

УДК 66.04:677.678

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

Бухаркина Татьяна Владимировна¹,
tvb_53@mail.ru

Вержичинская Светлана Владимировна¹,
verzhichinskaia.s.v@muctr.ru

Тарханова Ирина Геннадиевна²,
itar_msu@mail.ru

Коновалов Алексей Владимирович³,
alkon@catalisator.com

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9.

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1-3.

³ Компания «Gercelia Limited»,
Кипр, 1086, Никосия, Agioi Omologites, Rodou, 6.

Актуальность. Переработка шин способствует поддержанию экологической обстановки за счет экономически выгодной утилизации больших объемов покрышек, вышедших из эксплуатации, кроме того, это возможность получать ценные химические продукты без использования природных ресурсов как основных источников исходных реагентов.

Цель: определить и предложить направления переработки автомобильных шин и твердого остатка их пиролиза в зависимости от их вида и качества.

Объекты: автомобильные шины отечественного и зарубежного производства; продукты пиролиза и их последующего облагораживания различных автомобильных шин.

Методы: технический анализ твердых углеродсодержащих материалов – метод Эшка, йодометрия для определения йодного числа, определение влажности и pH водной суспензии, определение зольности, выхода летучих веществ и коэффициента светопропускания толуольного экстракта.

Результаты. Выявлено, что исследуемый твердый остаток пиролиза с полученными показателями его качества можно использовать как наполнитель резиновой смеси или адсорбент тяжелых нефтепродуктов, а также разработана схема, в которой отражены пути переработки твердого остатка пиролиза, получаемого в результате утилизации легковых и грузовых шин различных отечественных и зарубежных производителей. Полученный результат работы, в частности, зависимость направления переработки твердого остатка пиролиза автомобильных шин различных производителей от его качественных показателей, может служить теоретической основой для разработки единой программы утилизации автомобильных покрышек с целью сохранения и улучшения экологической обстановки в различных регионах.

Ключевые слова:

пиролиз, технический углерод, утилизация, изношенные шины, низкачественный углерод.

Введение

На протяжении последних десятилетий постоянно возрастает производство автомобильных шин. Общемировые запасы изношенных шин составляют примерно 25 млн т и с каждым годом непрерывно увеличиваются [1, 2].

Из этого количества только 23 % находят свое применение в качестве ценного вторичного исходного сырья для производства материальных и энергетических ресурсов, пользующихся спросом на рынке. Остальные 77 % автомобильных шин никак не утилизируются и вывозятся на полигоны. Складирование и хранение на открытых мусорных полигонах недопустимо [3, 4], так как органические полимерные отходы, к которым относятся автомобильные покрышки, могут выделять с течением времени токсичные вещества, которые будут нарушать экологическую обстановку. Однако сам полимерный материал, из которого они сделаны, не претерпевает каких-либо значи-

тельных структурных и химических изменений. Данный факт обуславливает возможность их вторичной переработки с получением промышленно важных сырьевых материалов [5–7]. Поэтому перед обществом в целях сохранения экологического равновесия стоит задача эффективной утилизации резинотехнических изделий с получением ценного вторичного сырья, и наибольший интерес в этом плане представляет твердый остаток пиролиза (ТОП).

Обзорная часть

Качество получаемого углеродистого остатка может определяться условиями переработки или химического состава перерабатываемой автомобильной покрышки. Автомобильная шина – это сложное многослойное изделие, состоящее из нескольких частей [8–10]: каркас, выполненный из прорезиненного текстильного корда; брекер – специальный пояс из прорезиненного корда или металлокорда (латуняруемый

провод); протектор – толстая резина, обеспечивающая износостойкость шины и защищающая каркас; боковина покрышки – небольшой резиновый слой, дополнительно защищающий каркас покрышки от влаги и механических повреждений; борта – часть, которая состоит из бортового стального кольца и усиленных лент.

Такое сложное строение шины обеспечивает плавность и безопасность движения, проходимость в определенных дорожных условиях, сцепление с дорожным покрытием, поэтому в ее производстве может применяться до 200 различных ценных сырьевых веществ и материалов [11–17]:

- сера, полисульфидные соединения, нитросоединения – вулканизирующие вещества, необходимые для превращения резиновой смеси в высокоэластичную резину;
- сульфенамид, каптакс, тиазол – ускорители/активаторы вулканизации или ее замедлители (фталевый ангидрид, бензойная кислота);
- технический углерод марок N-339, N-330, N-220 и окись цинка, относящиеся к активным наполнителям, повышают прочность и истираемость шин, а тальк и мел – неактивные наполнители, вводятся для уменьшения количества каучука. Что касается активных наполнителей, то согласно ГОСТ 7885-86 применяется технический углерод только специальных марок [18], свойства которого будут обеспечивать заданные эксплуатационные свойства получаемой резины;
- нефтяные масла, канифоль, углеводородные смолы, вазелин технический – пластификаторы – способствуют равномерному распределению ингредиентов;
- ингибиторы окисления химически (альдол, диафен) или физически (парафин, защитный воск) замедляют процесс старения резин;
- соли кобальта, полиэтилен, белая сажа – модификаторы – улучшают качество вулканизата;
- неозон Д, охра, ультрамарин – красители – задерживают озоновое и световое старение;
- прочие – корд, который в зависимости от материала может быть вискозным, полиамидным, стекло- или металлокордом.

В общем случае смесь синтетических и натуральных каучуков составляет 40–50 масс. %, ингредиенты вулканизата – 15–45 масс. %, корд – 15–35 масс. % [19, 20]. Несмотря на то, что процентное соотношение по массе между основными компонентами автомобильной шины может разниться и зависеть от условий её использования, очевидно, что элементный состав шины будет включать все основные элементы – С 80 %, Н 7 %, N 0,4 %, S 1,5 %, О 3 % и 8 % золы [21]. Преобладание в элементном составе шины углеродсодержащих компонентов предполагает химические пути ее утилизации, связанные с повышением доли углерода в продуктах переработки.

Существующие химические методы переработки автомобильных шин [22–24] являются наиболее эффективными, поскольку в процессе происходит необ-

ратимая деструкция полимерного органического материала резины и входящих в неё ингредиентов. Самым перспективным, экологическим и экономически выгодным способом из химических методов переработки автомобильных шин является метод пиролиза. Его можно проводить используя разные технологические приемы, такие как температурный режим [25], аппаратное оформление [26, 27], методы подвода тепла в систему [19, 28], использование водяного пара [29], озона [30] или СВЧ-излучения [31]. Кроме того, данный процесс даёт возможность использовать полученные продукты для выделения индивидуальных веществ [32] или в качестве вторичного сырья [33, 34], в частности твердого углеродистого остатка [35, 36].

ТОП, полученный методом пиролиза, представляет собой черный с сероватым оттенком жирный на ощупь порошок. Получается он в количестве 40–50 % от массы перерабатываемой покрышки. Исследование элементного состава ТОП [37] показало, что в составе твердого остатка содержится более 83 % углерода, более 8 % кислорода и около 9 % других элементов (S, Si, Zn, Al, Ca, Mo), что не позволяет без дополнительной обработки возвращать его в качестве вторичного исходного сырья – наполнителя – в шину или использовать как высокоактивный сорбент.

В настоящее время существует множество способов вторичной переработки твердого углеродистого остатка пиролиза. Наличие этих методов переработки дает возможность не только сохранить экологическую обстановку регионов, но и эффективно использовать полученный углеродистый остаток для различных нужд промышленности в целом.

В результате масляной агломерации в несколько раз уменьшается зольность и сернистость масляных агрегатов с ТОП [38], однако повышается влажность, что не является существенным недостатком метода, так как гранулированные агрегаты можно использовать в качестве водоуглеродного или композитного топлива [39].

При прокаливании ТОП выше 550 °C наблюдается интенсификация реакций ароматизации и полициклизации с выделением парогазовых продуктов, содержащих в своем составе гетероатомы. Термическая деструкция различных соединений твердого углеродистого остатка пиролиза протекает аналогично термической деструкции высокомолекулярных соединений. Отличие заключается в анизотропной структуре перерабатываемого твердого продукта. При достижении температуры происходит уплотнение и упорядочение кристаллических слоев углеродистого остатка, также наблюдается усадка и интенсивное газообразование [40]. В результате метода высокотемпературной обработки исчезает неприятный запах, очищаются поры и цилиндрические отверстия на поверхности углеродистого остатка. Недостатком данной технологии является высокий показатель зольности обогащенного твердого остатка пиролиза, сопоставимый с исходным образцом.

Обработка перегретым водяным паром ТОП до 40 % от исходной массы снижает количество загряз-

няющих веществ [41]. Получаемый облагороженный остаток имеет хрупкую структуру и абсолютно не имеет неприятного запаха за счет очистки пор от различных химических соединений. Кроме того, введение водяного пара на этапе пиролиза автомобильных шин улучшит разложение сырья и поддержит температурный режим этого процесса в целом.

