

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-2-101-110

УДК 678:54.384.2/67.03

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

## RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS SOLID RESIDUE PYROLYSIS OF RESINOTECHNICAL PRODUCTS

**Касьянова Ольга Викторовна**<sup>1</sup>,

канд. техн. наук, доцент, e-mail: kov.tpp@kuzstu.ru

**Kasyanova Olga, V.**, C. Sc. in Engineering, associate Professor

**Шапранко Дарья Сергеевна**<sup>1,2</sup>,

магистрант, инженер, e-mail: i.shapranko@sigd42.ru

**Shapranko Daria S.**, undergraduate, engineer

**Дудникова Юлия Николаевна**<sup>3</sup>,

канд. хим. наук., научный сотрудник, e-mail: dudnikova.yuliya80@mail.ru

**Dudnikova Yuliya N.**, C. Sc. in Chemistry, Researcher

**Исмагилов Зинфер Ришатович**<sup>1,3</sup>,

член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, директор, e-mail: zinfer1@mail.ru

**Ismagilov Zinfer R.**<sup>1,3</sup>, Corresponding Member of RAS, Dr. Sc. in Chemistry, Professor, Director

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>1</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>ООО «Сибирский Институт Горного Дела», 653066, Россия г. Кемерово, Притомский пр., 7/2,

<sup>2</sup>Mining Engineering Institute of Siberia, Pritomsky Ave 7/2, Kemerovo, 653066, Russian Federation

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия. г. Кемерово, Советский пр., 18

<sup>3</sup>Federal Research Center of coal Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 18av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

### **Аннотация:**

В работе определены физико-химические характеристики углеродистого твердого остатка (УТО) пиролиза резиботехнических изделий (РТИ) получаемого на установке «Пиротекс» при температуре 350–470°C. Большую часть утилизируемых отходов РТИ составляют крупногабаритные шины преимущественно марки «Белаз». Установлено, что размер частиц УТО влияет на содержание влаги, выход летучих, кислотность, насыщенную плотность, сорбционные характеристики. УТО с размерами частиц 0,2–0,5 мм обладает недостаточно развитой удельной поверхностью  $S_{уд} \sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$ , формирование пористой структуры при низкотемпературном пиролизе происходит за счет образования мезопор, диаметром 200–500 Å. Определено, что в составе УТО содержится более 83 % углерода, 2,5–3,8 % цинка, 1,6 % кремния. По результатам термического анализа определен температурный диапазон разложения остатков углеводородов 375–500°C. Полученные характеристики рекомендуется указывать в техническом паспорте на готовую продукцию, что поможет потенциальным потребителям выбрать методы модификации УТО.

**Ключевые слова:** твердый остаток, физико-химические характеристики, пиролиз, резиботехнические изделия.

### **Abstract:**

The work identified the physico-chemical characteristics of the carbon solid residue (UTO) of the pyrolysis of rubber products (RTI) obtained at the «Pirotex» unit at a temperature of 350–470 °C. Most of the recyclable waste from RTI is made up of large-sized tires, predominantly of the «Belaz» brand. It is established that the particle

size of the UTO affects the moisture content, volatile yield, acidity, bulk density, sorption characteristics. A UTO with particle sizes of 0,2–0,5 mm has an insufficiently developed specific surface area  $S_{ssa} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ , the formation of a porous structure during low-temperature pyrolysis occurs due to the formation of mesopores, with a diameter of 200–500 Å. It was determined that the composition of UTO contains more than 83% of carbon, 2,5–3,8% of zinc, 1,6% of silicon. According to the results of thermal analysis, the temperature range of decomposition of hydrocarbon residues of 375–500 °C was determined. It is recommended to indicate the obtained characteristics in the technical passport for finished products, which will help potential consumers to choose methods of UTO modification.

**Key words:** solid residue, physicochemical characteristic, pyrolysis, rubber products.

Использование крупнотоннажных отходов, к которым относят вышедшие из употребления резинотехнические изделия (РТИ), в качестве сырьевой базы, актуально как с экономической, так и с экологической стороны. Основную часть отходов РТИ, более 87 %, составляют отработанные автомобильные шины. Автомобильная шина ценное вторичное сырье содержащие резины 65–70%, технического углерода 15–25%, металлического корда 10–15% [1–3]. В Кузбассе ежегодно образуется более 45 тыс. т изношенных автомобильных шин, а накоплено более 180 тыс. т, и по прогнозам аналитиков к 2025 г. эти цифры увеличатся на 5–7%. Значительную долю в объем образования (15 тыс. т в год) отходов РТИ вносит угольная промышленность. Кемеровская область занимает третье место в РФ по объемам образования крупногабаритных шин, преимущественно марки «Белаз» [4].

В современных условиях при ужесточении законодательства в области обращения с отходами, наиболее перспективным и экологически безопасным методом утилизации РТИ с получением ценных видов химического сырья является пиролиз. Из 1 т РТИ можно получить 450–600 литров жидких продуктов, 250–320 кг сажи (твердый остаток), 55 кг металла, 10,2 м<sup>3</sup> пиролизного газа. Большой интерес из получаемых продуктов пиролиза пригодных к дальнейшему использованию вызывает углеродистый твердый остаток (УТО) [5–8]. Так, например, в работах [9, 10] предлагается извлекать из УТО оксид цинка с последующей

переработкой его в металл или пигмент, использовать УТО для получения углерод-углеродных материалов, применяемых в металлургии для производства высококачественной стали, в качестве наполнителя для изготовления резиносодержащих изделий.

