

RECEȚIONAT

Agencia Națională pentru Cercetare și Dezvoltare

La data: _____

AVIZAT

Secția AȘM _____

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL **privind executarea proiectului de cercetări științifice**

Proiect pentru Tineri Cercetători

2019

Proiectul **Valorificarea rezidului de piroliză a anvelopelor prin obținerea pigmentilor și suplimentelor**

Cifra Proiectului **19.80012.50.05A**

Direcția Strategică **Materiale, tehnologii și produse inovative**

Conducătorul proiectului

dr. Petuhov Oleg

(numele, prenumele)

(semnătura)

Directorul Institutului de Chimie
Președintele Consiliului Științific

dr. hab. ARÎCU Aculina

(numele, prenumele)

(semnătura)

L.Ș.

CHIȘINĂU 2019

1. Scopul și obiectivele propuse spre realizare în cadrul proiectului. Valorificarea reziduurilor de piroliza a anvelopelor uzate a devenit o problemă odată cu elaborarea și implementarea procedeeleor de piroliză . Eliminarea deșeurilor de anvelope a provocat acumularea reziduuului de piroliză a acestora, care la moment își găsește o utilizare restrânsă în economie. Anvelopele uzate fiind supuse pirolizei în lipsa aerului duc la formarea a trei componente de bază: combustibil lichid care se supune purificării obținându-se benzină și motorină, oțel care se reciclează și negru de fum (NF) care la moment se acumulează impurificând mediul.

La 17 decembrie 2015 , în cadrul proiectelor implementate de Asociația ”MOLDREC”, cu susținerea Ministerul Mediului și în colaborare cu organizații de mediu și agenți economici privați, se dă undă verde pentru dezvoltarea industriei de reciclare integrată a deșeurilor care conțin hidrocarburi, astfel că până în prezent la uzina care a fost data în exploatare s-au acumulat peste 100 tone de negru de fum care nu își găsește întrebuințare. Aceasta se explică prin proprietățile specifice pe care le are negrul de fum: caracter hidrofob, particule de mici dimensiuni care ușor se dispersează și poluează mediul, este un posibil carcinogen pentru oameni, iar expunerea pe termen scurt la concentrații mari poate produce disconfort la nivelul tractului respirator superior, producând iritație mecanică. În țările cu o industrie chimică dezvoltată, negrul de fum este utilizat pe scară largă în industrie, în special în producția de anvelope, la fabricarea cauciucurilor, supliment la asfalt, pigment folosit în industria lacurilor, vopselelor, materialelor plastice, izolația cablurilor etc. Totodată, negrul de fum obținut în urma pirolizei anvelopelor conține o cantitate însemnată de combustibil și nu este miscibil în solvenți polari precum apa. Aceasta face ca utilizarea directă a negrului de fum să devină imposibilă - este nevoie de a elimina combustibilul adsorbit pe particule și de a-i reda proprietăți hidrofile, astfel obținându-se un pigment negru, domeniile de utilizare a cărui cresc substanțial: pigment pentru producerea pavajului, mortarului decorativ, lacurilor și vopselelor, supliment la construcția și reparația drumurilor. La moment, 100% din pigmenții anorganici în baza carbonului sunt importați din România, Ucraina, țările UE, totodată în R. Moldova materia primă de producere a acestor pigmenți este stocată pe teritoriul uzinei și nu își găsește aplicabilitate, poluând mediul. În anul 2018, la o solicitare către Institutul de Chimie a mai multor agenți economici, inclusiv a producătorului negrului de fum, au fost început un studiu a posibilității de valorificare a acestui reziduu prețios. Proiectul propus are ca scop elaborarea metodelor și principiilor de utilizare a reziduuului de piroliză și implementarea rezultatelor în colaborare cu S.A. Ecosorbent, care planifică producerea pigmentului și suplimentelor.

