

ISSN 1999-4125 (Print)

Научная статья

УДК 658.567.1

DOI: 10.26730/1999-4125-2023-2-48-55

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПРОЦЕССА УГЛЕКИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**Зябрев Александр Сергеевич, Ушаков Константин Юрьевич,
Вилисов Никита Дмитриевич, Азиханов Сергей Сейфудинович**

Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева

*для корреспонденции: ushakovkju@kuzstu.ru

**Информация о статье**

Поступила:

09 декабря 2022 г.

Одобрена после

рецензирования:

10 мая 2023 г.

Принята к публикации:

25 мая 2023 г.

Опубликована:

15 июня 2023 г.

Ключевые слова:

переработка отходов
резинотехнических изделий,
пиролиз, газификация,
твердый углеродсодержащий
остаток, резиновая крошка,
крупногабаритные шины.

Аннотация.

Авторами рассматривается способ утилизации крупногабаритных шин карьерных автосамосвалов, состоящий из последовательного проведения процессов пиролиза и газификации резиновой крошки с целью получения жидких, газообразных и твердых товарных продуктов. В работе проведен анализ поверхности твердого углеродсодержащего остатка после процесса пиролиза резиновой крошки (температура 600°C) и его углекислотной газификации при температурах 940°C, 960°C, 980°C. В работе представлены элементный состав, электронно-микроскопические изображения и карты распределения элементов на поверхности образцов твердого углеродсодержащего остатка. Основным элементом в составе твердого углеродсодержащего остатка является углерод (от 73 до 89% масс.). Совпадение областей на карте распределения элементов позволяет предположить наличие на поверхности таких химических элементов, как ZnS, Ca и др. Показано, что увеличение температуры углекислотной активации приводит к изменениям в структуре углеродного каркаса и формированию пористой структуры поверхности твердого углеродсодержащего остатка, а также к сокращению неорганических примесей на его поверхности. Полученные данные будут использованы для дальнейшего изучения физико-химических свойств твердого углеродсодержащего остатка этапа газификации шин и оценки его пригодности для применения в качестве сорбента.

Для цитирования: Зябрев А.С., Ушаков К.Ю., Вилисов Н.Д., Азиханов С.С. Анализ поверхности твердого углеродного остатка процесса углекислотной активации резинотехнических отходов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2023. № 2 (156). С. 48-55. DOI: 10.26730/1999-4125-2023-2-48-55, EDN: HFMRBE

В настоящее время все большую актуальность приобретают вопросы рационального природопользования и снижения негативного воздействия на окружающую среду промышленных отходов, например отходов резинотехнических изделий (далее – отходы РТИ). К промышленным отходам РТИ относятся, в первую очередь, отработанные шины карьерных автосамосвалов, используемых при открытой добыче полезных ископаемых. Известные на сегодняшний день термохимические и физические способы переработки подобных отходов не привели к широкомасштабному внедрению технологий утилизации и вторичного использования отходов РТИ, что в большей степени связано с низким качеством получаемых продуктов и большими энергозатратами. Поэтому проблема утилизации отходов РТИ и разработка

экономически обоснованной технологии их утилизации на сегодняшний день остается актуальной. Ранее в работе [1] авторами был предложен способ утилизации, состоящий из последовательного проведения процессов пиролиза и газификации отходов РТИ. На первом этапе проводился процесс пиролиза с диапазоном температур 550–700°C и скоростью нагрева 7–12°C/мин [2]. В процессе пиролиза образуются газообразные, жидкие и твердые (углеродсодержащий остаток) продукты. На следующем этапе авторами [3] твердый углеродсодержащий остаток (далее – ТУО) процесса пиролиза был подвергнут углекислотной активации при температурах 940°C, 960°C и 980°C. ТУО в работах авторов [4–6] предлагается использовать в качестве композитного вида топлива, пигмента для производства лакокрасочных материалов или в качестве сорбента. К наиболее перспективным и востребованным продуктам на рынке, по мнению авторов, можно отнести сорбенты. Данный тип веществ способен поглощать из воздуха, воды и растворов различные включения и находит свое применение в процессах очистки воздуха, воды и разделении смесей. Морфология поверхности и наличие неорганических соединений на поверхности сорбента имеют ключевое значение для определения его сферы применения. Целью данной работы является морфологический и элементный анализ поверхности ТУО после пиролиза и этапа углекислотной активации крошки измельченной шины карьерного самосвала. Образец исследования – ТУО процесса пиролиза при температуре 600°C (Т3) и далее подвергнутый углекислотной газификации при температурах 940°C (Т2), 960°C (Т4), 980°C (Т5).

С использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LV (Япония), снабженного энергодисперсионным анализатором JED 2300, были получены изображения поверхностей ТУО с картированием распределения их элементного состава на поверхности, а также данные по общему элементному составу. Как видно из результатов элементного анализа состава ТУО, представленных в Таблице 1, основным элементом в составе ТУО является углерод (от 73 до 89% масс.). Углерод является компонентом технического углерода (далее по тексту – ТУ), состоящего на 90÷98% из чистого углерода. ТУ в свою очередь является активным наполнителем и вводится в резиновую смесь для улучшения механических свойств, его содержание в шинах находится в диапазоне 30÷60 масс. % [7]. Все оставшиеся элементы, находящиеся в составе ТУО, формируют на его поверхности неорганические соединения, а их присутствие обусловлено добавлением специальных добавок при производстве шин с целью улучшения их физико-химических свойств [8, 9]. Сера служит вулканизирующим агентом и повышает эластичность и прочность шин [10, 11], а оксиды некоторых металлов (Mg, Ca, Zn, Cd) могут использоваться как активаторы ускорителей. Стоит отметить, что в образце Т5 наблюдается наименьшее содержание неорганических примесей (≈ 2 масс. %), что, вероятно, связано с более высокой температурой обработки [12, 13].

Таблица 1. Элементный состав ТУО (% масс.)

Table 1. Elemental composition of SCR (% wt.)

Элементный состав	Образец твердого остатка			
	Т2	Т3	Т4	Т5
C	73,60	87,49	85,80	89,66
O	9,91	5,87	7,54	8,32
Mg	0,05	0,07	0,05	0,04
Al	0,11	0,16	0,17	0,14
Si	0,32	0,16	0,54	0,27
P	0,00	0,00	0,00	0,06
S	1,27	1,24	1,20	0,40
K	0,05	0,00	0,06	0,03
Ca	0,11	0,32	0,25	0,16
Cr	2,58	0,00	0,07	0,00
Fe	5,31	0,09	0,28	0,11
Ni	0,76	0,00	0,00	0,00
Zn	4,64	4,60	4,04	0,81
Mo	1,28	0,00	0,00	0,00

Рельеф поверхности образца Т3, изображенный на Рис. 1, представляет из себя по форме аморфный углерод с множеством кратеров и углублений. Также можно отметить, что при приближении 100 мкм видно большое количество кластеров. При рассмотрении карты распределения элементов с приближением 30 мкм (рис. 1) можно сделать вывод, что совпадение распределения цинка и серы говорит о наличии сульфида цинка (ZnS) на поверхности. Сульфид цинка в производстве шин служит одним из компонентов белого пигмента, его применение в шинах обусловлено блеклостью тонов других красящих пигментов. В работах [14,15] наличие сульфида цинка в твердом остатке пиролиза шин объясняется разложением первоначально присутствующего оксида цинка (ZnO), который может выступать как активатор вулканизации. При этом наличие кальция, имеющегося также на карте распределения, можно объяснить присутствием минеральных примесей в ТУ, применяемом при изготовлении шин. Образец Т3 являлся исходным сырьем для процесса углекислотной активации.

