

УДК 543/ 678:67.08/54.384.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ  
ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДИСТОГО ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРО-  
ЛИЗА ВЫШЕДШИХ ИЗ УПОТРЕБЛЕНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ  
ИЗДЕЛИЙ**

**Ю. Н. Дудникова, к.х.н., научный сотрудник**

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН  
г. Кемерово

**О. В. Касьянова, к.т.н., доцент**

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

**Д. С. Шапранко, магистр, инженер отдела экологии и охраны труда**

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

Сибирский институт горного дела, АО ХК «СДС-Уголь»  
г. Кемерово

Одним из перспективных способов утилизации резинотехнических изделий (РТИ) является пиролиз [1, 2]. Преимущества пиролиза: возможность переработки широкого ассортимента продукции; минимальные энергозатраты на подготовку сырья; экологическая безопасность (резко уменьшаются объем газовых выбросов и содержание в них токсичных компонентов); получение вторичных топливных и химических продуктов (газ, смола, сажа). Из 1 тony РТИ можно получить 450–600 литров масла, 250–320 кг, сажи (твердый остаток), 55 кг металла 10,2 м<sup>3</sup> пиролизного газа. Наибольший интерес из продуктов пиролиза на сегодняшний день пригодных к дальнейшему использованию вызывает углеродистый твердый остаток (УТО), его, возможно, использовать в качестве сырья в отдельных отраслях химической промышленности [3–5].

Расширение областей применения УТО пиролиза резинотехнических изделий невозможно без знаний морфологических свойств поверхности и элементного состава.

В данной работе представлены результаты исследования элементного состава и морфологии поверхности УТО, получаемого при температуре пиролиза 350+70°C.

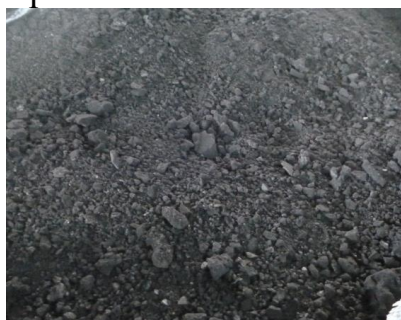
Исследования выполнены с использованием оборудования КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово.

В качестве объекта исследования использовался УТО полученный на установке «Пиротекс» ООО «Кузнецкэкология +» (г. Калтан). Мощность одной установки до 5 т/сут, для круглосуточной работы без остановок с полным дожиганием пиролизного газа. На рис.1 представлен общий вид установки «Пиротекс».

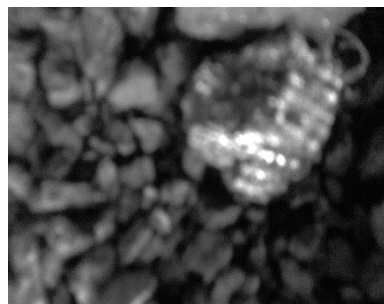


Рис.1. Установка закрытого пиролиза «Пиротекс»

На рис.2 представлен общий вид УТО. Полученный на предприятии ООО «Кузнецкэкология +» при низкотемпературном пиролизе УТО представляет собой относительно хрупкий, зернистый, черный с сероватым оттенком, жирный на ощупь продукт рис.2.а., в некоторых кусках присутствуют металлические включения рис.2.б.



а



б

Рис.2. Общий вид УТО полученного после пиролиза

Как видно из рисунка частицы УТО имеют разную крупность, применение УТО с размерами частиц диаметром от 0,5 см и более затруднительно. Поэтому на предприятии, после пиролиза, предусмотрено двух стадийное измельчение УТО на молотковых дробилках. На первой стадии УТО измельчается до размера 250 мкм, на второй до 35–40 мкм. Перед измельчением из УТО магнитной сепарацией извлекаются металлические включения.

Исследование элементного состава, а также морфологии поверхности образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM - 6390 LV с энергодисперсионным анализатором JED 2300.

В табл. представлены результаты элементного состава УТО исходного (до измельчения, УТО-1) и измельченного (УТО-2).