Obiectivele proiectului sunt orientate spre obținerea pigmenților și suplimentelor din reziduurile de piroliză a anvelopelor uzate. Elaborarea metodelor și procedeeleor tehnologice de

transformare a rezidului carbonic hidrofob în pigment care ar fi miscibil cu apa. Studiul proprietăților fizico-chimice a materialelor obținute și caracterizarea lor în conformitate cu cerințele standardelor pentru pigmenți și suplimente.

Importanța și necesitatea activităților de cercetare propuse: Negrul de fum acumulat pe teritoriul uzinei de piroliză a anvelopelor prezintă o sursă majoră de poluare, totodată aceasta poate servi ca materie primă pentru producerea pigmentilor anorganici cu proprietăți superioare celor existente pe piață. Negrul de fum conține o cantitate însemnata de combustibil, care nefiind înlăturat, prezintă un pericol de incendiu sau explozie. La fel este necesar studiul procedeeilor de hidrofilizare a negrului de fum în cantități și condiții industriale. Este necesar efectuarea analizelor privind stabilitatea termică, chimică, compoziției chimice, gradului de dispersie și a altor parametri care determină proprietățile și domeniul de utilizare a pigmentului obținut.

2. REZULTATELE ȘTIINȚIFICE OBTINUTE ÎN CADRUL PROIECTULUI.

Piroliza este un proces endotermic care presupune descompunerea termică a substanțelor fără adăugarea de gaze reactive precum aerul sau oxigenul. Eficiența termică a acestui proces este de aproximativ 70% și poate crește până la 90% odată cu utilizarea produselor de piroliză ca combustibil. Utilizarea anvelopelor mărunțite, în loc de anvelope întregi, poate mări eficiența procesului cu 20-30%. Energia termică utilizată pentru producerea reacției de piroliză este aplicată indirect prin conductibilitate termică prin pereții reactorului de izolare. Piroliza decurge în general la temperaturi cuprinse între 400 și 800 ° C. Pe măsură ce temperatura se schimbă, produsul final (sau faza produselor) sunt de asemenea modificate. Temperaturile mai scăzute de piroliză produc de obicei mai multe produse lichide, în timp ce temperaturile mai ridicate favorizează producerea gazelor.

În mod normal, într-un proces de piroliză, randamentul lichidului ar trebui să fie mai mare de 40% din masa anvelopelor uzate. Acest lichid posedă cel mai bun potențial de comercializare printre produsele de piroliză, deoarece poate fi amestecat cu produsele rafinăriiilor de petrol sau pentru a fi utilizat ca: (i) o sursă de materie primă pentru sinteza chimică sau ca (ii) un combustibil lichid alternativ, datorită capacității calorice înalte ($> 40 \text{ MJ / kg}$). Randamentul solid trebuie să corespundă conținutului de carbon fix și cenușa anvelopei (aproximativ 35-40% din anvelopa uzată). Acest material carbonic conține negru de carbon (între 80 și 90% de masă) și substanțe anorganice (între 10 și 20%) utilizate la fabricarea anvelopelor și din acest motiv, este denumit în mod obișnuit ca negru de carbon pirolitic. În plus, poate conține, de asemenea, reziduuri carbonice suplimentare pe suprafața, ca urmare a reacțiilor de repolimerizare a derivaților de polimeri, în principal în funcție de gradul de avansare a pirolizei și temperatură.

În figura 1 este prezentată schema de distribuire a produselor de piroliză a anvelopelor cu indicarea părții de masă a fiecărui component.

