

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-6-70-75

УДК 678:67.08/54.384.2/544.722.3

**СМАЧИВАНИЕ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА ВЫШЕДШИХ
ИЗ УПОТРЕБЛЕНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ
РАСТВОРАМИ ПАВ****WETTING OF THE SOLID RESIDUE OF USED RUBBER PRODUCTS PYROLYSIS
BY SURFACTANTS SOLUTIONS****Сивакова Лариса Григорьевна,**кандидат хим. наук, доцент, e-mail: slg.tpp@kuzstu.ru**Larisa G. Sivakova, C. Sc.(Chemistry), Associate Professor****Касьянова Ольга Викторовна,**кандидат техн. наук, доцент, e-mail: kov.tpp@kuzstu.ru**Olga V. Kasyanova, C. Sc., Associate Professor**

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия.
Г. Кемерово. ул. Весенняя, 28

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на расширение областей применения твердого остатка пиролиза вышедших из употребления резинотехнических изделий. Для расширения областей применения твердого остатка пиролиза вышедших из употребления резинотехнических изделий необходимо изучение физико-химических свойств поверхности.

Объектом исследования являлся твердый остаток пиролиза, полученный на установке «Пиротекс» ООО «Кузнецкэкология +» (г. Калтан) при температуре пиролиза 350+70°C.

В работе приведены исследования адгезионных свойств поверхности твердого остатка пиролиза: работа адгезии, равновесный угол смачивания, поверхностное натяжение. Показана возможность их изменения за счет адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ). С ростом концентрации ПАВ краевой угол смачивания уменьшается, смачивание увеличивается, и достигается полное смачивание. С ростом концентрации ПАВ поверхностное натяжение линейно убывает. Введение ПАВ в водные растворы меняет гидрофобную поверхность ТОП на гидрофильную, поверхность начинает смачиваться. Установлено, что добавление ПАВ не более 0,1 масс.%, приводит к смачиванию ТОП водными растворами. Это позволит использовать ТОП для очистки сточных вод, содержащих загрязняющие вещества разной природы.

Ключевые слова: смачивание, твердый остаток, пиролиз, резинотехнические изделия.

Abstract: Currently, research is actively conducted aimed at expanding the areas of application of the solid residue of pyrolysis of obsolete rubber products. To expand the areas of application of the solid residue of obsolete rubber products pyrolysis, it is necessary to study the physical and chemical properties of the surface.

The object of the study was the solid residue of pyrolysis obtained at the «Pirotex» facility of company «Kuznetskecolgy +» (city Kaltan) at a pyrolysis temperature of 350+70°C.

The paper presents studies of the adhesion properties of the surface of the solid pyrolysis residue: the adhesion performance, the equilibrium wetting angle, surface tension. The possibility of their change due to the adsorption of surface-active substances is shown. As the surfactant concentration increases, the wetting angle decreases, wetting increases and reaches full wetting. With the growth of surfactant concentration, the surface tension decreases linearly. Introduction of surfactants in aqueous solutions is changing the hydrophobic surface into hydrophilic one, and the surface begins to get wetted. It is found that the addition of surfactants in the amount of no more than 0,1 mass.% leads to wetting of the TOP with aqueous solutions. This will allow us to use the TOP in treatment of wastewater containing pollutants of different nature.

Keywords: wetting, solid residue, pyrolysis, rubber products.

В настоящее время одним из перспективных способов утилизации резинотехнических изделий (РТИ) является пиролиз. 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). Наибольший интерес из продуктов пиролиза, на сегодняшний день пригодных к дальнейшему использованию, вызывает твердый остаток (сажа), его возможно использовать в качестве сырья в отдельных отраслях химической промышленности [1–9].

Перспективным направлением использования твердого остатка пиролиза (ТОП) является получение активных углей [10]. Анализ литературных данных показал, что поверхность ТОП является органомфильной, т. е. хорошо сорбирует неполярные органические вещества. Поэтому авторы [10, 11] изучали возможность использования этих материалов для очистки вод и газовых потоков от нефтепродуктов и органических веществ.

Как правило, структура получаемого при температурах 350–450°C ТОП крупнопористая с небольшой удельной поверхностью и малой адсорбционной емкостью. Для получения ТОП с хорошими адсорбционными свойствами дополнительно проводят его модификацию. Выбор способа модификации, а также модификатора зависит от физико-химических свойств поверхности [13]. Для очистки сточных вод, содержащих как органические, так и неорганические вещества, 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).