Область применения УТО зависит от комплекса физико-химических характеристик. Однако большинство переработчиков в технической документации указывают их минимальное количество, как правило, это зольность, аналитическая влага, массовая доля серы. В Кузбассе действует установка пиролиза «Пиротекс» производительностью до 5 т в сутки, поэтому выявление и расширение возможных областей применения УТО имеет большое экономическое значение для региона.

В работе приведены результаты исследования физико-химических характеристик УТО пиролиза РТИ получаемого на ООО «Кузнецкэкология+» (г. Калтан) при температуре пиролиза 350–470°C.

#### Объекты исследования

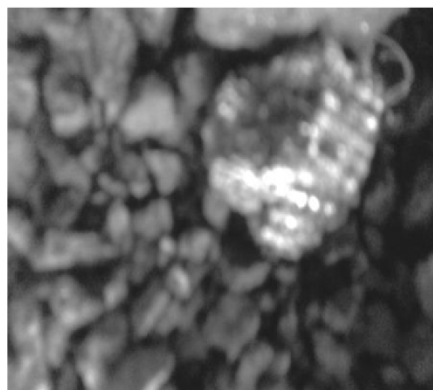
УТО РТИ, большую часть из которых составляют крупногабаритные шины. Перед пиролизом крупногабаритные шины измельчают на специальной установке «Челюсти-М» в «чипсы» размером 270 × 500 мм.

#### Методы исследования

Насыпная плотность ( $\rho_n$ ) – ГОСТ 16190-70; pH определяли по методике [11], зольность ( $A^d$ ) – ГОСТ 1022-95; массовая доля влаги ( $W^a$ ) – ГОСТ 52917-2008; выход летучих веществ ( $V^{daf}$ ) – ГОСТ



а (a)



б (b)

Рис. 1. Общий вид УТО полученного после пиролиза

Fig.1. General form of the carbon solid residue obtained after pyrolysis

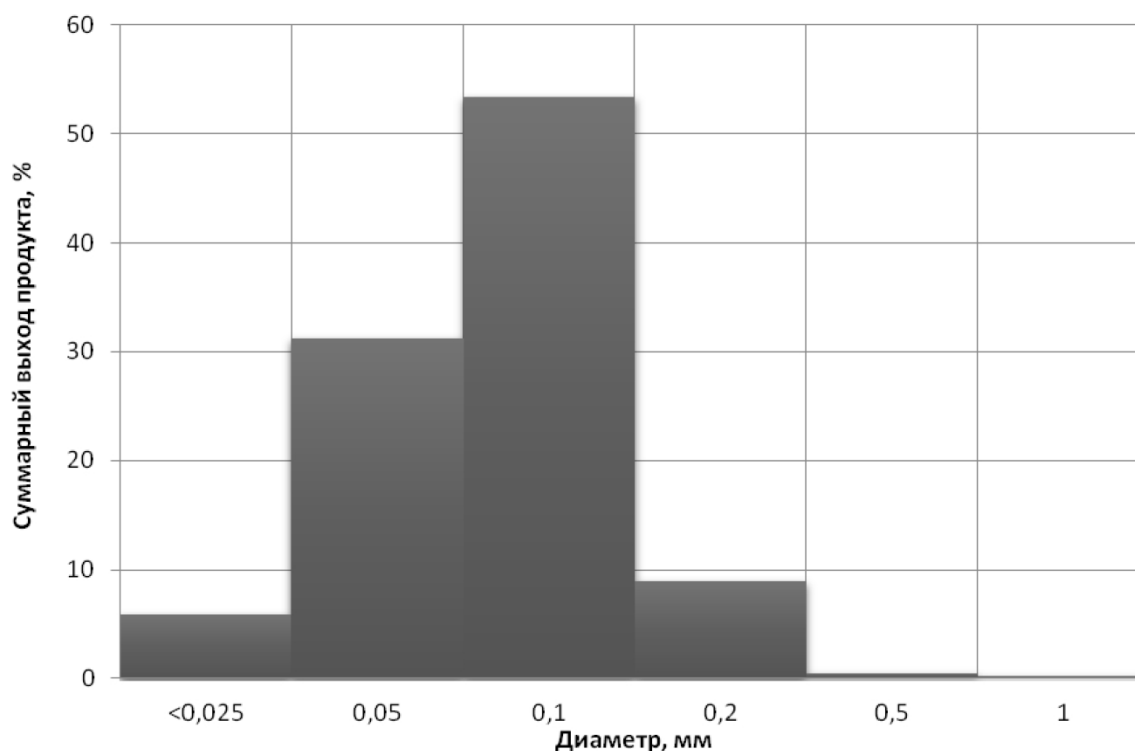


Рис. 2. Гранулометрический состав измельченного УТО  
Fig. 2. Particle size distribution of crushed carbon solid residue

Таблица 1. Физико-химические свойства УТО

Table 1. Physical and chemical properties of carbon solid residue

Характеристики	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	pH	A <sup>d</sup> , %	W <sup>a</sup> , %	V <sup>daf</sup> , %
УТО-1	0,318±0,12	6	12,24±0,11	0,69±0,04	7,2±0,4
УТО-2	0,394±0,02	4–5	12,42±0,12	1,009 0,04	9,01±0,22

6382-2001; гранулометрический состав – ГОСТ 2093-82.

Сорбционную емкость по йоду определяли по ГОСТ 6217-74; по метиленовому голубому согласно ГОСТ 4453-74.

#### Экспериментальная часть

В процессе низкотемпературного пиролиза образуется УТО представляющий собой относительно хрупкий, кусковой, черный с сероватым оттенком, жирный на ощупь продукт (рис.1а) с неприятным запахом, в некоторых кусках присутствуют металлические включения (рис.1. б.).