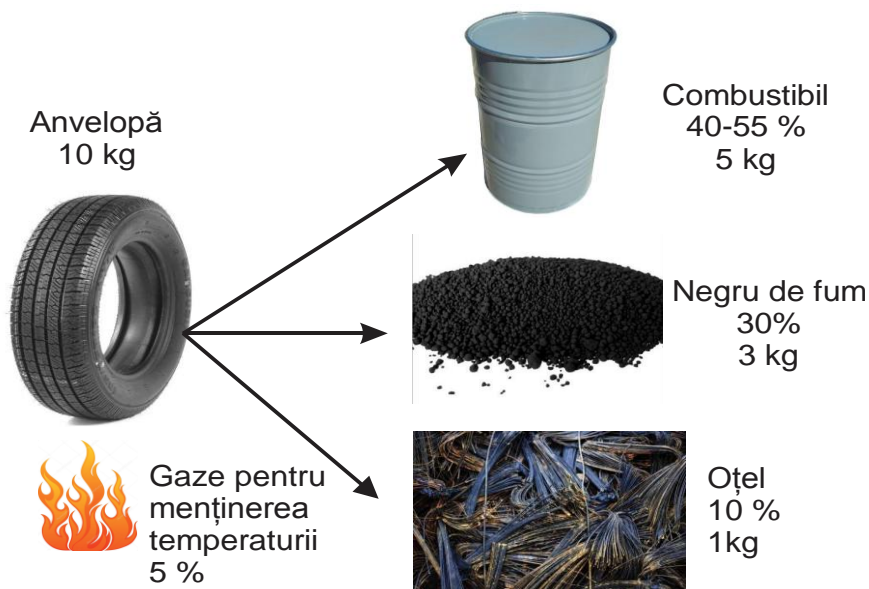


Figura 1. Produsele de piroliză a anvelopelor.

Materiale și metode. Negrul de fum (NF) utilizat în studiu a fost produs la SRL *Artesa Cons*. Acesta reprezintă o substanță tehnică (conține bucăți de oțel, cauciuc nepirolizat) de culoare neagră intensă, particulele sunt fin mărunțite și nu este miscibil cu apa. Morfologia negrului de fum este prezentată în figura 2 [1].

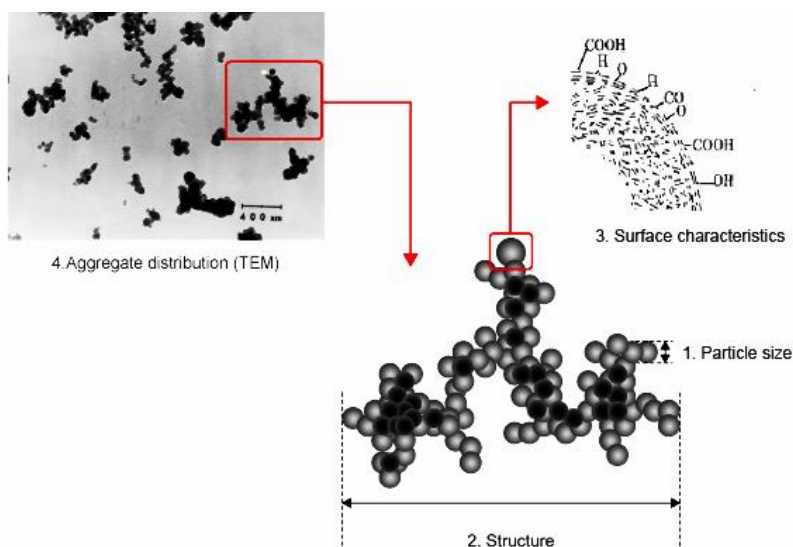


Figura 2. Morfologia negrului de fum [1]

Metode. Parametrii de structură a probelor au fost determinați din izotermele de adsorbție a azotului măsurate la instalația Autosorb-1MP (Quantachrome).

Analiza termică a fost efectuată la instalația Derivatograph Q-1500 (MOM) care permite înregistrarea simultană a temperaturii (T), diferenței de temperatură în raport cu proba de referință (DTA), pierderii masei (TG) și derivatei pierderii masei (DTG) în funcție de timp, la o viteză programată de încălzire. În calitate de probă de referință s-a utilizat α -Al₂O₃, care în intervalul de temperaturi 20-1000 °C, la care s-au efectuat măsurătorile, nu suferă nici o transformare.