Объекты исследования: ТОП, полученный на установке «Пиротекс» ООО «Кузнецкэкология +» (г. Калтан) при температуре пиролиза 350+70°C. После пиролиза из твердого остатка магнитной сепарацией извлекались металлические включения, далее он подвергался двухстадийному измельчению на молотковых дробилках. После каждой стадии измельчения частицы ТОП проходили рассев. Частицы, не прошедшие через ячейки сит заданного диаметра, возвращались на повторное измельчение. В табл.1 представлены физико-химические характеристики ТОП.

Из полученного ТОП изготавливали таблетки прессованием при давлении $P = 0,15$ МПа с диаметром $d = 21$ мм.

В качестве модификатора использовали растворы анионных неионогенных ПАВ различной концентрации.

Методы исследования

В работе применили «метод измерения краевых углов» для изучения явления смачивания твердых

поверхностей объектов исследования растворами поверхностно-активных веществ и определения работы адгезии [15].

Таблица 1. Физико-химические характеристики ТОП [13, 14]

Table 1. Physical and chemical characteristics of TOP

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

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых является газом (воздухом). Смачивание обусловлено адгезионным взаимодействием жидкого и твердого тела, которое осуществляется за счет межмолекулярных сил физической или химической природы. Количественно адгезия характеризуется работой адгезии (W_a). Явление смачивания важно в различных областях науки и техники: склеивание материалов, сварка, паяние металлов, печатание, крашение, получение новых материалов на основе связующих и наполнителей, поскольку является первым этапом взаимодействия различных фаз. Это явление может быть использовано для исследования свойств поверхностей твердого тела и изменения этих свойств за счет адсорбции.

Экспериментальные данные

Для измерения краевого угла смачивания запрессованные таблетки ТОП последовательно помещали в проекционный аппарат, наносили на них с помощью хроматографического шприца каплю раствора ПАВ, начиная с раствора меньшей концентрации. Для каждого образца измеряли равновесные углы смачивания θ . Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Хорошее смачивание поверхности твердого тела жидкостью наблюдается, если $\theta < 90^\circ$ ($\cos\theta > 0$). Чем меньше угол θ , тем больше $\cos\theta$, тем лучше смачивание. Плохое смачивание наблюдается, если угол $\theta > 90^\circ$ ($\cos\theta < 0$). Разные жидкости неодинаково смачивают одну и ту же поверхность. Согласно приближенному правилу, лучше смачивает поверхность та жидкость, которая ближе по полярности к смачиваемому веществу (она сильнее с ним взаимодействует) и имеет меньшее поверхностное натяжение. Если поверхность твердого тела смачивается водой ($\theta < 90^\circ$), то такая поверхность называется гидрофильной, если не смачивается водой ($\theta > 90^\circ$) – гидрофобной.

Таблица 2. Экспериментальные данные
Table 2. Experimental data

№	Концентрация раствора $C_{\text{ПАВ}}$, масс. %	Показания манометра, $H \cdot 10^3$, м	Угол смачивания θ				
			$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$\theta_{\text{ср}}$
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

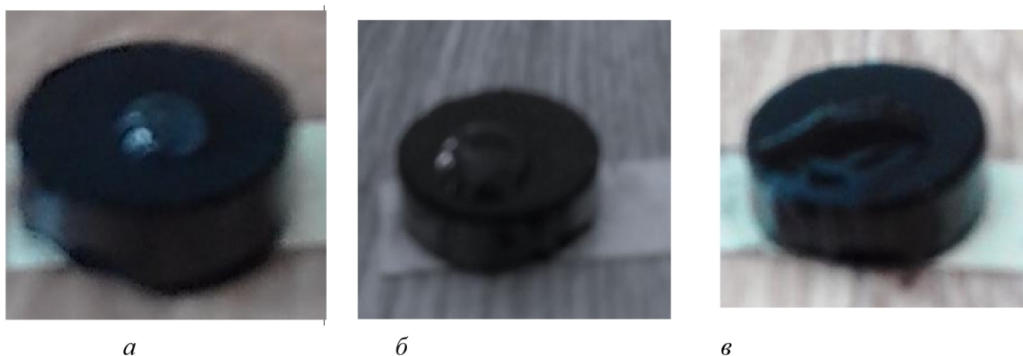


Рис. 1. Таблетки ТОП с каплей раствора ПАВ разной концентрацией:
а – 0 масс.%; б – 0,03 масс.%; в – 0,2 масс. %
Fig. 1. Pills TOP with a drop of surfactant solution of different concentration:
а – 0 mass.%; б – 0.03 mass.%; в – 0.2 mass. %