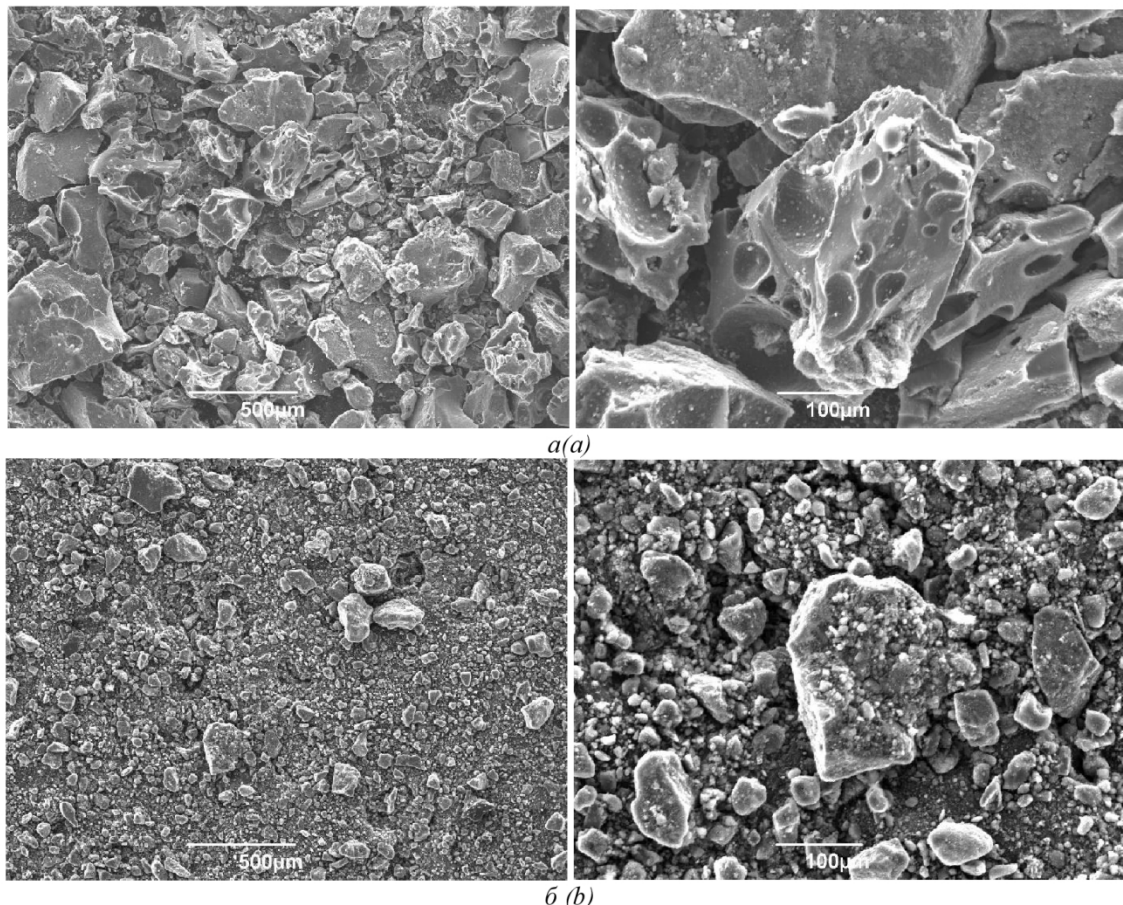
Как видно (рис.1 а), частицы УТО имеют разную крупность. Применение УТО с размерами частиц от 0,5 см и более, а также с металлическими включениями затруднительно. Поэтому на предприятии после пиролиза предусмотрено двухстадийное измельчение УТО. Первая стадия – измельчение осуществляется в молотковых дробилках до размера частиц 250 мкм, вторая стадия – измельчение происходит в мельнице, оснащенной ножами (скорость вращения которых достигает 10

тыс. об/мин), до размера менее 100 мкм. Перед измельчением в мельницах из УТО магнитной сепарацией извлекают металлические включения. Гранулометрический состав измельченного УТО представлен на рис. 2.

Размер частиц (рис. 2) измельченного УТО от 0,025 до 0,5 мм, наибольшее количество 53,4 % имеют частицы размером 0,1 мм. После измельчения УТО представляет собой дисперсный порошок насыщенного черного цвета. Размер частиц влияет на красящую способность, удельную поверхность, взаимодействие с различными компонентами при получении композиционных материалов (краски, лаки, строительные смеси и т. д.). Измельченный УТО можно рекомендовать в качестве наполнителя для полимеров. Традиционно сажу используют в виде структурного наполнителя для полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида. Введение сажи способствует долговечности полимерных изделий, повышает их сопротивление светостарению.

Таблица 2. Элементный состав УТО.  
Table 2. Elemental composition carbon solid residue.

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

Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности: а – УТО-1; б – УТО-2  
Fig.3. Electronic micrographs of the surface: a – carbon solid residue-1;  
b – carbon solid residue-2

Физико-химические характеристики УТО исходного (до измельчения УТО-1) и измельченного (УТО-2) представлены в табл. 1.

Уменьшение размера частиц приводит к увеличению насыпной плотности, кислотности, влаги и выходу летучих веществ и практически не влияет на зольность. Увеличение кислотности (рН 4–5), влаги и выхода летучих веществ связано с тем, что частицы меньшего размера, с большей удельной поверхностью, легче сорбируют кислород из окружающей среды образуя комплексные соединения. В результате анализа выяснено, что УТО имеет высокое значение зольности (для промышленных углей по ГОСТ 4453 и ГОСТ 6217 она не должна превышать 10%) и выхода летучих веществ [12].