Spectrele în domeniul infra-roșu (IR) ale cărbunilor activi au fost măsurate la instalația FT-IR Spectrum 100 (PerkinElmer) în domeniul 4000-400 cm⁻¹, utilizând tehnicile spectroscopice: reflexie internă (IRS) și reflexie totală atenuată (ATR).

Oxidarea negrului de fum s-a efectuat în reactor orizontal și vertical, figura 3. Schema instalației constă din reactor (1), soba (2), pompă de aer sau generator de vapori (3) și vase de colectare a substanțelor volatile (4,5). Pentru a separa și determina conținutul de gaze condensabile și necondensabile temperatura primului vas (4) era 20 °C, iar al doilea vas (5) era răcit cu azot lichid.

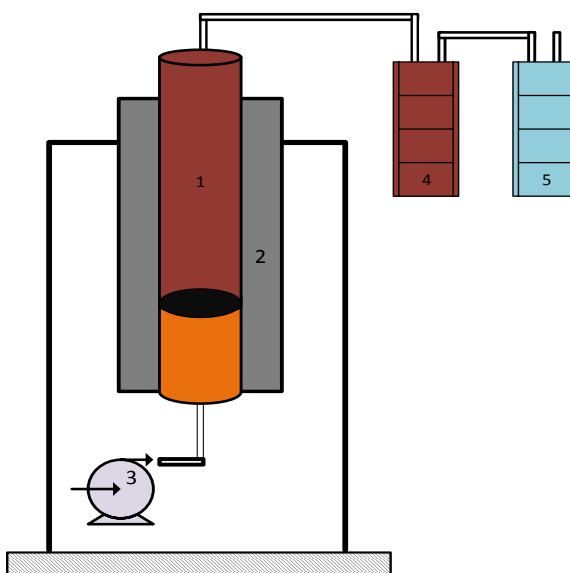


Figura 3. Schema instalației de oxidare a negrului de fum: 1- reactorul, 2- soba, 3- pompa de aer, 4,5- vase de colectare a substanțelor volatile.

Etapa 1. Studiul fizico-chimic al rezidului de piroliză a anvelopelor.

Conținutul etapei: Prima etapă presupune studiu detaliat a proprietăților negrului de fum, utilizând metodele fizico-chimice: analiza termică, adsorbția gazelor pentru determinarea morfologiei particulelor și a suprafeței specifice.

Rezultatele preconizate: Caracterizarea detaliată a structurii, compoziției și morfologiei rezidului carbonic.

Analiza termică a reziduuului de piroliză a anvelopelor. Reziduuul de piroliză a anvelopelor (NF) prezintă o substanță omogenă de culoare neagră, fin dispersată, nemiscibilă în apă. Pentru a evalua stabilitatea termică a reziduuului a fost efectuată analiza termică în atmosferă dinamică de aer, viteza fluxului de aer fiind de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, viteza de încălzire $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, figura 4. Rezultatele analizei indică că reziduuul este stabil până la $320 \text{ }^\circ\text{C}$, iar degradarea termică totală are loc la $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Din figura 4 se observă că funinginea începe să piardă din masă odată ce începe să fie încălzită, procesul continuând la temperaturi de peste $300 \text{ }^\circ\text{C}$; aceasta se explică prin conținutul sporit de substanțe volatile care nu au fost evacuate complet pe parcursul pirolizei. În intervalul $320\text{-}430 \text{ }^\circ\text{C}$ pe curba DTA se observă un efect exoterm slab, iar pe curba DTG o creștere a masei, efect explicat prin oxidarea controlată a suprafeței funinginii. Încălzirea ulterioară duce la oxidarea NF, proces însoțit de un efect puternic exoterm.

