофильную, поверхность начинает смачиваться. Увеличение концентрации ПАВ линейно уменьшает поверхностное натяжение жидкости, увеличивает межмолекулярное взаимодействие, максимальный эффект наблюдается при довольно небольших концентрациях ПАВ. Поскольку смачивание поверхности является необходимым этапом для адсорбционного процесса, то таким образом возрастает возможность использовать ТОП для очистки сточных вод, содержащих загрязняющие вещества разной природы.

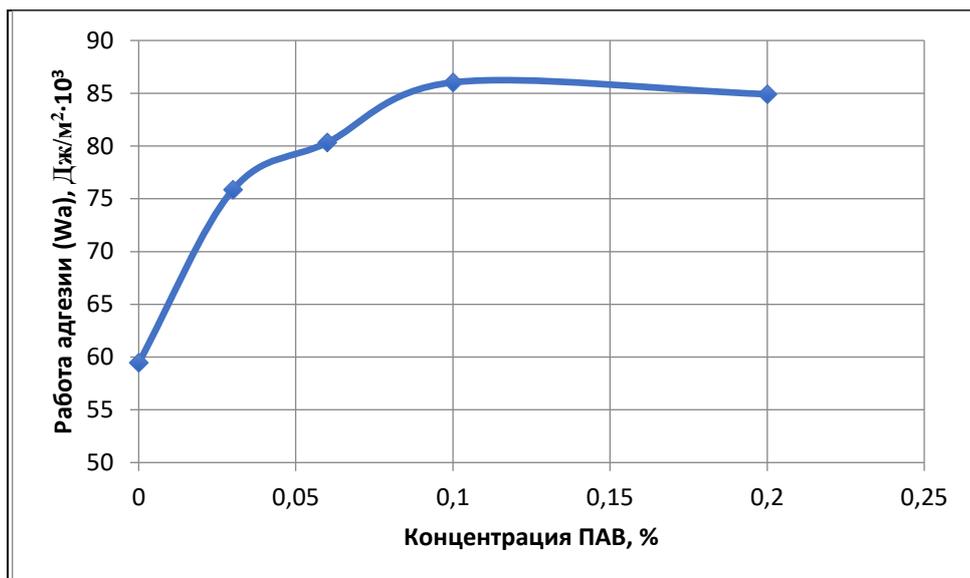


Рис.4. Зависимость работы адгезии от концентрации ПАВ

#### Список литературы:

1. *Стец, А. А.* Экологические и экономические аспекты переработки и использования изношенных автомобильных шин [Текст] / А. А. Стец, А. М. Чайкун // Известия МГТУ «МАМИ». – 2013. – №1 (15). – Т.4. – С. 34–40.
2. *Макаревич, Е. А.* Разработка процессов подготовки и облагораживания твердого углеродосодержащего остатка пиролиза автошин [Текст] / Е. А. Макаревич [и др.] // Вестник КузГТУ. 2017. – № 2. – С. 153–160.
3. *Сазонов, В.А.* Технология производства активного угля из резиновой крошки изношенных автомобильных шин [Текст] / В.А. Сазонов, В.Ф. Олонцев, Е. А. Сазонова // Экология и промышленность России. – 2011. – № 6. – С.4–5.
4. *Мухутдинов, А. А.* Адсорбент из твердого остатка пиролиза изношенных шин [Текст] / А. А. Мухутдинов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2006. – № 2. – С. 37–39.
5. *Барнаков, Ч. Н.* Углеродные сорбенты из крупногабаритных шин [Текст] / Ч. Н. Барнаков, Г. П. Хохлова, С.Н. Вершинин, А. В. Самаров // Кокс и химия. – 2015. – № 4. – С.47-50.
6. Промышленная переработка вышедших из употребления резинотехнических изделий в Кузбассе [Текст] / Д. С. Шапранко, С. Д. Евменов, О. В. Касьянова // Материалы межд. н-тех. конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления». г. Минск, БГТУ, 19–21 октября 2016. – С.116–119.