Для придания адсорбционных свойств твердому остатку пиролиза проводят модификацию его поверхности анионными неионогенными поверхностно-активными веществами, повышая ее гидрофильность [42, 43].

Твердый углеродистый остаток после пиролиза или гигротермии можно использовать так же, как и технический углерод [18]: в качестве сорбирующих материалов, армирующих компонентов резин или добавок к порошковым краскам. Возможно и собственное применение облагороженного ТОП как сорбента для очистки сточных вод и газовых потоков от нефтепродуктов и органических веществ, как сырья

для производства активных углей. В любом случае изменение адсорбционных свойств ТОП является перспективным и экономически выгодным.

Следующим шагом в оценке пригодности твердого остатка пиролиза является выявление зависимости качества ТОП от химического состава перерабатываемой автомобильной покрышки.

Для получения автомобильных шин, способных функционировать в заданных условиях их использования, разрабатываются специальные рецептуры резиновых смесей для каждого структурного элемента (брекер, протектор, боковина и др.) будущего резинотехнического изделия. Технологические свойства получаемых резин зависят от используемого типа полимера [44], активного наполнителя, а также других используемых компонентов резиновой смеси [45, 46]. Принципиальный состав и свойства протекторных резин легковых шин основных отечественных и зарубежных фирм представлены в табл. 1, 2 [47–49].

Таблица 1. Принципиальный состав и свойства протекторных резин легковых шин основных зарубежных фирм [47–49]

Table 1. Principal composition and properties of tread rubbers of passenger tires of major foreign companies [47–49]

Размер шины Tire size	175/70 R13	175/65 R14	195/65 R15	195/65 R15	205/65 R15	195/65 R15	185/60 R14	195/65 R15	195/65 R15
Фирма Firm	Пирелли Pirelli	Континенталь Continental	Йокогама Yokohama	Гудйер Goodyear	Мишлен Michlin	Фулда Fulda	Бриджстоун Bridgestone	Пирелли Pirelli	Данлоп Danlop
Категория скорости* Speed category*	T	T	T	H	H	T	H	H	H
Краткий состав резин, масс. %/Brief composition of rubber, wt. %									
Полимер: БСК** Polymer: SBR**	100					80	90	80	90
ПБ/PBR	–					20	–	–	–
ПИ/SNR	–					–	10	20	10
ТУ/CB	87	94,5	58,1	67,7	27,9	81,1	81,5	10,3	69,1
SiO ₂	–	–	18,3	14,4	60,4	–	29,6	66,2	12
Ацетоновый экстракт Acetone extract	51	51,2	29,6	36	14,7	51,3	56,6	36,8	41,4
Физико-механические свойства резин/Physical and mechanical properties of rubbers									
Твердость, усл. ед. Hardness, conventional units	74	73	69	66	70	65	63	65	64
Эластичность, % Elasticity, %	19	21	30	19	24	27	19	24	18
Истираемость, см ³ /м10 ^{–3} Abrasion, cm ³ /m10 ^{–3}	2,27	2,17	1,80	1,75	1,89	1,35	1,99	1,91	2,28

*Категория скорости: стандартные – T (190 км/ч) и H (210 км/ч); **БСК – бутадиенстирольный каучук; ПБ – полибутадиен; ПИ – полиизопрен; ТУ – технический углерод.

*Speed category: standard – T (190 km/h) and H (210 km/h); **SBR – styrene-butadiene rubber; PBR – polybutadiene; SNR – polyisoprene; CB – carbon black.

Анализируя данные табл. 1, 2, можно заметить, что полимерная основа при изготовлении покрышек за рубежом и в нашей стране несколько отличается друг от друга, в свою очередь шины с различными категориями скорости также различаются между собой. Различная природа модифицирующих добавок и их соотношение непосредственно влияют на основные продукты, получаемые в ходе утилизации резинотехнического изделия. Так, твердый остаток пиролиза автомобильной шины, содержащей в качестве активного наполнителя диоксид кремния, будет обладать повышенной

зольностью (Бриджстоун, Пирелли, Мишлен, шины отечественного производства ОАО «МШЗ», «КШЗ», «Волтайр»). Для дальнейшего использования ТОП, получаемого из покрышек этих производителей, в качестве вторичного исходного сырья необходимо будет вовлекать его в процесс масляной агломерации для удаления зольных примесей.

Процентный состав вулканизирующих добавок в составе резиновой смеси для изготовления протектора шины также напрямую влияет на качество получаемого твердого остатка и, соответственно, его переработку.

Таблица 2. Принципиальный состав и свойства протекторных резин легковых шин основных отечественных фирм [47–49]

Table 2. Principal composition and properties of tread rubbers of passenger tires of major domestic companies [47–49]

Размер шины Tire size	185/65 R14	185/60 R14	195/65 R15	195/65 R15	205/70 R15
Фирма Firm	ОАО «ЯШЗ» Yaroslavl Tire Plant	ОАО «НкШЗ» Nizhnekamsk Tire Plant	ОАО «МШЗ» Moscow Tire Plant	ОАО «КШЗ» Kirov Tire Plant	ОАО «ВолгаТир» Volzhsky Tire Plant
Категория скорости* Speed category*	T	H	T	T	T
Краткий состав резин, мас. %/Brief composition of rubber, wt. %					
Каучуки**: БСК (СКС) Rubbers**: SBR (SBS)	83	100	85	80	83
ПБ (СКД) PBR (BR)	17	–	15	12	17
ПИ (СКИ) SNR (IPR)	–	–	–	8	–
ТУ (N-220) CB (N-220)	82	64	50	64	45
SiO ₂	–	–	30	22	15
Содержание серы Sulfur content	2,2	2,4	1,9	1,7	1,7
Ацетоновый экстракт Acetone extract	19,4	16,2	25,4	14,56	23,2

*Категория скорости: стандартные – T (190 км/ч) и H (210 км/ч); **СКС – синтетический каучук стирольный; СКД – бутадиеновый каучук; СКИ – изопреновый каучук; ТУ – технический углерод.

*Speed category: standard – T (190 km/h) and H (210 km/h); **SBS – synthetic styrene-butadiene rubber; BR – butadiene rubber; IPR – isoprene rubber; CB – carbon black.

Таблица 3. Состав и свойства резин грузовых и легковых шин радиальной конструкции по данным лаборатории «Смизерс» [50, 51]

Table 3. Composition and properties of rubbers of truck and passenger tires of radial design according to Smithers laboratory [50, 51]

Показатели/Indicators	Грузовые/Truck				Легковые/Passenger			
НК*, мас. % Natural rubber, wt. %	55	50	50	40	70	45	40	50
БСК* без масла, мас. % Styrene-butadiene rubber oil free, wt. %	–	–	10	20	–	–	–	15
1-4 полибутадиен, мас. % 1-4 polybutadiene, wt. %	45	50	40	40	30	55	60	35
Вещества, экстрагир. ацетоном, масс. % Acetone extract, wt. %	9,7	13	11	8	16	23	13	17
Сера, мас. % Sulfur content, wt. %	2,0	2,1	2,0	1,6	2,5	2,3	2,4	2,8
Оксид цинка, мас. % Zinc oxide, wt. %	3,0	3,4	4,5	2,7	2,8	3,1	2,5	3,3
ТУ***, мас. % Carbon Black, wt. %	48	48	44	45	52	45	50	45
Твердость, усл. ед. Hardness, conventional units.	63	60	63	62	60	58	64	58
Условное напрж. при удлин. 300 %, МПа Modulus at 300 %, MPa	10,5	7,4	8,5	5,8	6,7	5,7	9,4	6,3
Условная прочность при растяжении, МПа Conditional tensile strength, MPa	23	21	19,7	20,7	17,6	16,9	17,9	19
Относительное удлинение, % Relative extension, %	552	600	536	500	584	600	460	610
Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	1,10	1,10	1,10	1,11	1,10	1,09	1,11	1,10

*НК – натуральный каучук; **БСК – бутадиенстирольный каучук; ***ТУ – технический углерод.

Высокоскоростные шины ОАО «НкШЗ», ОАО «ЯШЗ» и зарубежные покрышки производителей Фулда, Йокогама и Континенталь содержат в своем составе большее количество серосодержащих ингредиентов, обуславливающее высокую сернистость получаемого твердого продукта в процессе пиролиза этих типов шин, что после соответствующей обработки (водяным паром или термическим прокаливанием) позволяет использовать этот остаток, например, в качестве наполнителя резиновой смеси.

Грузовые и легковые шины отличаются друг от друга областью применения и поверхностью, на которой сосредоточен основной их функционал. Таким образом, химический состав грузовых и легковых шин независимо от производителя будет отличаться друг от друга (табл. 3) [50, 51].