Таблица

Элементный состав

Образец	C	O	Al	Si	S	K	Ca	Zn	Mo
УТО-1	84,13	8,02	0,29	1,41	1,28	0,08	0,11	3,84	0,84
УТО-2	83,82	9,77	0,21	1,59	1,21	0,08	0,12	2,52	0,68

Как видно (табл.) в составе образцов УТО-1 и УТО-2 высокое содержание углерода (более 83 %). Технический углерод является активным наполнителем, его вводят в резиновые смеси для улучшения физико-химических свойств (повышению сопротивления разрыву и истиранию) в количестве от 30–60 % от массы каучука. Присутствие Si подтверждает то, что кроме технического углерода присутствует и белая сажа, ( $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), также являющимся активным наполнителем, ее вводят для повышения адгезии к текстильной или металлической арматуре во всех обкладочных смесях при производстве автомобильных шин.

Содержание кислорода у образца УТО-2 выше, чем у образца УТО-1, что может быть обусловлено тем, что измельченный образец УТО-2 имеет большую удельную поверхность, следовательно, больше поглощает кислород из воздуха.

Относительно высокое содержание цинка, по сравнению с содержанием серы в образцах, говорит о том, что в роли активатора вулканизации выступал оксид цинка.

В состав РТИ входит кроме каучука и наполнителей пластификаторы красители, антиоксиданты и т. д., каждый компонент имеет свою теплотворную способность и разрушается при определенной температуре. Присутствие в УТО таких элементов как Al, K, Ca, Mo, S свидетельствует о сложном композиционном составе РТИ.

Перспективным направлением использования УТО является производство углеродных сорбентов. Одним из наиболее важных показателей качества углеродных сорбентов является их пористая структура [6]. Исследования морфологии поверхности УТО, получаемого при температуре пиролиза  $350+70^\circ\text{C}$  поможет установить возможность его применения как сорбента.

Электронные микрофотографии УТО представлены на рис. 3, 4.