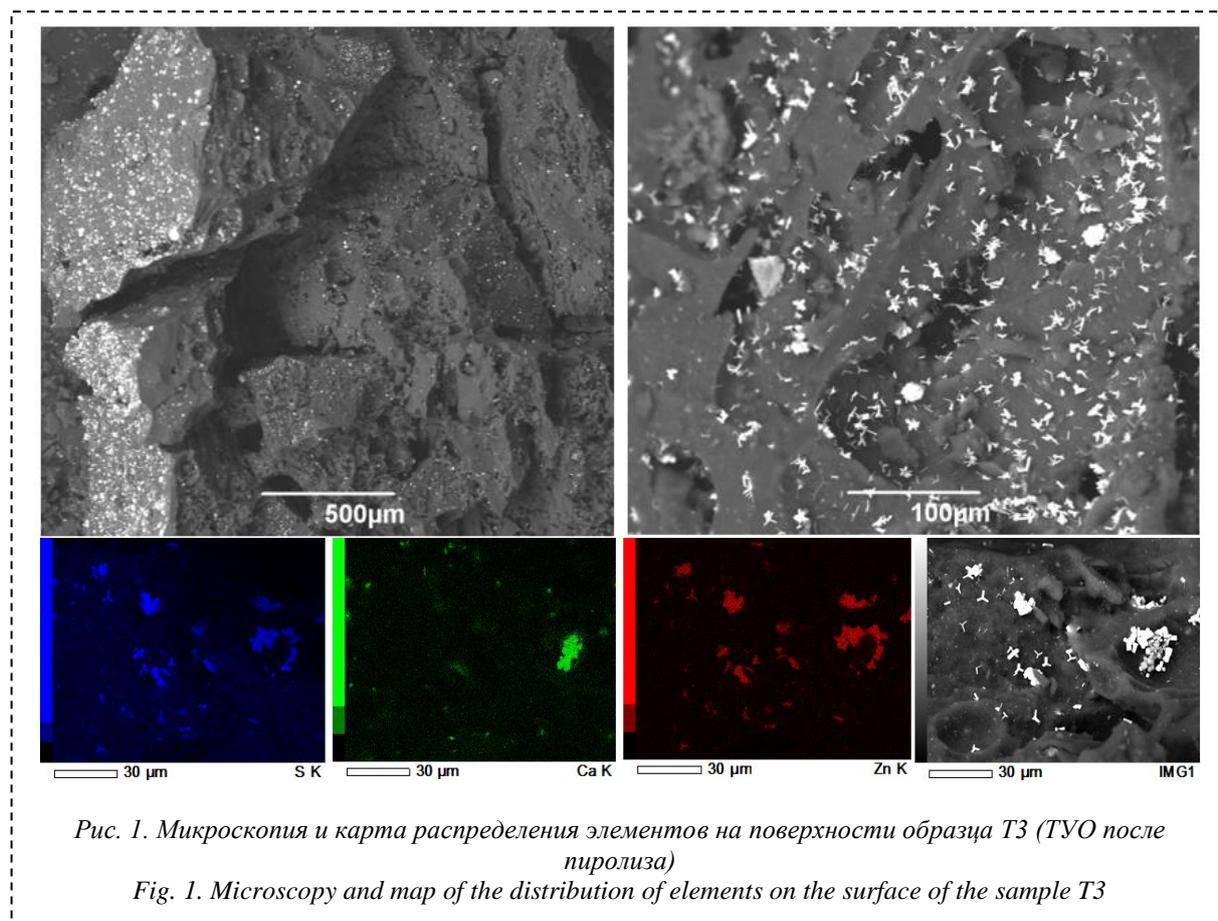


Рис. 1. Микроскопия и карта распределения элементов на поверхности образца Т3 (ТУО после пиролиза)

Fig. 1. Microscopy and map of the distribution of elements on the surface of the sample T3

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения образца Т2 (после пиролиза при температуре 600°C и углекислотной активации при температуре 940°C), из которых видно, что поверхность образца шероховатая и имеет углубления и каверны размером 10-20 мкм, также на снимке с приближением 500 мкм отчетливо виден артефакт неправильной формы.