Из данных табл. 3 видно, что для обеспечения заданных эксплуатационных характеристик грузовой шины необходимо использовать в качестве полимерной основы преимущественно бутилкаучук или БСК, обладающие повышенной теплостойкостью и износостойкостью. В свою очередь резина легковых автомобильных шин должна обладать высоким коэффициентом трения, повышенным сцеплением с мокрой дорогой. Вышеупомянутые характеристики достигаются с использованием в качестве полимерной основы СКИ и СКД каучуков, обладающих низкими значениями теплостойкости, но повышенной стойкости к истиранию, динамической выносливости и когезионной прочности [52, 53].

Анализируя состав каучуков, можно отметить, что СКД и СКИ имеют низкое значение теплостойкости, в сравнении с БСК, поэтому при переработке легковых шин методом пиролиза будут разлагаться СКД и СКИ с образованием линейных алифатических фрагментов макромолекул каучука с образованием легких парогазовых продуктов, а при утилизации грузовых шин при более высоких температурах пиролиза будет происходить термодеструкция БСК в виде более тяжелых парогазовых продуктов, содержащих ароматическое кольцо [25].

В состав грузовых шин также входит большее количество минеральной примеси диоксида кремния, используемого в качестве активного наполнителя, что обуславливает образование твердого остатка с высокой зольностью. В составе легковых шин используется большее количество серосодержащих компонентов (бензотиазольные ускорители, модификаторы и т. д.), что приводит к загрязнению углеродного продукта пиролиза циклическими гетеромолекулами с высокой молекулярной массой. Получаемая структура, дисперсность, а следовательно, и удельная поверхность ТОП зависят от протекания процесса пиролиза и его технологических параметров, а также от используемой марки технического углерода. Если использовать в качестве наполнителя канальную сажу, то ТОП будет обладать высокой дисперсностью и структурностью, а если применять в составе резиновых смесей технический углерод, получаемый термическим раз-

ложением природного газа, ТОП будет получаться с низким показателем дисперсности и структурности [54–56] соответственно. Кроме того, при утилизации грузовых покрышек и среднескоростных шин отечественных производителей и зарубежных фирм (Мишлен, Бриджстоун, Пирелли) методом пиролиза остаток будет получаться с высоким содержанием золы, что позволит после соответствующей переработки (масляная агломерация) использовать его в качестве сорбента или же наполнителя резиновой смеси.

Так, на основании анализа информации, представленной в работе, и данных о химическом составе автомобильных покрышек различных производителей можно предложить примерную схему переработки шин, в которой отражены пути переработки ТОП в различные химические продукты, получаемые при утилизации легковых или грузовых шин каждого из отечественных и зарубежных производителей (рисунок).

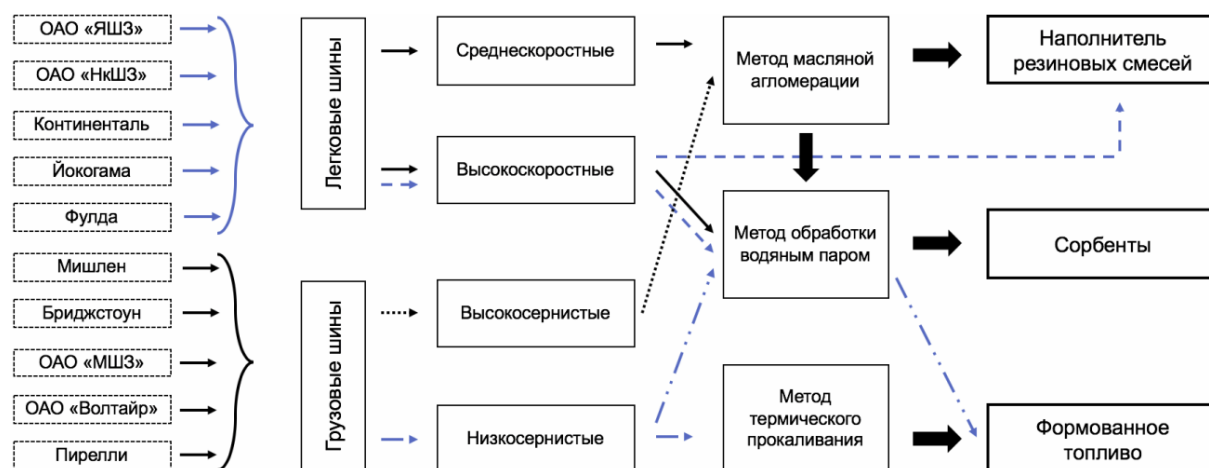


Рисунок. Направления переработки твердого остатка пиролиза легковых и грузовых шин различных производителей
Figure. Directions for processing solid residues from the pyrolysis of passenger and truck tires from various manufacturers

Для изготовления различных видов автомобильных покрышек, работающих в разнообразных условиях эксплуатации, применяются материалы разной природы в соответствующем соотношении друг с другом. Состав резиновой смеси и получаемая структура автомобильной покрышки влияют на качество получаемых продуктов в ходе ее утилизации, в частности, при переработке автомобильной шины методом пиролиза. Зная, какие материалы и в каком соотношении были использованы при производстве автомобильной шины, можно ожидать определенные значения показателей качества твердого углеродного остатка пиролиза, а следовательно, выявлять направление его переработки.

Методическая часть

Для материалов с повышенным содержанием углерода качество оценивается по сумме характеристик твердого углеродистого остатка. Показатели качества целесообразно разделить на три группы, характеризующие:

1) минеральные составляющие и примеси – содержание общей серы, зольность, pH, коэффициент светопропускания толуольного экстракта;

2) поверхность и дисперсность материала – йодное число, влажность;
3) термическую устойчивость и кристаллическую структуру – выход летучих веществ.

Как правило, твердый остаток пиролиза получается низкокачественным, о чем свидетельствуют, например, высокие показатели содержания серы и зольности и низкие показатели, характеризующие удельную поверхность получаемого продукта.

В работе определялись следующие показатели качества твердых углеродных материалов:

- йодная адсорбция (йодное число IAN по ГОСТ ISO 1304-2013), характеризующая поверхность углеродного материала, которая обычно соответствует поверхности, определяемой по адсорбции азота с учетом шероховатости вследствие наложения слоев друг на друга [57];
- коэффициент светопропускания толуольного экстракта по ГОСТ ISO 1125-2018, показывающий химическую активность материала. Чем ниже коэффициент светопропускания, тем больше в материале веществ, экстрагируемых толуолом. Общепринятым техническим требованием является показатель 85 [58];

- влажность материала по ГОСТ ISO 1126-2018 [59];
- pH водной суспензии по ГОСТ 25699.6-90, определяющий меру кислотности образующейся водной суспензии исследуемого образца углерода. Общепринятым техническим требованием является pH водной суспензии в пределах от 6 до 9 [60];
- зольность по ГОСТ ISO 1125-2018, характеризующая количество минеральных компонентов (зола) в исследуемом образце углерода [61];
- выход летучих веществ по ГОСТ Р 55660-2013, соответствующий термической устойчивости образца углерода [62];
- содержание серы по ГОСТ ISO 1138-2013. Общепринятым техническим требованием является содержание общей серы на уровне 1,5 % [63].

Экспериментальная часть

Для определения влияния способа переработки на качество ТОП были взяты: твердый остаток пиролиза – образец № 1 – ТОП и остаток, прошедший обработку водяным паром – образец № 2 – ТОПпар. Для получения образца № 1 была взята случайная выборка изношенных шин, предназначенных для утилизации. Физико-химические характеристики такой смеси резин можно считать усредненными и приближенными к параметрам резин фирм Continental, Goodyear, Yokohama и Bridgestone, представленных в табл. 1. Как образец для сравнения был взят технический углерод марки Т-900 с известной кристаллической структурой и характеристиками качества, представленными в ГОСТ 7885-86, используемый как наполнитель при изготовлении резиновой смеси [18] – образец № 3. Технический углерод марки Т-900 используется в качестве активного наполнителя резиновых смесей реже, чем другие виды сажи, поэтому углеродный материал похожей структуры, но с лучшими характеристиками, позволит использовать его в компонентной рецептуре сырья для производства резины.

В табл. 4 представлены результаты анализа образцов на влажность и величину удельной поверхности образца. Данные табл. 4 показывают, что остаток, полученный в ходе переработки шины, имеет большую удельную поверхность, чем наполнитель Т-900, входящий в состав резиновой смеси, что связано с протеканием химических превращений в процессе пиролиза, которые сначала приводят к увеличению функциональных групп, а затем – к их удалению, что способствует увеличению поверхности данного углеродного материала. Высокое йодное число остатка пиролиза, прошедшего обработку водяным паром, говорит о достаточно развитой внутренней и внешней удельной поверхности образца за счет освобождения микро- и мезопор от различных соединений.