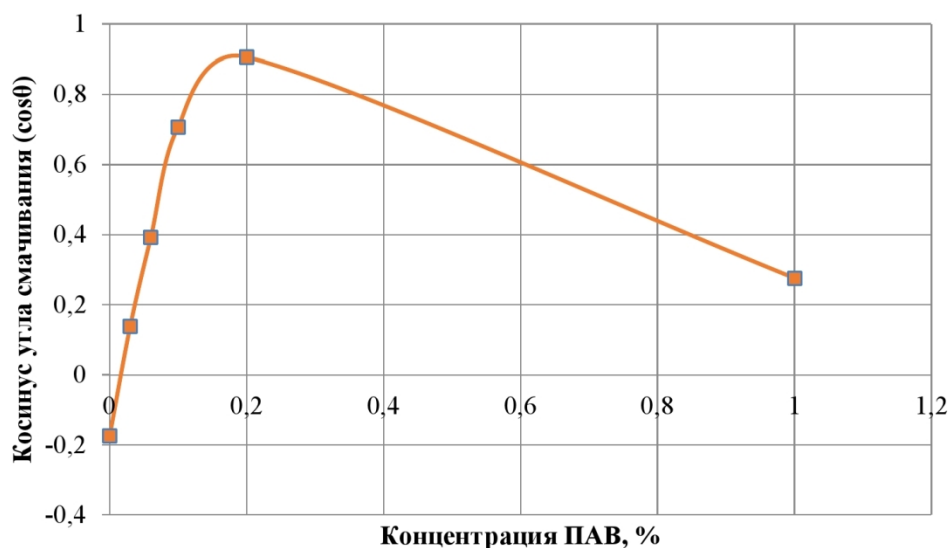


Рис. 2. Зависимость косинуса угла смачивания $\cos \theta_{\text{ср}}$ от концентрации ПАВ
Fig. 2. The dependence of the cosine of the contact angle $\cos \theta_{\text{average}}$ on surfactant concentration

Твердые остатки пиролиза не смачиваются водой, имеют краевой угол смачивания больше 90° , являются гидрофобными (рис. 1,а).

На рис.2. приведена зависимость косинуса краевого угла смачивания $\cos \theta_{\text{ср}}$ от концентрации ПАВ. Наибольшие изменения в смачивании происходят уже при малых концентрациях ПАВ. До концентрации 0,1 масс.% это свойство нарастает линейно, далее процесс изменяется незначительно. Следовательно, для того, чтобы получить смачиваемую вод-

ными растворами поверхность ТОП, необходимо добавление не более 0,1 масс.% ПАВ.

Адгезионные свойства зависят от поверхностного натяжения водных растворов ПАВ. Используя экспериментальные данные (табл. 2), рассчитали поверхностное натяжение растворов ПАВ по уравнению:

$$\sigma_{\text{р-ра}} = K \cdot H_{\text{р}},$$

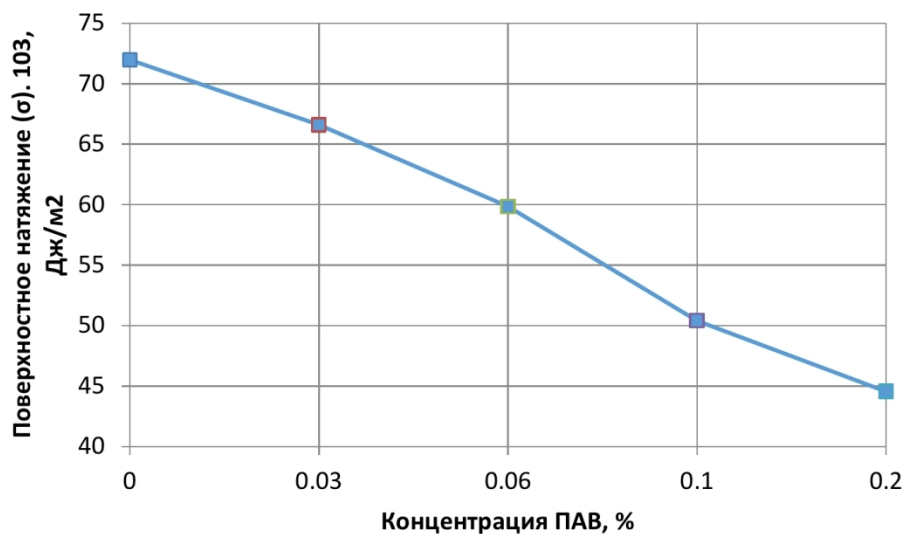


Рис.3. Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ
 Fig. 3. Dependence of the surface tension of the solution on the surfactant concentration