Из карт распределения химических элементов образца Т2, видно, что обнаруженный ранее артефакт состоит преимущественно из железа, а совпадение областей распределения железа, кислорода и серы может говорить об их тесной связи.

На рис. 3 видно, что с увеличением температуры газификации ТУО начинает приобретать «губкообразный» вид, что в свою очередь может способствовать увеличению сорбционной поверхности за счет раскрытия большого количества внутренних пор. Совпадение распределения элементов (рис. 3), говорит о возможном наличии сульфида цинка и кальция на поверхности, что отмечалось и в образце Т3.

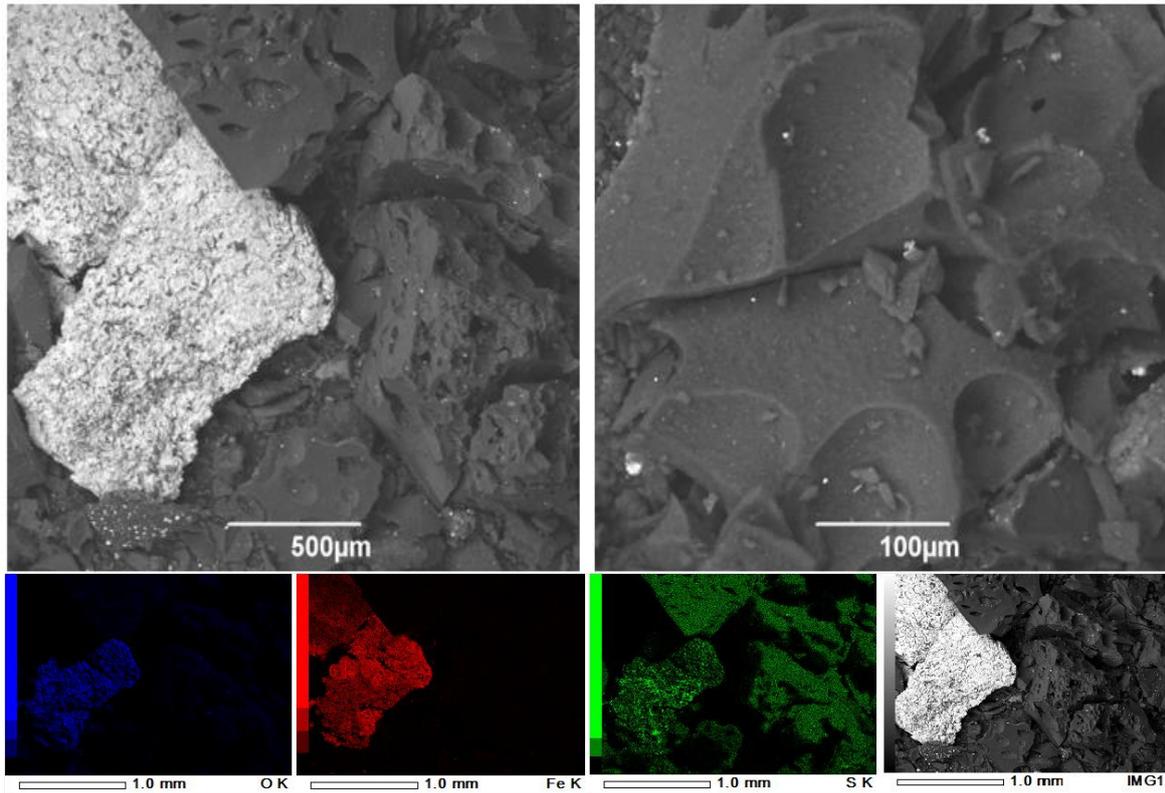


Рис. 2. Микроскопия и карта распределения элементов на поверхности образца T2 (ТВО после пиролиза и газификации при температуре 940°C)

Fig. 2 Microscopy and map of the distribution of elements on the surface of the sample T2