На основании йодного числа также можно охарактеризовать размеры частиц твердого остатка пиролиза. Высокое йодное число ТОП и ТОПпар по сравнению с образцом технического углерода марки Т-900 свидетельствует об их высокой дисперсности. Однако сопоставление с ГОСТ № 7885-86 позволяет утверждать, что размер частиц у ТОПпар меньше, чем у

высокодисперсной канальной сажи (≈ 30 нм), так как ее йодное число в 2,5 раза меньше этого же показателя исследуемого материала. Следовательно, можно предположить, что средний диаметр частиц ТОП после обработки водяным паром составляет около 10–15 нм.

Таблица 4. Показатели качества твердых остатков пиролиза автомобильных шин: поверхность и дисперсность анализируемых образцов

Table 4. Quality indicators of solid residues of car tire pyrolysis: surface and dispersion of analyzed samples

Образец Simple	Йодное число (IAN), мг I ₂ /100 г Iodine number (IAN), mgI ₂ /100 g	Влажность (W ^a), % Moisture (W ^a), %
ТОП Solid residue of pyrolysis (SRP)	103	1,21
ТОПпар SRP steam treatment	344	1,18
Т-900* Carbon Black Т-900*	17	0,07

* – Полученные результаты в ходе различных экспериментов по определению основных качественных характеристик технического углерода марки Т-900 соответствуют справочным данным других источников, а также ГОСТ «Технические требования к ТУ при производстве резины» № 7885-86. Таким образом, все полученные величины показателей качества твердого остатка пиролиза отвечают требованиям прецизионности.

* – The results obtained in the course of various experiments to determine the main qualitative characteristics of carbon black grade Т-900 correspond to reference data from other sources, as well as to SS «Technical requirements for specifications in the production of rubber» no. 7885-86. Thus, all the obtained values of the quality indicators of the solid residue of pyrolysis meet the requirements of precision.

В процессе пиролиза автомобильной шины термические процессы вызывают появление пор на поверхности углеродистого остатка, а также функциональных групп, которые образуются за счет взаимодействия ТОП с компонентами резины. Данный факт объясняет высокий показатель влажности, по сравнению с исходным наполнителем. Некоторое снижение влажности образца после его обработки водяным паром связано с уменьшением функциональных групп на поверхности остатка.

В табл. 5 представлены результаты анализа образцов на различные примеси. Щелочная среда водной суспензии исследуемых образцов объясняется минеральными компонентами, входящими в состав ТОП. Увеличение pH в процессе обработки водяным паром связано с частичным удалением зольных примесей, а также веществ с поверхности остатка, имеющих кислую реакцию.

Согласно источнику [18] технический углерод марки Т-900 не загрязнен никакими ароматическими гетероатомными соединениями, имеет более низкую удельную поверхность, что влечет за собой высокий

показатель коэффициента светопропускания – показателя химической инертности твердого вещества – 99. Коэффициенты светопропускания толуольного экстракта близки для ТОП и ТОПпар и в 5 раз меньше, чем для Т-900. Их низкая химическая активность обусловлена присутствием соединений серы на поверхности углеродного остатка, а также образованием в ходе термического процесса утилизации автомобильных шин ароматических соединений, адсорбирующихся на поверхности получаемого твердого продукта пиролиза.

Таблица 5. Показатели качества твердых остатков пиролиза автомобильных шин: минеральные составляющие, примеси, термическая устойчивость и структура анализируемых образцов

Table 5. Quality indicators of solid residues of car tire pyrolysis: mineral constituents, impurities, thermal stability and structure of analyzed samples

Образец Simple	pH водной суспензии aqueous suspension pH	Коэффициент светопропускания толуольного экстракта (Т) Toluene extract	Зольность (А ^б) Ash content	Содержание общей серы (S _{общ}) Sulfur content	Выход летучих веществ (V ^{лет}) Volatile matter yield
ТОП Solid residue of pyrolysis (SRP)	7,3	25	19,9	3,1	4,66
ТОПпар SRP steam treatment	7,8	20	17,6	2,9	3,75
Т-900* Carbon Black Т-900*	7,9	99	0,08	0,14	1,2

* – Полученные результаты в ходе различных экспериментов по определению основных качественных характеристик технического углерода марки Т-900 соответствуют справочным данным других источников, а также ГОСТ «Технические требования к ТУ при производстве резины» № 7885-86. Таким образом, все полученные величины показателей качества твердого остатка пиролиза отвечают требованиям прецизионности.

* – The results obtained in the course of various experiments to determine the main qualitative characteristics of carbon black grade T-900 correspond to reference data from other sources, as well as to SS «Technical requirements for specifications in the production of rubber» no. 7885-86. Thus, all the obtained values of the quality indicators of the solid residue of pyrolysis meet the requirements of precision.

Что касается результатов определения зольности и выхода летучих веществ исследуемых образцов, они также связаны с химическими и физическими преобразованиями в ходе пиролиза и методом переработки полученного продукта, что согласуется с данными работ [64–68]. В ходе процесса пиролиза в остатке происходит концентрирование минеральных компонентов, что связано с использованием в качестве вулканизирующих веществ и альтернативных наполни-

телей в рецептуре резиновой смеси оксидов ZnO и CaCO₃.

Значительное количество термически неустойчивых веществ, таких как каучуки, ингибиторы и активаторы, подвергающихся в ходе высокотемпературной обработки термической деструкции, объясняет повышенное выделение летучих веществ из остатков пиролиза по сравнению с сажей. Анализируя показатель выхода летучих веществ каучуков (~10–12 % [69]) и полученного твердого остатка (3–4 %), можно подтвердить тот факт, что в процессе пиролиза автомобильной покрышки происходит переход гибридации атомов углерода из sp³ в sp², что влечет за собой изменение структуры материала.

Результаты определения одного из важнейших показателей, характеризующих качество углеродного материала, – содержание общей серы – для остатков пиролиза не соответствуют нормам. Технический углерод марки Т-900 содержит ~0,14 % серы, что согласуется с методикой его получения и используемыми реагентами в ходе производства. Содержание серы в ТОП (~3,1 %) обусловлено высоким содержанием серы в автомобильной шине и ее превращением в ходе термической обработки. Сернистые мостиковые связи, являющиеся пространственными межмолекулярными связями единой макромолекулярной полимерной структуры материала, в ходе процесса подвергаются деструкции и переходят в гетероатомные соединения и низкомолекулярные продукты, наличие которых в составе материала объясняет высокий показатель содержания серы. Уменьшение исследуемой качественной характеристики (~2,9 %) связано с химическим взаимодействием водяного пара и соединений, содержащих в своем составе атомы S, что в свою очередь при высокой температуре вызывает их удаление с поверхности ТОП.

Заключение

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что ТОП до и после обработки водяным паром содержит много серы и минеральных компонентов, поскольку сырье и условия его получения и обработки не позволяют удалять все примеси. Обработка паром способствует увеличению IAN и уменьшению влажности, что связано с химическим взаимодействием материала с горячим водяным паром, вызывающее уменьшение размера частиц и удаление функциональных групп, приводящее к уменьшению влажности. Высокодисперсный остаток обладает развитой поверхностью и соответственно малым диаметром частиц, что влечет за собой образование первичных агрегатов и вторичных ассоциативных монодисперсных структур, что увеличивает удельную поверхность материала. При этом выход низкий летучих веществ получаемых остатков после пиролиза автомобильных шин говорит о том, что материал, состоящий на 83 мас. % из углерода, обладает кристаллической структурой и достаточно устойчив к термическому воздействию.