Таблица 3. Расчетные данные
 Table 3. Calculation data

Номер пластинки	Поверхностное натяжение растворов $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	Косинусы углов смачивания	Работа адгезии, $W_a \cdot 10^3$, Дж/м ²
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

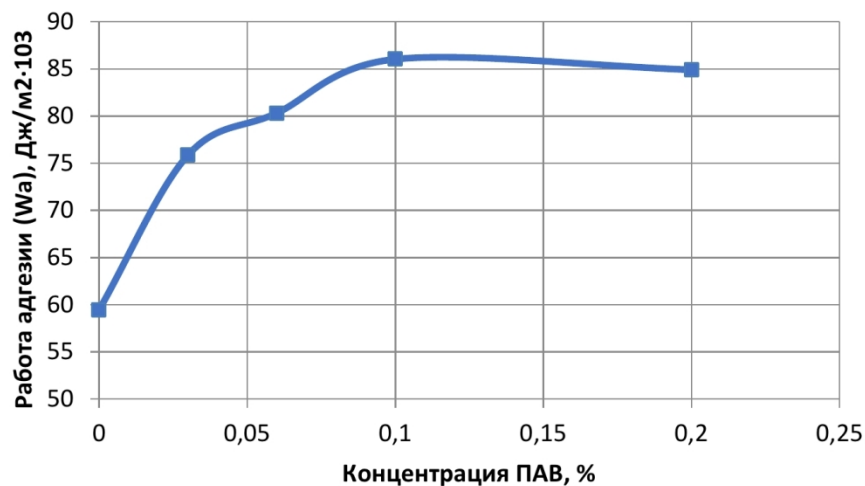


Рис.4. Зависимость работы адгезии от концентрации ПАВ
 Fig.4. The dependence of adhesion performance on surfactant concentration

где K – константа сосуда, в который наливается раствор при определении поверхностного натяжения $K = \sigma_0 / H_0$; $\sigma_0 = 71,97 \cdot 10^{-3}$, Дж/м² поверхностное натяжение воды при 25°C; $H_0 = 160 \cdot 10^{-3}$, м показания манометра для воды; H_F – показания манометра,

измеренные по исследуемым растворам различных концентраций ПАВ, м (табл. 2).

Зависимость поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ПАВ представлена на рис.3. С ростом концентрации ПАВ поверхностное натяжение линейно убывает.

По данным табл. 2 и табл. 3 построили график зависимости работы адгезии от концентрации ПАВ (рис. 4.). Как видно из графика, уже при малых концентрациях ПАВ резко увеличивается работа адгезии. Максимум адгезионных межмолекулярных сил взаимодействия наступает при концентрации ПАВ 0,1 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не влияет на межмолекулярное взаимодействие.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что введение ПАВ в водные растворы меняет гидрофобную поверхность ТОП на гидрофильную,

поверхность начинает смачиваться. Это является одним из основных факторов при использовании ТОП для очистки сточных вод от неорганических загрязнителей. Увеличение концентрации ПАВ линейно уменьшает поверхностное натяжение жидкости, также резко возрастает межмолекулярное взаимодействие, максимальный эффект наблюдается при довольно небольших концентрациях. Поскольку смачивание поверхности является первым шагом адсорбционного процесса, возрастает возможность использовать ТОП для очистки сточных вод, содержащих загрязняющие вещества разной природы.