Автомобильные шины это сложные

конструкционные и композиционные РТИ. В состав шин входит каучук  $50 \pm 7\%$  (полиизопреновый, полибутадиеновый, бутадиен-стирольный), наполнители (активные и неактивные) 35 %, а также пластификаторы, красители, антиоксиданты и т. д. [13]. Каждый компонент имеет свою температуру деструкции. Поэтому для дальнейшего применения УТО необходимо знать, какие элементы содержится в нем после низкотемпературного (350–470°C) пиролиза.

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. 2. представлены результаты элементного состава (масс,



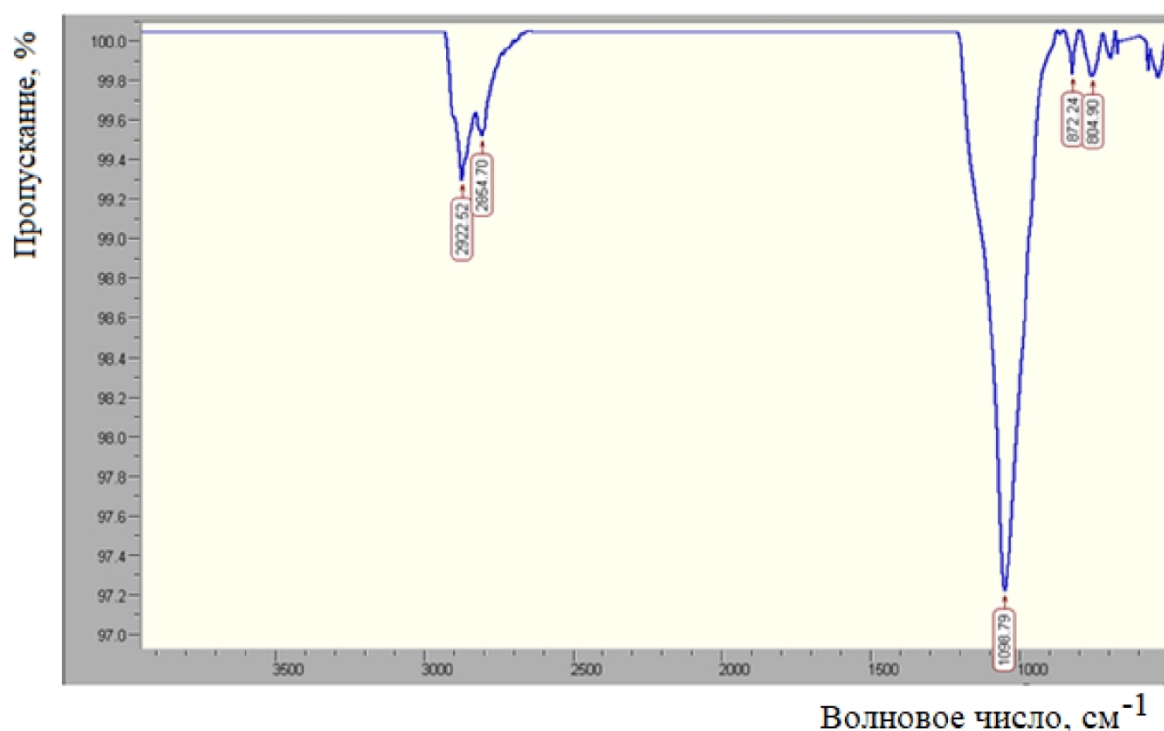


Рис. 4. ИК-спектр УТО-2  
 Fig.4. IR- spectrum carbon solid residue-2

%) УТО, а на рис. 3. электронные микрофотографии поверхности.

В составе образцов УТО-1 и УТО-2 (табл. 2) высокое содержание углерода (более 83%). Углерод – это основной элемент технического углерода (ТУ), который 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. Кроме углерода в составе ТУ могут находиться кислород, водород, сера присутствующие в различных функциональных группах, связанных с углеродом, а также окиси металлов. Для лучшего взаимодействия ТУ с каучуком при производстве резины частицы углерода обрабатывают незначительным количеством поверхностно активных веществ. Наличие Si подтверждает то, что кроме ТУ в составе резины присутствует еще один активный наполнитель – белая сажа, ( $mSiO_2 \cdot nH_2O$ ), ее вводят для повышения адгезии к текстильной или металлической арматуре во всех обкладочных смесях при производстве автомобильных шин. Цинк может присутствовать в активаторе резины (оксид цинка), а также в красителе (цинковые белила. Присутствие в УТО таких элементов как Al, K, Ca, Mo, S свидетельствует о сложном композиционном составе основных компонентов (наполнителей, красителей, пластификаторов) входящих в состав РТИ.

При увеличении 100 нм (рис.4 а) на поверхности частиц (агломератов) УТО-1 имеются углубления и поры большого диаметра (более 10 мкм). В

результате механического воздействия происходит разрушение агломератов и на электронной микрофотографии УТО-2 (рис.4 б) углубления отсутствуют, а также практически не видно пор. Известно, что исходный ТУ имеет слабо развитую пористую структуру. Процесс термодеструкции резины начинается с разложения макромолекул каучука и выделения газообразных продуктов, содержащих ароматические кольца. Добавки (антиоксиданты, стабилизаторы, ускорители и т. д.) также могут содержать ароматические и бензотиазольные группы. В работе [14] установлено, что раскрытию микропор способствуют молекулы 0,6 нм, поэтому молекулы размером 0,1540–0,5248 нм свободно проникают в образовавшуюся структуру УТО закрывая микропоры. Попадая в микропоры при температурах 350–410°C фрагменты макромолекул каучука остаются там, закрывая их и придавая резкий запах.