Используя метод пиролиза как способ утилизации автомобильных шин, можно получить материал с вы-

соким содержанием углерода, развитой кристаллической структурой, с размером частиц даже меньшим, чем у канальной сажи. Однако худшие показатели по сравнению с образцом Т-900 не позволяют использовать его в компонентной рецептуре сырья для производства резины для автомобильных шин. С другой стороны, этот материал можно использовать в качестве наполнителя неответственных резиновых смесей или же в качестве сорбента тяжелых нефтепродуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. Национальный исследовательский университет. Высшая школа экономики // Dcenter. – 2018. URL: <https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/%D0%A0%D1%8B%D0%BD%D0%BE%D0%BA%20%D1%83%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%B8%20%D0%BE%D1%82%D1%85%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D0%B2%202018.pdf> (дата обращения 25.01.2022).
2. Weber B. Gefährden Altreifen die Gesundheit? // EU-Recycling – Das Fachmagazin für den europäischen Recyclingmarkt. – 2018. – V. 35. – № 12. – S. 20.
3. Иванков С.И., Шубов Л.Я., Скобелев К.Д. Проблемы переработки некоторых видов крупнотоннажных отходов производства и пути их решения // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация. – 2020. – № 6. – С. 94–121.
4. Leung D.Y.C., Wang C.L. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1998. – V. 45. – P. 153–169.
5. Станок для резки шин на ленту: пат. Рос. Федерация, № 2710680, заявл. 10.06.2019; опубл. 10.01.2020. Бюл. № 1. – 6 с.
6. Нересян М.А. Перспективы использования резиновой крошки в строительстве лесных дорог // Журнал передовых исследований в области естественных наук. – 2020. – № 9. – С. 54–56.
7. Иванов С.А., Шабаяв С.Н., Тюрюханов К.Ю. Утилизация резиновой крошки путем производства модифицированного битума // Инженерный вестник Дона. – 2022. – Т. 93. – № 9. – С. 143–160.
8. Острцов А.В., Красавин П.А., Воронин В.В. Шины и колеса для автомобилей и тракторов. – М.: Изд-во МГТУ «МАМИ», 2011. – 85 с.
9. Дьяченко В.Н. Автомобильные шины. – Луганск: Изд-во ГБОУ СПО ЛНР «Луганский колледж автосервиса», 2016. – 20 с.
10. Автолукс // Avtoluxx. 2021. URL: https://avtoluxx.ru/info-roshinam/structure_tires.html (дата обращения 25.01.2022)
11. Кельмялене А.А., Марченко Н.И., Дутчак Н.Н. Специальность «Резино-техническое производство», квалификация «Техник-технолог». – Нур-Султан: Некоммерческое акционерное общество «Talar», 2020. – 304 с.
12. Спиридонова М.П. Эластомерные материалы, содержащие молекулярные комплексы и комплексные соединения с ϵ -капролактамом: дис. ... д-ра техн. наук. – Волгоград, 2019. – 352 с.
13. Нагорная М.Н. Окислительная модификация технического углерода и его влияние на свойства резины на основе бутылкаучука: дис. ... канд. техн. наук. – Омск, 2019. – 113 с.
14. Наполнитель для шин на основе резиновых акриловых гидрогелей: пат. Рос. Федерация, № 2712594, заявл. 13.09.2019; опубл. 29.01.2020. Бюл. № 4. – 17 с.
15. Williams P.T. Pyrolysis of waste tyres: a review // Waste Management. – 2013. – V. 33. – № 8. – P. 1714–1728.
16. Williams P.T., Besler S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components // Fuel. – 1995. – V. 74. – № 9. – P. 1277–1283.
17. Kyari M., Cunliffe A., Williams P.T. Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tyres // Energy Fuel. – 2005. – V. 9. – № 3. – P. 1165–1173.
18. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 27 с.
19. Новичков Ю.А. Повышение экологической безопасности рециклинга автотракторных шин: дис. ... канд. техн. наук. – Макеевка, 2018. – 171 с.
20. Покрышка пневматической шины 12.00 P20 нормой слоистости 18: пат. Рос. Федерация, № 195305, заявл. 08.08.2019; опубл. 22.01.2020. Бюл. № 3. – 9 с.
21. Попов А.Ю. Пиролиз – альтернативный метод утилизации шин // Инноватика в современном мире: Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции. – Уфа: ООО «Научно-издательский центр "Вестник науки"», 2019. – С. 73–77.
22. Моисеев Р.Е. Анализ отечественных методов переработки резинотехнических отходов // Современные тенденции в экономике и управлении: новый взгляд. – 2010. – № 5-2. – С. 196–200.
23. Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant / F.A. López, T.A. Centeno, F.J. Alguacil, B. Lobato // J. Hazard Mater. – 2011. – V. 190. – № 1. – P. 285–292.
24. Waste tyre pyrolysis – a review / J.D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, A.M. Mastral // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2013. – V. 23. – P. 179–213.
25. Адсорбент из твердого остатка пиролиза изношенных шин / А.А. Мухутдинов, Г.В. Минхайдарова, Э.А. Мухутдинов, А.А. Акаева // Экология и промышленность России. – 2005. – № 2. – С. 37–39.
26. Чудинов С.Ю., Красновских М.П., Кетов А.А. Переработка отходов в жидкие топлива медленным пиролизом под давлением // Химия. Экология. Урбанистика. – 2022. – № 1. – С. 131–136.
27. Disposal of toxic materials: European Patent Office, EP1013992A3, Fil. 13.12.1999, Publ. A3: 28.03.2001.
28. Таймаров М.А., Чикляев Е.Г. Энергосберегающая технология пирогенетической переработки изношенных автошин на светлые продукты // Теория и практика модернизации научной деятельности в условиях цифровизации: Международная научно-практическая конференция. – Стерлитамак: Международный центр инновационных исследований, 2020. – С. 50–52.
29. Булавин А.В., Пашкевич В.П. Переработка отработанных автомобильных шин методом низкотемпературного пиролиза // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів: Матеріали конференції. – Донецьк: ДНТУ, 2004. – С. 91–94.
30. Bozhenko A., Repin M. The efficient methods of used tires recycling // Iscience.in.ua «Actual scientific research in the modern world». – Kyiv, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 2020. – P. 41–44.
31. Yatsun A.V., Kononov P.N. Microwave pyrolysis of Scrap tires in the presence of Potassium Hydroxide // Technical Sciences. – 2016. – № 6. – С. 83–91.
32. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / M.F. Laresgoiti, B.M. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M.A. Cabrero, M.J. Chomón // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2004. – V. 71. – P. 917–934.
33. Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel) / M. Banar, V. Akyildiz, A. Ozkan, Z. Cokaygil, O. Onay // Energy Conversion and Management. – 2012. – V. 62. – P. 22–30.
34. Cunliffe A.M., Williams P.T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1998. – V. 44. – P. 131–152.
35. Tire pyrolysis char: processes, properties, upgrading and applications / N. Gao, F. Wang, Cui Quan, L. Santamaria, G. Lopez, P.T. Williams // Progress in Energy and Combustion Science. – 2022. – V. 93. – P. 1–37.
36. Production mechanism of high-quality carbon black from high-temperature pyrolysis of waste tire / Hao Jiang, Jing'ai Shao, Youjian Zhu, Jie Yu, Wei Cheng, Haiping Yang, Xiong Zhang, Hanping Chen // Journal of Hazardous Materials. – 2023. – V. 443. – P. 1–13.
37. Дудникова Ю.Н., Касьянова О.В. Исследования элементного состава и морфологии поверхности углеродистого твердого остатка пиролиза вышедших из употребления резинотехниче-