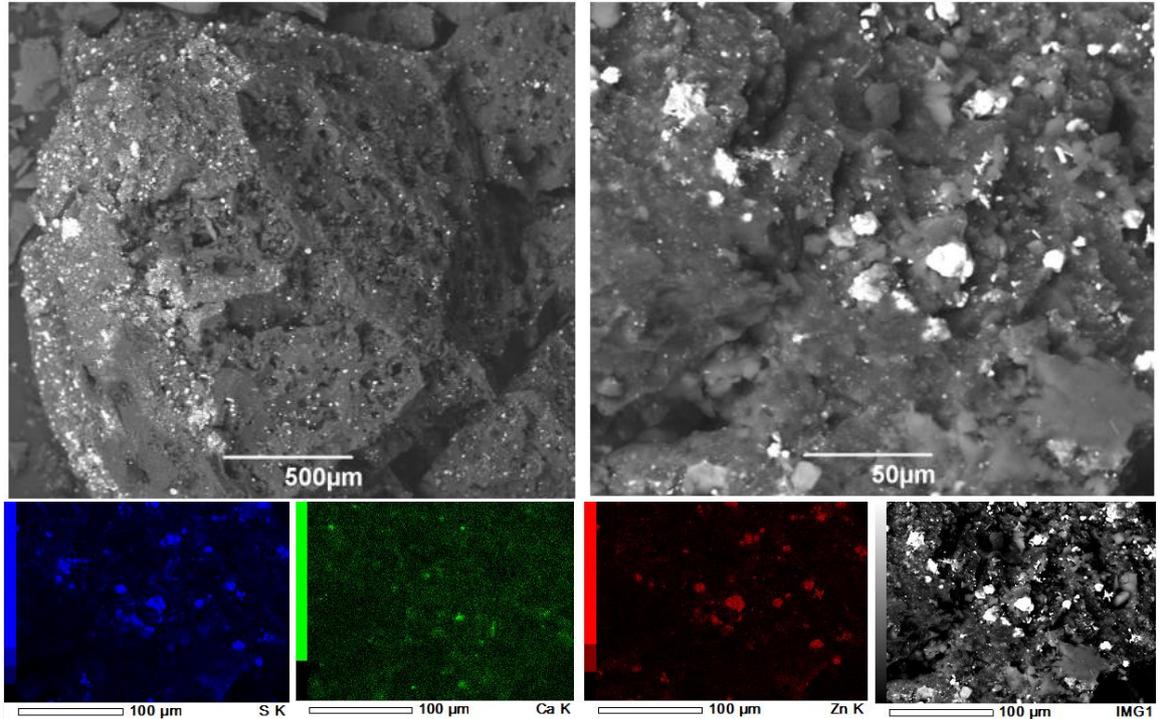
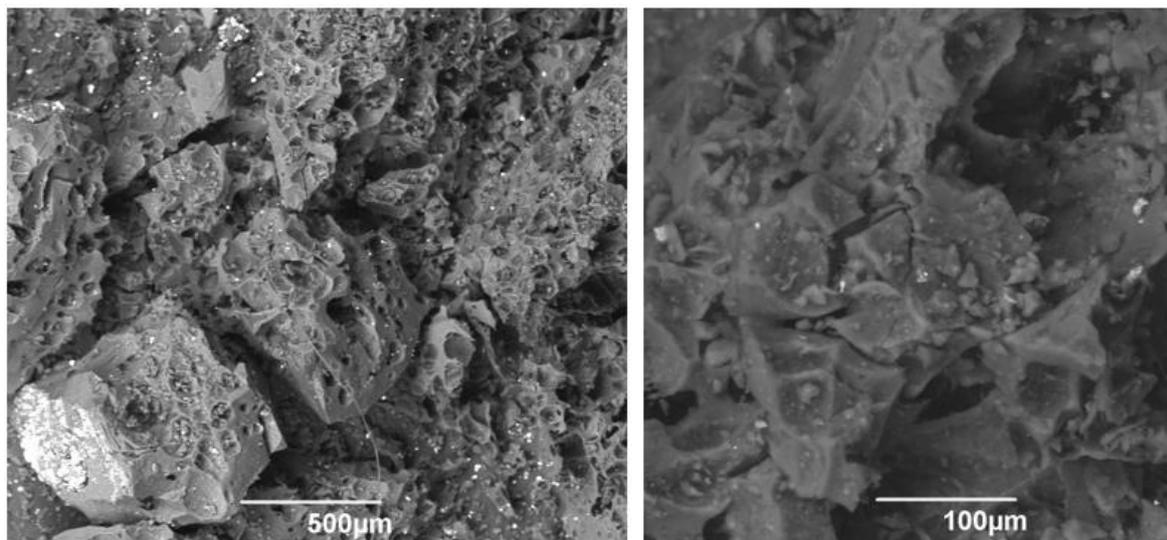