На рис. 4. представлен ИК-спектр УТО-2. ИК-спектры получали на спектрометре «Инфралюм ФТ–801», спектральный диапазон 1,8–18 мкм ( $5500\text{--}550\text{ см}^{-1}$ ).

Как видно из рисунка имеются следующие полосы поглощения ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): валентные колебания алифатических групп –  $CH_2$ ,  $CH_3$  (2921,2851), по-видимому, это остатки углеводородов (каучука) присутствующие в микропорах ТУ; колебания в диапазоне  $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  соответствуют  $SiO$ ;  $872\text{--}804\text{ см}^{-1}$  колебания углеродного скелета, возможно небольшие изменения в структуре первичного ТУ [15,

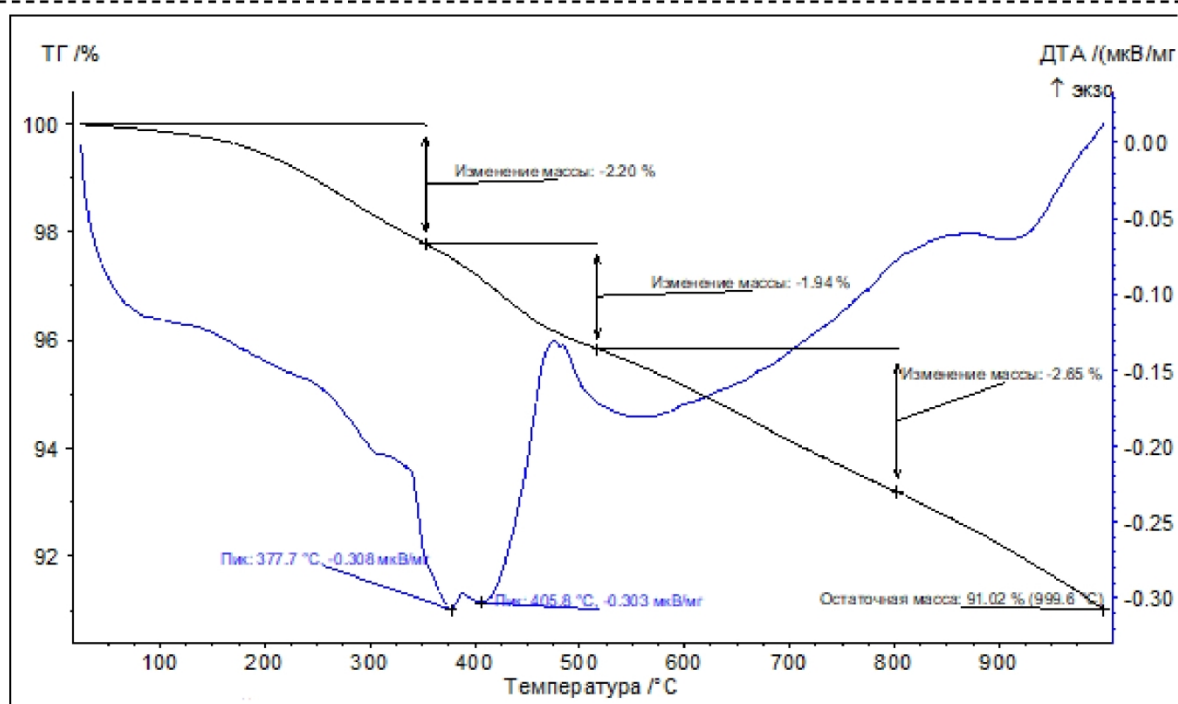


Рис. 5. Дифференциально термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые: ТГ – изменение массы; ДТА – разность температур между исследуемым веществом и эталоном.

Fig. 5. Differential thermal (DTA) and thermogravimetric curves (TG): TG – weight change; DTA – the temperature difference between the test substance and the standard.

16].

Термический анализ образцов проводился на приборе «STA-409 PG Luxx». Масса исходного образца составила 35,609 мг. Нагревание проводилось со скоростью 10 К/мин в потоке газовой смеси  $N_2$  (20 мл/мин). На рис. 5. представлены дифференциально термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые.

На кривой ДТА (рис.5) имеется большой эндотермический пик с двумя вершинами при температуре 377,7 °С и 406°С. По-видимому, в данном диапазоне происходит разложение остатков углеводородов. Уменьшение массы на 2,2%, 1,94% и 2,65% наблюдается при температурах 75–350°С, 350–525°С и 525–800°С, соответственно. Остаточная масса образца составляет 91,02 % при температуре 999,6°С. Результаты термического анализа позволяют определить температурные параметры дальнейшей термической обработки УТО.

В литературе имеются ссылки о возможности использования УТО в качестве углеродных сорбентов [17–20]. Основными характеристиками сорбентов принято считать текстурные характеристики (удельную поверхность, объем пор, диаметр пор) и сорбционные (адсорбционная активность, степень извлечения и емкость адсорбента по веществу).

Исследования текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020, согласно методике изложенной

в работе [21]. Для проведения исследования взяты частицы УТО размером 0,2–0,5 мм. Перед проведением исследования текстурных характеристик образец подвергался промывке бензолом от органических соединений, а затем сушки до постоянной массы (1,2 г.). Величину удельной поверхности представленного образца получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции  $N_2$  при -196°С. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали непосредственно в специальном порту прибора при 105°С, в течение 12 ч до остаточного давления не менее  $0,5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота проводили в области равновесных относительных давлений паров от  $10^{-3}$  до 0,995 P/P<sub>0</sub>. На рис. 6. представлена изотерма адсорбции-десорбции азота УТО, а значения удельной поверхности ( $S_{BET}$ ), суммарного объема пор ( $V_{\Sigma}$ ), объема микро- и мезопор ( $V_{\text{микро}}$ ,  $V_{\text{мезо}}$ ), среднего диаметра пор ( $D_{\text{pores}}$ ) приведены в табл. 3.