- ских изделий // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: IV Всероссийская конференция. – Кемерово: КузГТУ, 2018. – С. 305.1–305.5.
38. Технология переработки твердого остатка пиролиза автошин в формованное топливо / А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, А.В. Неверов, К.А. Шканова // Ползуновский вестник. – 2015. – № 2. – С. 106–110.
39. Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин / А.В. Папин, А.Ю. Игнатова, Е.А. Макаревич, А.В. Неведров // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 3 (109). – С. 107–114.
40. Способ обогащения твердого остатка пиролиза автошин: пат. Рос. Федерация, № 2679263, заявл. 28.05.2018; опубл. 06.02.2019. Бюл. № 4. – 1 с.
41. Семендяев В.В. Очистка твердого остатка пиролиза автомобильных шин при помощи перегретого пара // Международный научный журнал: Молодой ученый. – 2018. – № 23 (209). – С. 226–227. URL: <https://moluch.ru/archive/209/51324/> (дата обращения: 22.01.2022).
42. Спивакова Л.Г., Касьянова О.В. Модификация твердого остатка пиролиза растворами ПАВ // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: IV Всероссийская конференция. – Кемерово: КузГТУ, 2018. – С. 311.1–311.5.
43. Мухутдинов А.А., Акмаева А.А. Применение ТОП для сорбции нефти с поверхности воды // Экология и промышленность России. – 2007. – № 12. – С. 40–41.
44. Shulman V.L. Tyre recycling, Rapra review reports // Rapra Review Reports. – 2004. – V. 15. – № 7. – P. 144.
45. Application of coal conversion technology to tire processing / A.M. Mastral, R. Murillo, M.S. Callén, T. Garcia // Fuel Processing Technology. – 1999. – V. 60. – P. 231–242.
46. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydropyrolysis in a swept fixed bed reactor / A.M. Mastral, R. Murillo, M.S. Callén, T. Garcia, C.E. Snape // Energy Fuel. – 2000. – V. 14. – P. 739–744.
47. Сравнительный анализ состава и свойств резин и армирующих материалов для легковых шин различных фирм-производителей / Г.А. Низашвили, Т.В. Титова, Т.И. Андрианова, И.Л. Шмурак, А.М. Пичугин // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: XIV Международная практическая конференция. – М.: ООО «НИЦ «НИИШП», 2008. – С. 42.
48. Гришина Б.С., Власова Г.Я. Тематический обзор: основные направления рецептуростроения резин для легковых шин. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1996. – 173 с.
49. Priss L.S., Shumskaya A.G. Mechanical losses in rubbers under loading conditions typical of tires in service // Tire Science and Technology. – 1988. – V. 16 (3). – P. 171–186.
50. Влияние режима нагружения на зависимость сопротивления качению легковых шин от гистерезисных потерь протекторных резин / А.М. Пичугин, С.А. Трофимов, А.Г. Шварц, С.А. Щередин // Каучук и резина. – 1985. – № 9. – С. 24–27.
51. Третьяков О.Б., Арутюнян Г.В. Тематический обзор: Механизм взаимодействия шины с дорогой и пути повышения износостойкости шин. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979. – 58 с.
52. Schuring D.J., Futamura Sh. Rolling loss of pneumatik highway tires in the eighties // Rubber Chemistry and Technology. – 1990. – V. 63. – № 3. – P. 315–367.
53. Свойства шинных резин с цинкосодержащими технологическими добавками / С.Н. Каюшников, Н.Р. Прокопчук, Е.П. Усс, О.В. Карманова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2017. – Т. 79. – № 3 (73). – С. 126–135.
54. Жарова Т.Э. Потребление материалов и энергоресурсов в шинной промышленности Японии // Каучук и резина. – 1981. – № 5. – С. 41–43.
55. Kholghy M.R., Veshkini A., Thomson M.J. The core-shell internal nanostructure of soot – a criterion to model soot maturity // Carbon. – 2016. – V. 100. – P. 508–536.
56. Effects of several types of biomass fuels on the yield, nanostructure and reactivity of soot from fast pyrolysis at high temperatures / A. Trubetskaya, P.A. Jensen, A.D. Jensen, A.D.G. Llamas, K. Umeki, D. Gardini, J. Kling, R.B. Bates, P. Glarborg // Appl. Energ. – 2016. – V. 171. – P. 468–482.
57. ГОСТ ISO 1304-2013. Ингредиенты резиновой смеси. Углерод технический. Определение числа адсорбции йода. – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.
58. ГОСТ ISO 1125-2018. Ингредиенты резиновой смеси. Технический углерод. Определение коэффициента светопропускания толуольного экстракта. – М.: Стандартинформ, 2014. – 8 с.
59. ГОСТ ISO 1126-2018. Ингредиенты резиновой смеси. Технический углерод. Метод определения потерь при нагревании. – М.: Стандартинформ, 2018. – 7 с.
60. ГОСТ 25699.6-90. Углерод технический для производства резины. Метод определения pH водной суспензии. – М.: Государственный стандарт союза ССР, 1990. – 4 с.
61. ГОСТ ISO 1125-2018. Ингредиенты резиновой смеси. Технический углерод. Определение золы. – М.: Стандартинформ, 2018. – 7 с.
62. ГОСТ Р 55660-2013. Топливо твердое минеральное. Определение содержания летучих веществ. – М.: Стандартинформ, 2019. – 12 с.
63. ГОСТ ISO 1138-2013. Ингредиенты резиновой смеси. Углерод технический. Определение содержания общей серы. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.
64. Physical and chemical characteristics of the carbon material obtained by the pyrolysis of rubber-technical products / Sh.T. Juraev, B.F. Mukhiddinov, A.S. Ibadullayev, O.I. Isroilov // International scientific review of the technical sciences, mathematics and computer science. Collection of scientific articles XIV International correspondence scientific specialized conference. – Boston, USA, 2020. – P. 36–40.
65. Grytsenko A., Vnukova N., Pozdniakova Ye. Estimation of possibility of tyre utilization products usage as alternative fuel // Automobile transport. – 2015. – V. 36. – P. 42–47.
66. Fernández A.M., Barriocanal C., Alvarez R. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres // J. Hazard Mater. – 2012. – V. 203–204. – P. 236–243.
67. A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber / M. Sagar, K. Nibedita, N. Manohar, K.R. Kumar, S. Suchismita, A. Pradnyesh, A.B. Reddy, E.R. Sadiku, U.N. Gupta, P. Lachit, J. Jayaramudu // Waste Manag. – 2018. – V. 74. – P. 110–122.
68. Removal of impurities from waste tire pyrolysis char using the molten salt thermal treatment / H. Tang, H. Hu, A. Li, B. Yi, X. Li, D. Yao, H. Yao, H. Yuan // Fuel. – 2021. – V. 301. – article 121019.
69. ГОСТ ISO 248-96. Каучук. Определение содержания летучих веществ. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 8 с.

Поступила: 10.01.2023 г.

Прошла рецензирование: 27.02.2023 г.

Информация об авторах

Бухаркина Т.В., доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Вержичинская С.В., кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Тарханова И.Г., доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Коновалов А.В., кандидат физико-математических наук, директор, компания «Gercelia Limited».

UDC 553.98:551.763:550.836

RECYCLING OF SOLID RESIDUE OF PYROLYSIS OF CAR TIRES

Tatiana V. Bukharkina¹,
tvb_53@mail.ru

Svetlana V. Verzhichinskaya¹,
verzhichinskaia.s.v@muctr.ru

Irina G. Tarkhanova²,
itar_msu@mail.ru

Alexey V. Konovalov³,
alkon@catalisator.com

¹ Mendeleev University of Chemical Technology,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia.

² Lomonosov State University,
1, GSP-1, 1-3, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia.

³ «Gercelia Limited» company,
6, Rodou, Agioi Omologites, Nicosia, 1086, Cyprus.

The relevance. Tire recycling contributes to the environmental situation due to the cost-effective disposal of large volumes of tires out of service, in addition, it is an opportunity to obtain valuable chemical products without using natural resources as the main sources of initial reagents.

The main aim of the research is to identify and propose directions for processing car tires and the solid residue of their pyrolysis, depending on their type and quality.

Objects: automobile tires of domestic and foreign production; pyrolysis products and their subsequent refinement of various car tires.

Methods: technical analysis of solid carbon-containing materials – Eschka method, iodometry for determining the iodine number, determination of moisture and pH of an aqueous suspension, ash content, volatile matter, light transmission coefficient of a toluene extract.

Results. It was revealed that the solid pyrolysis residue studied in the work with the obtained indicators of its quality can be used as a filler in the rubber mixture or as a sorbent for heavy oil products, and a scheme was developed that reflects the ways of processing the solid pyrolysis residue obtained as a result of the disposal of passenger cars and truck tires of various domestic and foreign manufacturers. The result of the work, in particular, the dependence of the direction of processing the solid residue of the pyrolysis of car tires from various manufacturers on its quality indicators, can serve as a theoretical basis for developing a unified program for recycling car tires in order to preserve and improve the environmental situation in various regions.

Key words:

pyrolysis, carbon black, recycling, worn tires, low-quality carbon.

REFERENCES

1. Volkova A.V. Waste disposal market. National Research University. High School of Economics. Dcenter, 2018. Available at: <https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/%D0%A0%D1%8B%D0%BD%D0%BE%D0%BA%20%D1%83%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%B8%20%D0%BE%D1%82%D1%85%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D0%B2%202018.pdf> (accessed 25 January 2022).
2. Weber B. Do scrap tires endanger health? *EU-Recycling – The trade magazine for the European recycling market*, 2018, vol. 35, no. 12, pp. 20. In Germ.
3. Ivankov S.I., Shubov L.Ya., Skobelev K.D. Problemy pererabotki nekotorykh vidov krupnotonnazhnykh otkhodov proizvodstva i puti ikh resheniya [Problems of processing some types of large-tonnage production waste and ways to solve them]. *Scientific and technical aspects of environmental protection. Overview information*, 2020, no. 2, pp. 94–121.
4. Leung D.Y.C., Wang C.L. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, vol. 45, pp. 153–169.
5. Blagodarov Y.P. Stanok dlya rezki shin na lentu [Machine for cutting tires into tape]. Patent RF, no. 2710680, 2020.
6. Nersesyan M.A. Prospects for the use of rubber crumb in the construction of forest roads. *Journal of Advanced Research in Natural Science*, 2020, no. 9, pp. 54–56. In Rus.
7. Ivanov S.A., Shabaev S.N., Tyuryukhanov K.Yu. Utilizatsiya rezinovoy kroshki putem proizvodstva modifitsirovannogo bituma [Utilization of rubber crumb by the production of modified bitumen]. *Engineering Bulletin of the Don*, 2022, vol. 93, no. 9, pp. 143–160.
8. Ostretsov A.V., Krasavin P.A. Shiny i kolesa dlya avtomobiley i traktorov [Tires and wheels for cars and tractors]. Moscow, MGTU «MAMI» Publ., 2011. 85 p.
9. Dyachenko V.N. *Avtomobilnye shiny* [Car tires]. Lugansk, GBOU SPO LNR «Lugansk car service college» Publ., 2016. 20 p.
10. Avtoluxx. 2021. Available at: https://avtoluxx.ru/info-poshinam/structure_tires.html (accessed 25 January 2022).
11. Kelmyalene A.A., Marchenko N.I., Dutchak N.N. *Spetsialnost «Rezino-tehnicheskoe proizvodstvo», kvalifikatsiya «Tekhnik-tehnolog»* [Specialty «Rubber-technical production», qualification «Technologist-technologist»]. Nur-Sultan, Talap Publ., 2020. 304 p.
12. Spiridonova M.P. *Elastomernye materialy, sodержashchie molekulyarnye komplekсы i kompleksnye soedineniya s ε-kaprolaktamom*. Diss. Dokt. nauk [Elastomeric materials containing molecular complexes and complex compounds with ε-caprolactam. Dr. Diss.]. Volgograd, 2019. 352 p.
13. Nagomaya M.N. *Okislitel'naya modifikatsiya tekhnicheskogo ugleroda i ego vliyanie na svoystva reziny na osnove butilkauchuka*. Diss. Kand. nauk [Oxidative modification of carbon black and its effect on the properties of rubber based on butyl rubber. Cand. Diss.]. Omsk, 2019. 113 p.