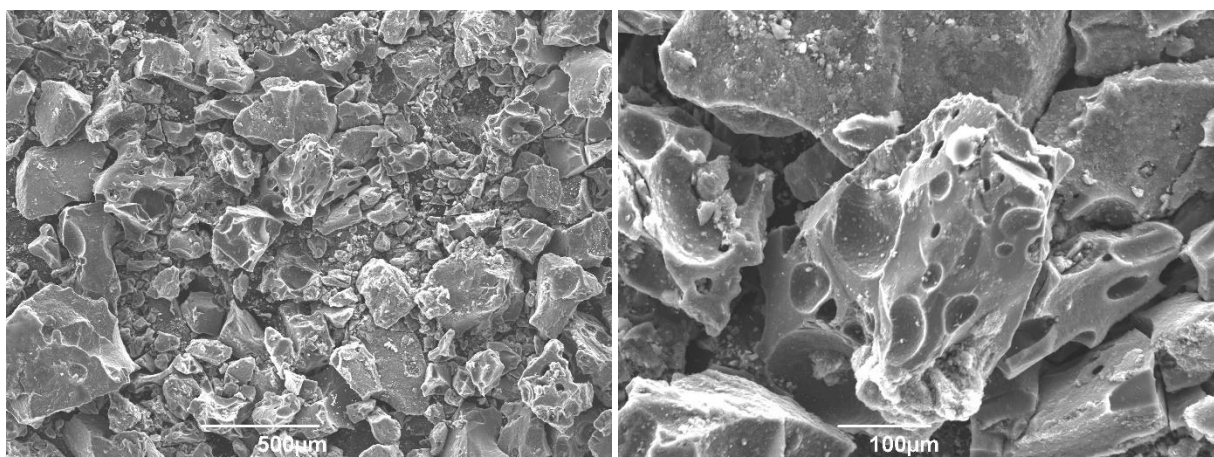


Рис. 3 Электронные микрофотографии образца УТО-1

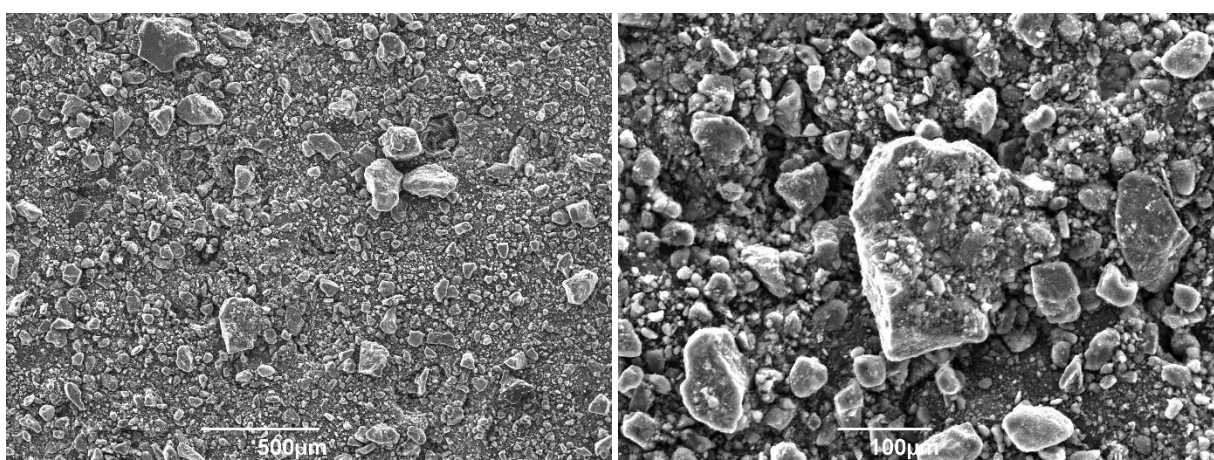


Рис. 4 Электронные микрофотографии образца УТО-2

Как видно из рис.3 при увеличении 100 нм на поверхности частиц УТО-1 имеются углубления и поры большого диаметра (более 10 мкм). В результате механического воздействия происходит разрушение частиц и на электронной микрофотографии УТО-2 (рис.4) углубления отсутствуют.

Появление углублений связано с процессами, происходящими при пиролизе РТИ. Особенностью процесса пиролиза РТИ является то, что одновременно происходит термодеструкция полимерного слоя и идет карбонизация частиц технического углерода. Процесс термодеструкции шинной резины начинается с образования линейных алифатических фрагментов макромолекул каучука, далее при более высоких температурах выделяются газообразные продукты содержащие ароматические кольца. Добавки (антиоксиданты, стабилизаторы, ускорители и т.д.) также могут содержать ароматические и бензотиазольные группы имеющие молекулы относительно больших размеров 0,1540–0,5248 нм. Раскрытию микропор способствуют молекулы 0,6 нм. Поэтому молекулы размером 0,1540–0,5248 нм свободно проникают в образовавшуюся структуру УТО закрывая микропоры. На пористую структуру УТО оказывает влияние дисперсность и первичная структура технического углерода. При пиролизе шинной резины наряду с раскрытием микро- и макропор происходит

образование межчастичной пористости, которая, в отличие от пористой структуры самих частиц, характеризуется сквозными порами имеющих размеры 40, 70 и 100 нм. Появление межчастичных пор обусловлено карбонизацией первичных структур технического углерода [5].

Таким образом, результаты исследования морфологии поверхности и элементного состава УТО показали, что для получения сорбентов необходима дополнительная обработка поверхности и карбонизация при более высоких температурах.

#### Список литературы:

1. 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.

2. Новичков, Ю.А. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин [Текст] / Ю. А. Новичков, Т. В. Петренко, В. И. Братчун // Вестник Харьковского национального автомобиле-дорожного университета. – 2005. – № 29. – С.68–70.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Мухин, В. М. Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клишин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

#### Выражаем огромную благодарность:

– директору Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН д.х.н., чл.-корр. РАН Исмагилову З. Р. за организацию проведения исследований;

– ведущему научному сотруднику ФИЦ УУХ СО РАН, к. физ.-мат. н. Созинову С. А. за помощь в проведении исследований морфологии поверхности образцов.