Анализ полученных данных показывает, что исследуемый образец УТО с размерами частиц 0,2–0,5 мм обладает недостаточно развитой удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}} \sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$ ), формирование пористой структуры при низкотемпературном пиролизе (350–470°С) происходит за счет образования мезопор, что подтверждается внешним видом изотермы адсорбции-десорбции азота, которая по классификации IUPAC относится к IV типу [22]. Анализ изотермы, полученной с применением

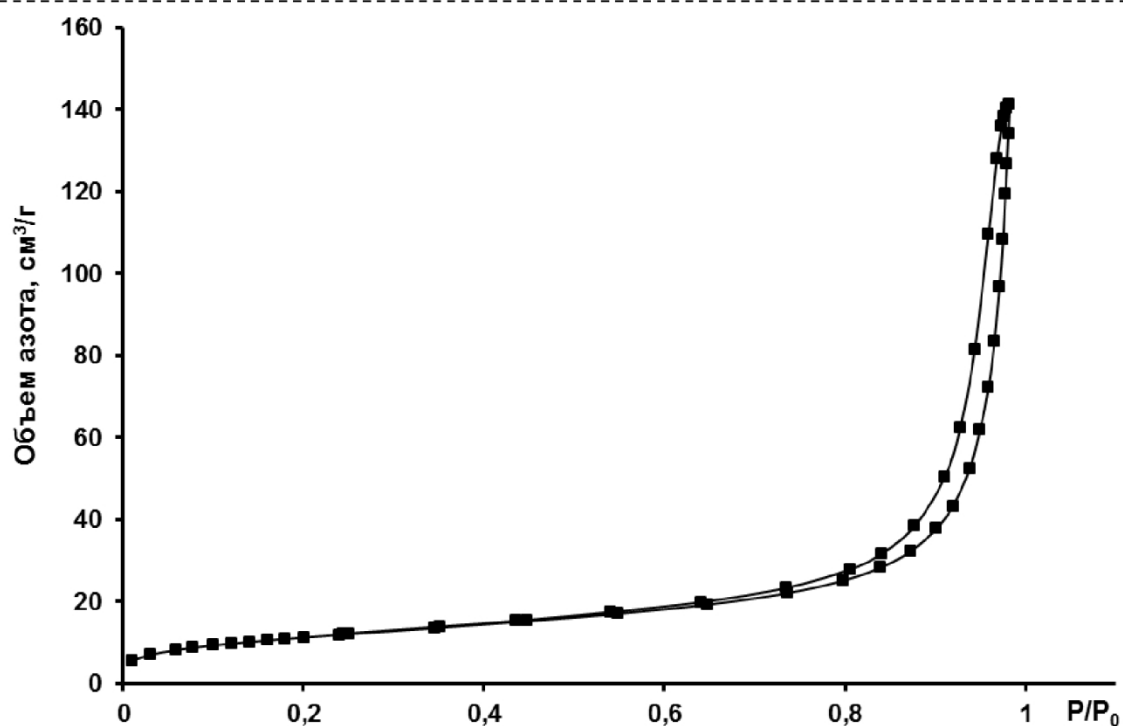


Рис. 6. Изотерма адсорбции-десорбции азота УТО с размерами частиц 0,2–0,5 мм

Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms carbon solid residue with particle sizes of 0,2–0,5 mm