14. Vilfrid K., Khaufe M. *Napolnitel dlya shin na osnove akrilovykh gidrogeley* [Vehicle filler for tires based on acrylic hydrogels]. Patent RF, no. 2712594, 2020.
15. Williams P.T. Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*, 2013, vol. 33, no. 8, pp. 1714–1728.
16. Williams P.T., Besler S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*, 1995, vol. 74, no. 9, pp. 1277–1283.
17. Kyari M., Cunliffe A., Williams P.T. Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires. *Energy Fuel*, 2005, vol. 9, no. 3, pp. 1165–1173.
18. GOST 7885-86. *Uglerod tekhnicheskii dlya proizvodstva reziny. Tekhnicheskie usloviya*. [SS 7885-86. Carbon black for rubber industry. Specifications]. Moscow, StandardInform Publ., 2002. 27 p.
19. Novichkov Yu.A. *Povyshenie ekologicheskoy bezopasnosti retsiklinga avtotraktorov shin*. Diss. Kand. nauk [Improving the environmental safety of automotive tire recycling. Cand. Diss.]. Makeevka, 2018. 171 p.
20. Sudyakov V.O. *Pokryshka pnevmaticheskoy shiny 12.00 P20 normoy sloynosti 18* [Pneumatic tire cover 12.00 Z20, ply rating 18]. Patent RF, no. 195305, 2020.
21. Popov A.Yu. *Piroliz – alternativniy metod utilizatsii shin* [Pyrolysis is an alternative method of tire recycling]. *Innovatika v sovremennom mire. Sbornik statey po materialam mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Innovation in the modern world. Collection of articles based on the materials of the international scientific and practical conference]. Ufa, Limited Liability Company «Scientific and Publishing Center "Herald of Science"», 2019. pp. 73–77.
22. Moiseev R.E. *Analiz otechestvennykh metodov pererabotki rezinotekhnicheskikh otkhodov* [Analysis of domestic methods of processing rubber waste]. *Sovremennye tendentsii v ekonomike i upravlenii: novyy vzglyad*, 2010, no. 5-2, pp. 196–200.
23. López F.A., Centeno T.A., Alguacil F.J., Lobato B. Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant. *J. Hazard Mater.*, 2011, vol. 190, no. 1, pp. 285–292.
24. Martínez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral A.M. Waste tyre pyrolysis – a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, vol. 23, pp. 179–213.
25. Mukhutdinov A.A., Minkhaidarova G.V., Mukhutdinov E.A., Akaeva A.A. Adsorbent iz tverdogo osttka piroliza iznoshennykh shin [Adsorbent from the solid residue of the pyrolysis of used tires]. *Ekologiya i promishlennost*, 2005, no. 2, pp. 37–39.
26. Chudinov S.Yu., Krasnovskikh M.P., Ketov A.A. *Pererabotka otkhodov v zhidkie topliva medlennym pirolizom pod davleniem* [Waste processing into liquid fuels by slow pyrolysis under pressure]. *Chemistry. Ecology. Urbanistics*, 2022, no. 1, pp. 131–136.
27. *Disposal of toxic materials*: European Patent Office, EP1013992A3, Fil. 13.12.1999, Publ. A3: 28.03.2001.
28. Taimarov M.A., Chiklyayev E.G. *Energoberegayushchaya tekhnologiya pirogenicheskoy pererabotki iznoshennykh avtoshin na svetlye produkty* [Energy-saving technology of pyrogenetic recycling of used tires for light products]. *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya. Teoriya i praktika modernizatsii nauchnoy deyatel'nosti v usloviyakh tsifrovizatsii* [International scientific and practical conference. Theory and practice of modernizing scientific activity in the context of digitalization]. Sterlitamak, International Center for Innovative Research Publ., 2020. pp. 50–52.
29. Bulavin A.V., Pashkevich V.P. *Pererabotka otrabotannykh avtomobilnykh shin metodom nizkotemperaturnogo piroliza* [Recycling of used car tires by low-temperature pyrolysis]. *Materialy konferentsii. Okhrana okruzhayushchey sredy i ratsionalnoe ispolzovanie prirodnnykh resursov* [Proceedings of the conference. Environmental Protection and Rational Use of Natural Resources]. Donetsk, DNTU Publ., 2004. pp. 91–94.
30. Bozhenko A., Repin M. The efficient methods of used tires recycling. *Iscience.in.ua «Actual scientific research in the modern world»*. Kyiv, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 2020. pp. 41–44.
31. Yatsun A.V., Kononov P.N. Microwave pyrolysis of Scrap tires in the presence of Potassium Hydroxide. *Technical Sciences*, 2016, vol. 6, pp. 83–91.
32. Laresgoiti M.F., Caballero B.M., De Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71, pp. 917–934.
33. Banar M., Akyıldız V., Ozkan A., Cokaygil Z., Onay O. Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). *Energy Conversion and Management*, 2012, vol. 62, pp. 22–30.
34. Cunliffe A.M., Williams P.T. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres'. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, vol. 44, pp. 131–152.
35. Gao N., Wang F., Cui Quan, Santamaria L., Lopez G., Williams P.T. Tire pyrolysis char: processes, properties, upgrading and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, vol. 93, pp. 1–37.
36. Hao Jiang, Jing'ai Shao, Youjian Zhu, Jie Yu, Wei Cheng, Haiping Yang, Xiong Zhang, Hanping Chen Production mechanism of high-quality carbon black from high-temperature pyrolysis of waste tire. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, vol. 443, pp. 1–13.
37. Dudnikova Yu.N., Kasyanova O.V. *Issledovaniya elementnogo sostava i morfologii poverkhnosti uglerodistogo ostatka piroliza vyshedshykh iz upotrebleniya rezinotekhnicheskikh izdeliy* [Investigations of the elemental composition and surface morphology of the carbonaceous solid residue of pyrolysis of obsolete rubber products]. *IV Vserossiiskaya konferentsiya. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya: dostizheniya i perspektivy* [IV All-Russian Conference. Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects]. Kemerovo, KuzGTU Publ., 2018. pp. 305.1–305.5.
38. Papin A.V., Ignatova A.Yu., Neverov A.V., Shkanova K.A. *Tekhnologiya pererabotki tverdogo ostatka piroliza avtoshin v formovannoe toplivo* [Technology for processing solid residue of tire pyrolysis into molded fuel]. *Polzunovskii vestnik*, 2015, no. 2, pp. 106–110.
39. Papin A.V., Ignatova A.Yu., Makarevich E.A., Nevedrov A.E. *Poluchenie kompozitsionnogo topliva na osnove tekhnicheskogo ugleroda piroliza avtoshin* [Preparation of composite fuel-based carbon black pyrolysis of tires]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2015, no. 3, pp. 107–114.
40. Papin A.V., Ignatova A.Yu., Cherkasova T.G., Makarevich E.A. *Sposob oblagorazhivania tverdogo osttka piroliza avtoshin* [Method for refining the solid residue of car tire pyrolysis]. Patent RF, no. 2679263, 2019.
41. Semendyaev V.V. *Ochistka tverdogo ostatka piroliza avtomobilnykh shin pri pomoshchi peregretoyo para* [Purification of the solid residue of car tire pyrolysis using superheated steam]. *Mezhdunarodnii nauchnyi zhurnal: Molodoy ucheniy*, 2018, no. 23 (209), pp. 226–227. Available at: <https://moluch.ru/archive/209/51324/> (accessed: 22 January 2022).
42. Spivakova L.G., Kasyanova O.V. *Modifikatsiya tverdogo ostatka piroliza rastvorami PAV* [Modification of the solid residue of pyrolysis with surfactant solutions]. *IV Vserossiiskaya konferentsiya. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya: dostizheniya i perspektivy* [IV All-Russian Conference. Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects]. Kemerovo, KuzGTU Publ., 2018. pp. 311.1–311.5.
43. Mukhutdinov A.A., Akmaeva A.A. *Primenenie TOP dlya sorbtzii nefli s poverkhnosti vody* [The use of HOP for the sorption of oil from the surface of the water]. *Ekologiya i promishlennost Rossii*, 2007, no. 12, pp. 40–41.
44. Shulman V.L. Tyre recycling, Rapra review reports. *Rapra Review Reports*, 2004, vol. 15, no. 7, pp. 144.
45. Mastral A.M., Murillo R., Callén M.S., García T. Application of coal conversion technology to tire processing. *Fuel Processing Technology*, 1999, vol. 60, pp. 231–242.
46. Mastral A.M., Murillo R., Callén M.S., García T., Snape C.E. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydropyrolysis in a swept fixed bed reactor. *Energy Fuel*, 2000, vol. 14, pp. 739–744.
47. Niazashvili G.A., Titova T.V., Andrianova T.I., Shmurak I.L., Pichugin A.M. *Sravnitelnyy analiz sostava i svoystva rezin i armiruyushchikh materialov dlya legkovykh shin razlichnykh firm-proizvoditeley* [Comparative analysis of the composition and properties of rubbers and reinforcing materials for passenger tires of various manufacturers]. *XIV Mezhdunarodnaya prakticheskaya konferentsiya. Rezinovaya promishlennost. Syrye. Materialy. Tekhnologii* [XIV international practical conference. Rubber