Рис. 3. Микроскопия и карта распределения элементов на поверхности образца T4 (ТВО после пиролиза и газификации при температуре 960°C)

Fig. 3 Microscopy and map of the distribution of elements on the surface of the sample T4

Представленный на Рис. 4 снимок образца T5 говорит о развитой «губкообразной»



*Рис. 4. Микроскопия образца T5 (ТУО после пиролиза и газификации при температуре 980°C)
Fig. 4. Microscopy of the sample T5*

поверхности, что свидетельствует о значительных преобразованиях углеродного каркаса в результате высокотемпературного воздействия.

Данные элементного состава и снимки микроскопии дают первичные данные о морфологии образцов ТУО этапа газификации твердого остатка процесса пиролиза отходов РТИ. Совпадение областей на карте распределения элементов позволяет предположить наличие на поверхности таких химических элементов, как ZnS, Ca и др. Увеличение температуры углекислотной активации приводит к изменениям в структуре углеродного каркаса и формированию пористой структуры поверхности ТУО, а также к сокращению неорганических примесей на его поверхности. Полученные данные будут использованы для дальнейшего изучения физико-химических свойств ТУО этапа газификации шин и оценки их пригодности для применения в качестве сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением № 075-03-2021-138/3 о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зябрев А. С., Петров И. Я., Ушаков К. Ю., Богомолов А. Р. Продукты переработки отходов резинотехнических изделий // Россия молодая: Сборник материалов XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 21-24 апр. 2020 г., Кемерово.
2. Азиханов С. С., Петров И. Я., Ушаков [и др.] Пиролиз резиновой крошки, полученной из крупногабаритных шин грузового автотранспорта // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 6. С. 787-802. DOI 10.31857/S0044461822060123.
3. Азиханов С. С. [и др.] Этап газификации отходов резинотехнических изделий // Россия молодая: Сборник материалов XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 19-22 апр. 2022 г., Кемерово.
4. Рыбак Л. В. [и др.] Углеродсодержащие сорбенты из отработанных шин для очистки карьерных вод // Уголь. 2018. № 7(1108). С. 62-67. DOI 10.18796/0041-5790-2018-7-62-67.Sds
5. Popov V. [et al.] Composite fuel based on residue from tyre and secondary polymer pyrolysis // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2016. Т. 43. №. 1. С. 012065.
6. Шапранко Д. С. Промышленная переработка РТИ в Кузбассе // Материалы Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления». Минск, 19-21 октября 2016. С. 116-119.
7. Охотина Н. А., Курбангалеева А. Р., Панфилова О. А. Сырье и материалы для резиновой промышленности: Учебное пособие // Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2015. 112 с. ISBN 978-5-7882-1751-2.
8. Xu J. [et al.] Recovery of carbon black from waste tire in continuous commercial rotary kiln pyrolysis reactor

// Science of The Total Environment. 2021. Т. 772. С. 145507.

9. Sagar M. [et al.] A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber // Waste management. 2018. Т. 74. С. 110-122.