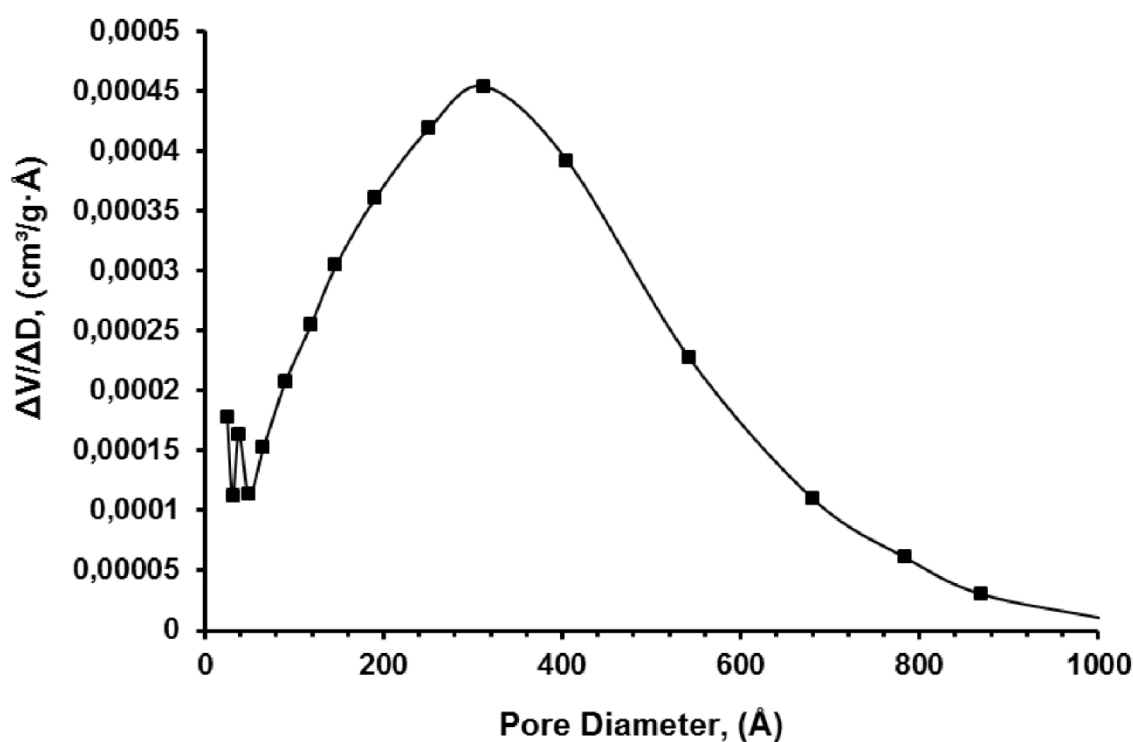


Рис. 7. Дифференциальное распределение мезопор (методом ВЖН) по размерам для УТО-1

Fig. 7. Differential distribution of mesoporous (BJH method) by size for carbon solid residue-1

Таблица 3. Текстуальные характеристики УТО  
Table 3. The textural characteristics of the carbon solid residue

Размер частиц, мм	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{pores}}, \text{ \AA}$
0,2–0,5	40	0,22	–	0,22	183

Таблица 4. Сорбционные характеристики УТО.  
Table 4. Adsorption characteristics of the carbon solid residue

Размер частиц, мм	$A_{\text{I}_2}, \%$	$A_{\text{МГ}}, \%$
0,2–0,5	17,7	309
0,05–0,2	7,4	350

метода Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (рис.7), показывает, что формирование мезопористого пространства происходит за счет пор диаметром 200–500 Å с максимумом на кривой распределения пор по размерам 250 Å.

В табл. 4. приведены сорбционные характеристики УТО по йоду ( $A_{\text{I}_2}$ ) и метиленту голубому ( $A_{\text{МГ}}$ ).

Полученные результаты показывают, что на сорбционные характеристики влияет размер частиц. С уменьшением размера частиц УТО  $A_{\text{I}_2}$  снижается, при  $A_{\text{МГ}}$  возрастает. Известно [23], что адсорбционная активность по йоду характеризует развитие микропористой структуры сорбентов, как видно из табл. 4. что у образцов очень низкая адсорбционная активность (микропоры отсутствуют, что подтверждается результатами, представленными на рис. 3 и в табл. 3), с уменьшением размера

частиц удельная поверхность возрастает, а количество пор уменьшается. Адсорбционная активность по метиленту голубому высокая, что характеризует способность УТО сорбировать из водных растворов крупные молекулы органических веществ.

### Заключение

В работе, используя современные методы анализа, определен комплекс физико-химических характеристик УТО, получаемого на предприятии ООО «Кузнецкэкология +» (г. Калтан) при температуре пиролиза 350–470 °С. Полученные характеристики рекомендуется указывать в техническом паспорте на готовую продукцию, что поможет потенциальным потребителям выбрать методы модификации УТО.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касимов, А. М. Утилизация изношенных шин и резинотехнических изделий [Текст] / А. М. Касимов // Твердые бытовые отходы – 2018. – № 11. – С. 20–23.
2. Williams P. Recycling scrap tyres to valuable products // Green Chem. 2003. – Vol. 5– №2. – P.620–623.
3. Папин, А.В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин [Текст] / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Химическая технология. 2015. – № 2. – С.96–100.
4. Переработка крупногабаритных шин. Кузбасская ассоциация переработчиков отходов. Экология [Электронный ресурс] / [http://wasteinfo.ru/news/pererabotka\\_krupnogabaritnyih\\_shin](http://wasteinfo.ru/news/pererabotka_krupnogabaritnyih_shin)
5. Новичков, Ю. А. Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин [Текст] / Ю. А. Новичков, Т. В. Петренко, В. И. Братчун // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2005. – № 29. – С.68–70.
6. Лихоманенко, В.А. Термохимическая переработка отходов РТИ [Текст] / В. А. Лихоманенко, И. В. Цветкова // Твердые бытовые отходы – 2007. – № 7. – С.24–27.
7. 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.
8. 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.
9. Макаров, А. В. Некоторые аспекты рециклинга изношенных автомобильных покрышек методом пиролиза [Электронный ресурс] / А. В. Макаров // Вестник ТОГУ. 2008. – №1(8). – С. 247–258. <http://pnu.edu.ru/vestnik/pub/articles/1024/>



10. 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.
11. Бабаевский П. Г. Практикум по полимерному материаловедению [Текст] / под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
12. Сазонов, В. А. Технология производства активного угля из резиновой крошки изношенных автомобильных шин / В. А. Сазонов, В. Ф. Олонцев, Е. А. Сазонова ; Институт проблем нанотехнологий, Пермский институт железнодорожного транспорта // Экология и промышленность России. – 2011. – № 6. – С. 4–5.
13. Тарновский, В. Н. Автомобильные шины: Устройство, работа, эксплуатация, ремонт [Текст] / В. Н. Тарновский, В. А. Гудков, О. Б. Третьяков. – М.: Транспорт, 1990. – 272 с.
14. 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.
15. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений [Текст] / К. Накамото. Монография. Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л. В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
16. Larkin, P. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation / Peter J. Larkin / ELSEVIER, 2011. – P.228.
17. Передерий, М. А. Углеродные сорбенты из отходов шин [Текст] / М. А. Передерий, М. В. Цодиков, И.Н. Маликов, Ю. И. Кураков // Химия твердого топлива. – 2011. - №2. – С. 37–44.
18. 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.
19. Мухутдинов, А. А. Применение твердого остатка пиролиза для очистки сточных вод [Текст] / А. А. Мухутдинов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2006. – № 7. – С.37–41.
20. Сивакова, Л. Г. Смачивание твердого остатка пиролиза вышедших из употребления резинотехнических изделий растворами ПАВ [Текст] / Сивакова Л. Г., Касьянова О. В. // Вестник КузГТУ. – 2018. - №6. – С. 70–75.
21. Козлов, А. П. Методические аспекты определения параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей / А. П. Козлов, и др.] // Вестник КузГТУ. – 2017. – №6. – С. 197–203.
22. IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system // Pure Appl. Chem. – 1985. – P. 57(603).
23. Мухин, В. М. Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клишин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