- industry. Raw material. Materials. Technologies]. Moscow, OOO «NITS «NIISHP» Publ., 2008. pp. 42.
48. Grishina B.S., Vlasova G.Ya. *Tematicheskii obzor: osnovnye napravleniya retsepturostroeniya rezin dlya legkovykh shin* [Thematic review: the main directions of rubber compounding for passenger tires]. Moscow, TSNITENeftekhim Publ., 1996. 173 p.
 49. Priss L.S., Shumskaya A.G. Mechanical losses in rubbers under loading conditions typical of tires in service. *Tire Science and Technology*, 1988, vol. 16 (3), pp. 171–186.
 50. Pichugin A.M., Trofimov S.A., Shvarts A.G., Shchedrin S.A. Vliyaniye rezhima nagruzheniya na zavisimost soprotivleniya kacheniyu kegovykh shin ot gisterizisnykh poter protekornykh rezin [Influence of the loading mode on the dependence of the rolling resistance of passenger tires on the hysteresis loss of tread rubber]. *Kauchuk i rezina*, 1985, no. 9, pp. 24–27.
 51. Tretyakov O.B., Arutunyan G.V. *Tematicheskii obzor: mekhanizm vzaimodeystviya shiny s dorogoy i puti povysheniya iznosostoikosti shin* [Mechanism of tire-road interaction and ways to improve tire wear resistance]. Moscow, TSNITENeftekhim Publ., 1979. 58 p.
 52. Schuring D.J., Futamura Sh. Rolling loss of pneumatic highway tires in the eighties. *Rubber Chemistry and Technology*, 1990, vol. 63 (3), pp. 315–367.
 53. Kayushnikov S.N., Prokopchuk N.P., Uss S.N., Karmanova O.V. Properties of tire rubber with zinc-containing technological additives. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 2017, vol. 79, no. 3 (73), pp. 126–135.
 54. Zharova T.E. Potrebleniye materialov i energoresursov v shinnoy promyshlennosti Yaponii [Consumption of materials and energy in the tire industry in Japan]. *Kauchuk i rezina*, 1981, no. 5, pp. 41–43.
 55. Kholghy M.R., Veshkini A., Thomson M.J. The core-shell internal nanostructure of soot – a criterion to model soot maturity. *Carbon*, 2016, vol. 100, pp. 508–536.
 56. Trubetskaya A., Jensen P.A., Jensen A.D., Llamas A.D.G., Umeki K., Gardini D., Kling J., Bates R.B., Glarborg P. Effects of several types of biomass fuels on the yield, nanostructure and reactivity of soot from fast pyrolysis at high temperatures. *Appl. Energ.*, 2016, vol. 171, pp. 468–482.
 57. GOST 1304-2013. *Ingredienty rezinovoy smesi. Uglerod tekhnicheskii. Opredeleniye chisla adsorbtsii yoda* [SS 1304-2013. Rubber compounding ingredients. Carbon black. Determination of iodine adsorption number]. Moscow, StandardInform Publ., 2014. 16 p.
 58. GOST ISO 1125-2018. *Ingredienty rezinovoy smesi. Uglerod tekhnicheskii. Opredeleniye koeffitsienta svetopropuskaniya toluolnogo ekstrakta* [SS 1125-2018. Rubber compounding ingredients. Carbon black. Determination of ash]. Moscow, StandardInform Publ., 2014. 8 p.
 59. GOST ISO 1126-2018. *Ingredienty rezinovoy smesi. Uglerod tekhnicheskii. Metod opredeleniya poter pri nagrevanii* [SS 1126-2018. Rubber compounding ingredients. Carbon black. Determination of loss on heating]. Moscow, StandardInform Publ., 2018. 7 p.
 60. GOST 25699.6-90. *Uglerod tekhnicheskii dlya proizvodstva reziny. Metod opredeleniya pH vodnoy suspenzii* [SS 25699.6-90. Carbon black for rubber industry. Methods for determination of pH value]. Moscow, StandardInform Publ., 1990. 4 p.
 61. GOST ISO 1125-2018. *Ingredienty rezinovoy smesi. Uglerod tekhnicheskii. Opredeleniye zoly* [State Standart 1125-2018. Rubber compounding ingredients. Carbon black. Determination of ash]. Moscow, StandardInform Publ., 2018. 7 p.
 62. GOST P 55660-2013. *Toplivo tverdoe mineralnoe. Opredeleniye soderzhaniya letuchikh veshchestv* [SS 55660-2013. Solid mineral fuel. Determination of the content of volatile substances]. Moscow, StandardInform Publ., 2019. 12 p.
 63. GOST ISO 1138-2013. *Ingredienty rezinovoy smesi. Uglerod tekhnicheskii. Opredeleniye soderzhaniya sery* [SS 1138-2013. Rubber compound ingredients. Technical carbon. Determination of total sulfur content]. Moscow, StandardInform Publ., 2014. 11 p.
 64. Juraev Sh.T., Mukhiddinov B.F., Ibadullayev A.S., Isroilov O.I. Physical and chemical characteristics of the carbon material obtained by the pyrolysis of rubber-technical products. *International scientific review of the technical sciences, mathematics and computer science. Collection of scientific articles XIV International correspondence scientific specialized conference*. Boston, USA, 2020. pp. 36–40.
 65. Grytsenko A., Vnukova N., Pozdniakova Ye. Estimation of possibility of tyre utilization products usage as alternative fuel. *Automobile transport*, 2015, vol. 36, pp. 42–47.
 66. Fernández A.M., Barriocanal C., Alvarez R. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres. *J. Hazard Mater.*, 2012, vol. 203–204, pp. 236–243.
 67. Sagar M., Nibedita K., Manohar N., Kumar K.R., Suchismita S., Pradnyesh A., Reddy A.B., Sadiku E.R., Gupta U.N., Lachit P., Jayaramudu J. A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber. *Waste Manag.*, 2018. vol. 74, pp. 110–122.
 68. Tang H., Hu H., Li A., Yi B., Li X., Yao D., Yao H., Yuan H. Removal of impurities from waste tire pyrolysis char using the molten salt thermal treatment. *Fuel*, 2021, vol. 301, article 121019.
 69. GOST 248-96. *Kauchuk. Opredeleniye soderzhaniya letuchikh veshchestv* [SS 248-96. Rubber. Determination of volatile matter content]. Moscow, StandardInform Publ., 1998. 8 p.

Received: 10 January 2023.

Reviewed: 27 February 2023.

Information about the authors

Tatiana V. Bukharkina, Dr. Sc., professor, Mendeleev University of Chemical Technology.

Svetlana V. Verzhichinskaya, Cand. Sc., associate professor, Mendeleev University of Chemical Technology.

Irina G. Tarkhanova, Dr.Sc., professor, Lomonosov State University.

Alexey V. Kononov, Cand. Sc., director, «Gercelia Limited» company.