10. Singh R. K. [et al.] Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2018. Т. 135. С. 379-389.

11. Nakanishi Y. [et al.] Effects of mixing process on spatial distribution and coexistence of sulfur and zinc in vulcanized EPDM rubber // Polymer. 2021. Т. 218. С. 123486.

12. Qian M. [et al.] Mechanical properties of silicon carbon black filled natural rubber elastomer // Chemical Research in Chinese Universities. 2019. Т. 35. №. 1. С. 139-145.

13. Kim J. [et al.] Potential release of nano-carbon black from tire-wear particles through the weathering effect // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. Т. 96. С. 322-329.

14. Mis-Fernandez R., Azamar-Barrios J. A., Rios-Soberanis C. R. Characterization of the powder obtained from wasted tires reduced by pyrolysis and thermal shock process // Journal of applied research and technology. 2008. Т. 6. №. 2. С. 95-104.

15. Jusoh N. W. C. [et al.] Waste tire carbon adsorbent for active removal of paracetamol in aqueous solution // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2020. Т. 1447. №. 1. С. 012050.

© 2023 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Зябров Александр Сергеевич, техник, магистр, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева (650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28), e-mail: sanu9841@gmail.com

Ушаков Константин Юрьевич, старший преподаватель, н.с., Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева (650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28), e-mail: ushakov-kju@kuzstu.ru

Вилисов Никита Дмитриевич, техник, магистр, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева (650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28), e-mail: 222148@kuzstu.ru

Азиханов Сергей Сейфудинович, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева (650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28), e-mail: ass.pmahp@kuzstu.ru

Заявленный вклад авторов:

Зябров Александр Сергеевич, Вилисов Никита Дмитриевич – обзор соответствующей литературы, сбор и анализ данных, обработка результатов исследований;

Ушаков Константин Юрьевич, Азиханов Сергей Сейфудинович – постановка исследовательской задачи, концептуализация исследования, обработка результатов исследований, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

ANALYSIS OF THE SURFACE OF A SOLID CARBON RESIDUE OF THE PROCESS OF CARBON DIOXIDE ACTIVATION OF RUBBER WASTES

Alexander S. Zyabrev, Konstantin Y. Ushakov,
Nikita D. Vilisov, Sergei S. Azikhanov

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

*for correspondence: ushakovkju@kuzstu.ru



Article info

Received:

09 December 2022

Accepted for publication:

10 May 2023

Accepted:

25 May 2023

Published:

15 June 2023

Keywords: recycling of rubber products waste, pyrolysis, gasification, solid carbon residue, rubber crumb, giant tyres

Abstract.

The authors review the original method of recycling the large-sized tires of mine dump trucks. This method consists of sequential pyrolysis and gasification of rubber crumbs in order to obtain liquid, gaseous and solid commercial products. The analysis of the surface of the solid carbon residue after the pyrolysis process of rubber crumbs (temperature 600 °C) and its carbon dioxide gasification at temperatures 940 °C, 960 °C, 980 °C was carried out. The article presents elemental composition, electron microscopic images and maps of the distribution of elements on the surface of solid carbon-containing residue samples. Carbon is the main element in the composition of a solid carbon-containing residue (from 73 to 89% by weight). The overlap of areas on the element distribution map suggests the presence of such chemical elements as ZnS, Ca, etc. on the surface. An increase in the temperature of carbon dioxide activation leads to changes in the structure of the carbon framework and the formation of a porous structure of the SCR surface, as well as to a reduction in the amount of inorganic impurities on the SCR surface, as it is shown in the article. The data obtained in this research will be used in the study of the physicochemical properties of the solid carbon-containing residue of the tire gasification stage and in the assessment of its suitability for use as a sorbent.