## REFERENCES

1. Kasimov, A. M. Utilization of worn tires and rubber products [Text] / A. M. Kasimov // Municipal Solid Waste – 2018. – № 11. – P.20–23.
2. Williams P. Recycling scrap tyres to valuable products // Green Chem. 2003. –Vol.– 5– №2.– P.620–623.
3. Papin, A.V. Ways of utilization of used tires and analysis of the possibility of using carbon black pyrolysis of used tires [Text] / A.V. Papin, A. Yu. Ignatov, E.A. Makarevich // Chemical technology.– 2015. – № 2. – P.96–100.
4. Recycling of large tires. Kuzbass Association of Waste Processors. Ecology [Electronic resource] / [http://wasteinfo.ru/news/pererabotka\\_krupnogabaritnyih\\_shin](http://wasteinfo.ru/news/pererabotka_krupnogabaritnyih_shin)
5. Novichkov, Yu. A. Investigation of the process of oxygen-free pyrolysis of wornout automobile tires [Text] / Yu. A. Novichkov, T. V. Petrenko, V. I. Bratchun // Vestnik of the Kharkov National Automobile and Highway University. – 2005. – № 29. – P.68–70.
6. Likhomanenko, V.A. Thermochemical processing of waste rubber [Text] / V. A. Likhomanenko, I. V. Tsvetkova // Municipal solid waste – 2007. – No. 7. – P.24–27.
7. Waste tire 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.
8. Opportunities and barriers for the production 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.

9. Makarov, A. V. Some aspects of the recycling of worn-out automobile tires by the pyrolysis method [Electronic resource] / A. V. Makarov // Bulletin of the Tajik State University. 2008. – №1 (8). – p. 247–258. <http://pnu.edu.ru/vestnik/pub/articles/1024/>
10. Makarevich, E. A. Development of the processes of preparation and refining of the solid carbon-containing residue of pyrolysis of tires [Text] / E. A. Makarevich [and others] // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2017. – № 2. – p. 153–160.
11. Babayevsky P. G. Practical work on polymer materials [Text] / ed. P. G. Babaevsky. – M.: Chemistry, 1980. – 256 p.
12. Sazonov, V. A. Technology of production of activated carbon from crumb rubber of used tires / V. A. Sazonov, V. F. Olontsev, E. A. Sazonova; Institute of Nanotechnology Problems, Perm Institute of Railway Transport // Ecology and Industry of Russia. – 2011. – № 6. – P.4–5.
13. Tarnovsky, V. N. Automobile tires: Device, work, operation, repair [Text] / V. N. Tarnovsky, V. A. Gudkov, O. B. Tretyakov. – Moscow: Transport, 1990. – 272 p.
14. Mukhutdinov, A. A. Adsorbent from a solid residue of pyrolysis of used tires [Text] / A. A. Mukhutdinov [and others] // Ecology and Industry of Russia. – 2006. – № 2. – P.37–39.
15. Nakamoto, K. IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds [Text] / K. Nakamoto. Monograph. Per. from English K.h. n L. Khristenko, ed. D. x. n prof. Pentin Yu. A. – M.: Mir, 1991. – 536 p.
16. Larkin, P. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation / Peter J. Larkin / ELSEVIER, 2011. – P.228.
17. Peredery, M. A. Carbon sorbents from tire waste [Text] / M. A. Peredredy, M.V. Tsodikov, I.N. Malikov, Yu.I. Kurakov // Solid fuel Chemistry. – 2011. – №2. – p. 37–44.
18. Barnakov, Ch. N. Carbon sorbents from large-sized tires [Text] / Ch. N. Barnakov, G. P. hokhlova, S. N. Vershinin, A.V. Samarov // Coke and Chemistry. – 2015. – № 4. – P.47-50.
19. Mukhutdinov, A. A. Use of the solid pyrolysis residue for wastewater treatment [Text] / A. A. Mukhutdinov [and others] // Ecology and Industry of Russia. – 2006. – № 7. – P.37–41.
20. Sivakova L. G. Wetting of the solid residue of pyrolysis of rubber products released from the use of solutions of surfactants [Text] / Sivakova L. G., Kasyanova O. V. // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2018. – №6. – C. 70–75.
21. Kozlov, A. P. Methodological aspects of determining the parameters of the porous structure of carbon sorbents based on fossil coals / A. P. Kozlov, and [other] Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2017. – №6. – P.197–203.
22. IUPAC Reporting physisorption data for gas / solid system // Pure Appl. Chem. – 1985. – P. 57 (603).
23. Mukhin, V. M. Active coals of Russia / V. M. Mukhin, A. V. Tarasov, V. N. Klishin. – M.: Metallurgy, 2000. – 352 p.

Поступило в редакцию 11.03.2019

Received 11 March 2019