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. Галиев, И. С. Установка пиролиза резинотехнических изделий / И. С. Галиев, Т. М. Марсунов, А.Ф. Дрегалин // Экология и промышленность России. – 2010. – № 2. – С. 13–17.
3. 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.
4. Никитин, Н. И. Пиролизная утилизация автопокрышек [Текст] / Н. И. Никитин, И. Н. Никитин // Кокс и химия. – 2008. – № 8. – С. 31–35.
5. Минигалиев, Т. Б. Получение мягчителя резиновой смеси пиролизом отработанных шин [Текст] / Т. Б. Минигалиев [и др.] // Каучук и резина. – 2009. – №3. – С.32–35.
6. 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.
7. Williams P. Recycling scrap tyres to valuable products // Green Chem. 2003. Vol. 5, № 2. P620–623.
8. Waste tyre pyrolysis / J.D. Martinez, N. Puy, R. Murillo, T. Garcia M.V. Navarro, A.M. Mastral // A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – No. 23. – P. 179–213.
9. Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires / I. Hita, M. Arabiourrutia, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – No. 56. – P. 745–759.
10. 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.
11. 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.
12. Козик, В. В. Физико-химические свойства твердого остатка пиролиза биомассы / В. В. Козик, Л. А. Егорова, Л. А. Бобкова // отчет по научно-исследовательской работе. – Томский государственный ун-т. – Томск, 2009 г.
13. Промышленная переработка вышедших из употребления резинотехнических изделий в Кузбассе [Текст] / Д. С. Шапранко, С. Д. Евменов, О. В. Касьянова // Материалы международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления». г. Минск, Белорусский государственный технологический университет, 19–21 октября 2016. – С.116–119.
14. Технический паспорт изделия. Изготовитель: ООО «Кузнецкэкология+» 652809, Кемеровская область, г. Калтан. Углерод технический (сажа) П–803. ТУ 2166–001–16697138–2015
15. Ким, Н. М. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия [Текст] : учебное пособие / Н. М. Ким; ГОУ ВПО Кузбс.гос.тех.ун-т. Кемерово: Издательство КузГТУ, 2005, – 85 с.

REFERENCES

1. Stec, A. A. Environmental and economic aspects of processing and utilization of used tires [Text] / A. A. Stec, A. M. Chikun // Izvestiya MGTU "MAMI". – 2013. – №1 (15). – Vol. 4. – P. 34–40.

2. Galiev, I. S. Installation pyrolysis of rubber products / I. S. Galiev, M. T. Masunov, A. F. Dregalin // Ecology and industry of Russia. – 2010. – No. 2. – P. 13-17.
3. Makarevich, E. A. Development of processes of preparation and ennobling of the solid carbonaceous residue of pyrolysis of tires [Text] / E. A. Makarevich[et al.] // Bulletin of KuzSTU. 2017. – No. 2. – P. 153-160.
4. Nikitin, N. I. Pyrolysis recycling of tires [Text] / N. Nikitin, I. N. Nikitin // coke and chemistry. – 2008. – No. 8. – P. 31-35.
5. Mingaleev, T. B. Preparation of emollient of rubber compound by pyrolysis exhaust-dannyh tires [Text] / T. B. Mingaleev [et al.] // Kauchuk I Rezina. – 2009. – No. 3. – P. 32-35.
6. Sazonov, V. A. Technology of production of active coal from rubber crumb of worn-out automobile tires [Text] / V. A. Sazonov, V. F. Olontsev, E. A. Sazonov // Ecology and industry of Russia. – 2011. – No. 6. – P. 4-5.
7. Williams P. Recycling scrap types to valuable products // Green Chem. 2003.Vol. 5, № 2. P620–623.
8. Waste tyre pyrolysis / J.D. Martinez, N. Puy, R. Murillo, T. Garcia M.V. Navarro, A.M. Mastral // A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – No. 23. – P. 179–213.
9. Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires / I. Hita, M. Arabiourrutia, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño // Renewable
10. Mukhutdinov, A. A. Adsorbent from the solid residue of pyrolysis of used tires [Text] / A. A. mukhutdinov [et al.] // Ecology and industry of Russia. – 2006. – No. 2. – P. 37-39.
11. Kozik, V. V. in Physical and chemical properties of solid pyrolysis residue biomass-si / V. V. Kozik, L. A. Egorova, L. A. Bobkova // report on research work. – Tomsk state University – Tomsk, 2009
12. Barnakov, CH. N. Carbon sorbents of large tires [Text] / C. N. Barnakov, G. P. Khokhlova, S. N. Ver-shinin, A. V. Samar // coke and chemistry. – 2015. – No. 4. – P. 47-50.
13. Industrial processing of obsolete rubber products in Kuzbass [Text] / D. S. Chapenko, S. D. Evmenov, O. V. Kasyanova, // Materials of international scientific-technical conference "New technologies of recycling of production wastes and consumption". Minsk, Belarusian state technological University, October 19-21, 2016. – Pp. 116–119.
14. Technical data sheet of the product. Manufacturer: ООО "Connectology+" 652809, Kemerovo region, Kaltan. Carbon black (soot) P–803. TU 2166-001-16697138-2015
15. Kim, N. M. Surface phenomena and disperse systems. Colloid chemistry [Text] : tutorial / N. M. Kim; GOU VPO Kuzbass state technical University-Kemerovo: publishing house of the KuzSTU, 2005, 85 p.

Поступило в редакцию 08.12.2018
Received 08 December 2018