For citation: Zyabrev A.S., Ushakov K.Y., Vilisov N.D., Azikhanov S.S. Analysis of the surface of a solid carbon residue of the process of carbon dioxide activation of rubber wastes. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2023; 2(156):48-55. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2023-2-48-55, EDN: HFMRBE

REFERENCES

1. Zyabrev A.S., Petrov I.Ya., Ushakov K.Yu., Bogomolov A.R. Produkty pererabotki othodov rezinotekhnicheskikh izdelij. *Rossiya molodaya: Sbornik materi-alov XII Vseros. nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem*. 21-24 apr. Kemerovo. 2020.
2. Azikhanov S.S., Petrov I.Y., Ushakov K.Y. Pyrolysis of Crumb Tire Rubber Obtained from Waste Largesized Tires of Trucks. *Russ J Appl Chem*. 2022; 95:872–886. <https://doi.org/10.1134/S1070427222060X>
3. Azihanov S.S [et al.] Etap gazifikacii othodov rezinotekhnicheskikh izdelij. *Rossiya molodaya: Sbornik materialov XIV Vseros. nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem*. 19-22 apr. Kemerovo. 2022.
4. Rybak L.V. [et al.] Uglerodosoderzhashchie sorbenty iz otrabotannyh shin dlya ochistki kar'ernyh vod. *Ugol'*. 2018; 7(1108):62-67. DOI 10.18796/0041-5790-2018-7-62-67.Sds
5. Popov V. [et al.] Composite fuel based on residue from tyre and secondary polymer pyrolysis // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2016; 43(1):012065.
6. Shapranko D.S. Promyshlennaya pererabotka RTI v Kuzbasse. *Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii «Novye tekhnologii reciklinga othodov proizvodstva i potrebleniya»*. Minsk, 19-21 oktyabrya 2016. S. 116-119.
7. Ohotina N.A., Kurbangaleeva A.R., Panfilova O.A. Syr'e i materialy dlya rezinovoj promyshlennosti: Uchebnoe posobie. Kazan': Kazanskij nacional'nyj issledovatel'skij tekhnologicheskij universitet; 2015. – 112 s. – ISBN 978-5-7882-1751-2.
8. Xu J. [et al.] Recovery of carbon black from waste tire in continuous commercial rotary kiln pyrolysis reactor. *Science of The Total Environment*. 2021; 772:145507.
9. Sagar M. [et al.] A potential utilization of end-of-life tyres as recycled carbon black in EPDM rubber. *Waste*

management. 2018; 74:110-122.

10. Singh R.K. [et al.] Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018; 135:379-389.

11. Nakanishi Y. [et al.] Effects of mixing process on spatial distribution and coexistence of sulfur and zinc in vulcanized EPDM rubber. *Polymer*. 2021; 218:123486.

12. Qian M. [et al.] Mechanical properties of silicon carbon black filled natural rubber elastomer. *Chemical Research in Chinese Universities*. 2019; 35(1):139-145.

13. Kim J. [et al.] Potential release of nano-carbon black from tire-wear particles through the weathering effect // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021; 96:322-329.

14. Mis-Fernandez R., Azamar-Barrios J.A., Rios-Soberanis C.R. Characterization of the powder obtained from wasted tires reduced by pyrolysis and thermal shock process. *Journal of applied research and technology*. 2008; 6(2):95-104.

15. Jusoh N.W.C. [et al.] Waste tire carbon adsorbent for active removal of paracetamol in aqueous solution. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2020; 1447(1):012050.

© 2023 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Alexander S. Zyabrev, technician, master student, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: sany9841@gmail.com

Konstantin Y. Ushakov, senior lecturer, research scientist, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: ushakovkju@kuzstu.ru

Nikita D. Vilisov, technician, master student, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: 222148@kuzstu.ru

Sergei S. Azikhanov, Assoc. Prof., T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation), e-mail: ass.pmahp@kuzstu.ru

Contribution of the authors:

Alexander S. Zyabrev, Nikita D. Vilisov – review of relevant literature, data collection and analysis, processing research results;

Konstantin Y. Ushakov, Sergei S. Azikhanov – statement of the research problem, conceptualization of the study, processing research results, conclusions, writing the text.

All authors have read and approved the final manuscript.