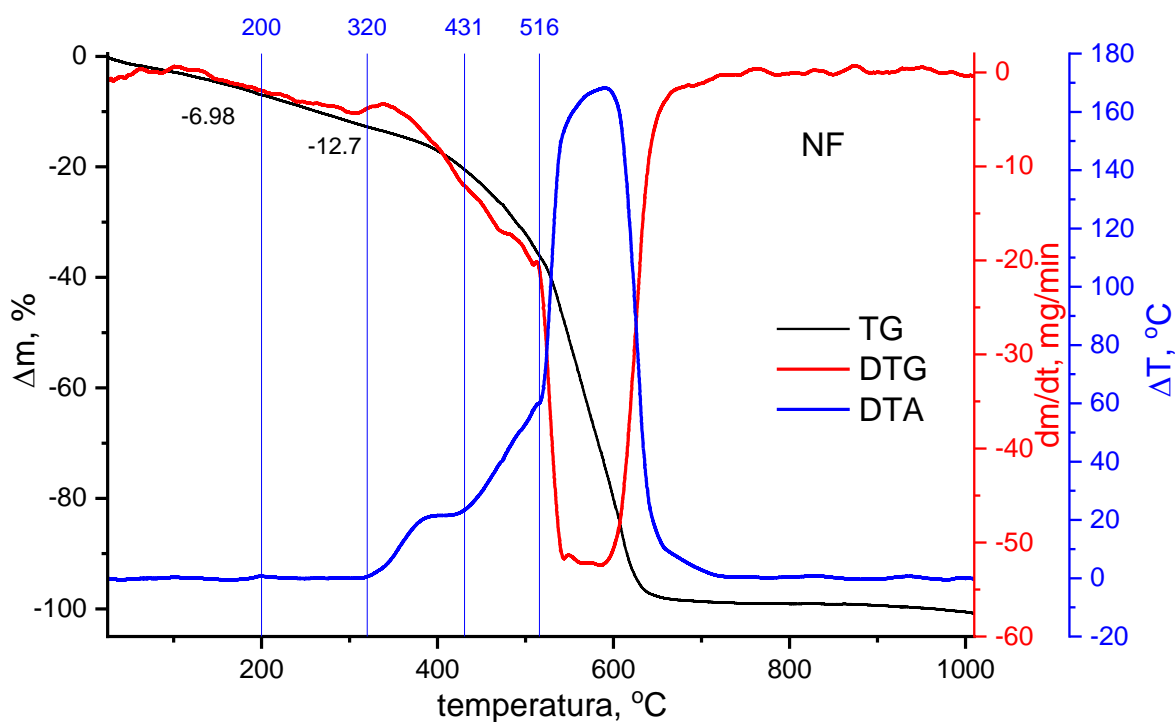


Figura 4. Curbele termoanalitice (TG-DTG-DTA) a reziduuului de piroliză a anvelopelor măsurate în atmosferă dinamică de aer la viteza de încălzire $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Rezultatele analizei termice indică că NF rezultat la piroliza anvelopelor conține 15 % de substanțe volatile, oxidarea suprafeței cu oxigenul din aer începe la $320 \text{ }^\circ\text{C}$, iar degradarea totală are loc la temperaturi de peste $530 \text{ }^\circ\text{C}$.

Reieșind din rezultatele analizei termice se recomandă degazarea preventivă a funinginii la $200\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ și evacuarea substanțelor volatile pentru prevenirea acumulării și exploziei. Oxidarea cu oxigenul din aer se recomandă de a fi efectuată la $350\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ la amestecarea

continuă pentru a obține un produs omogen. Tratarea termică, în prezența oxigenului, la temperaturi mai mari de 500 °C va duce la oxidarea necontrolată și arderea carbonizatului.

Adsorbția gazelor, morfologia rezidului de piroliză a anvelopelor. Pentru a stabili suprafața specifică și tipul porilor NF, a fost măsurată izoterma de adsorbție-desorbție a azotului la 77K, figura 5a.

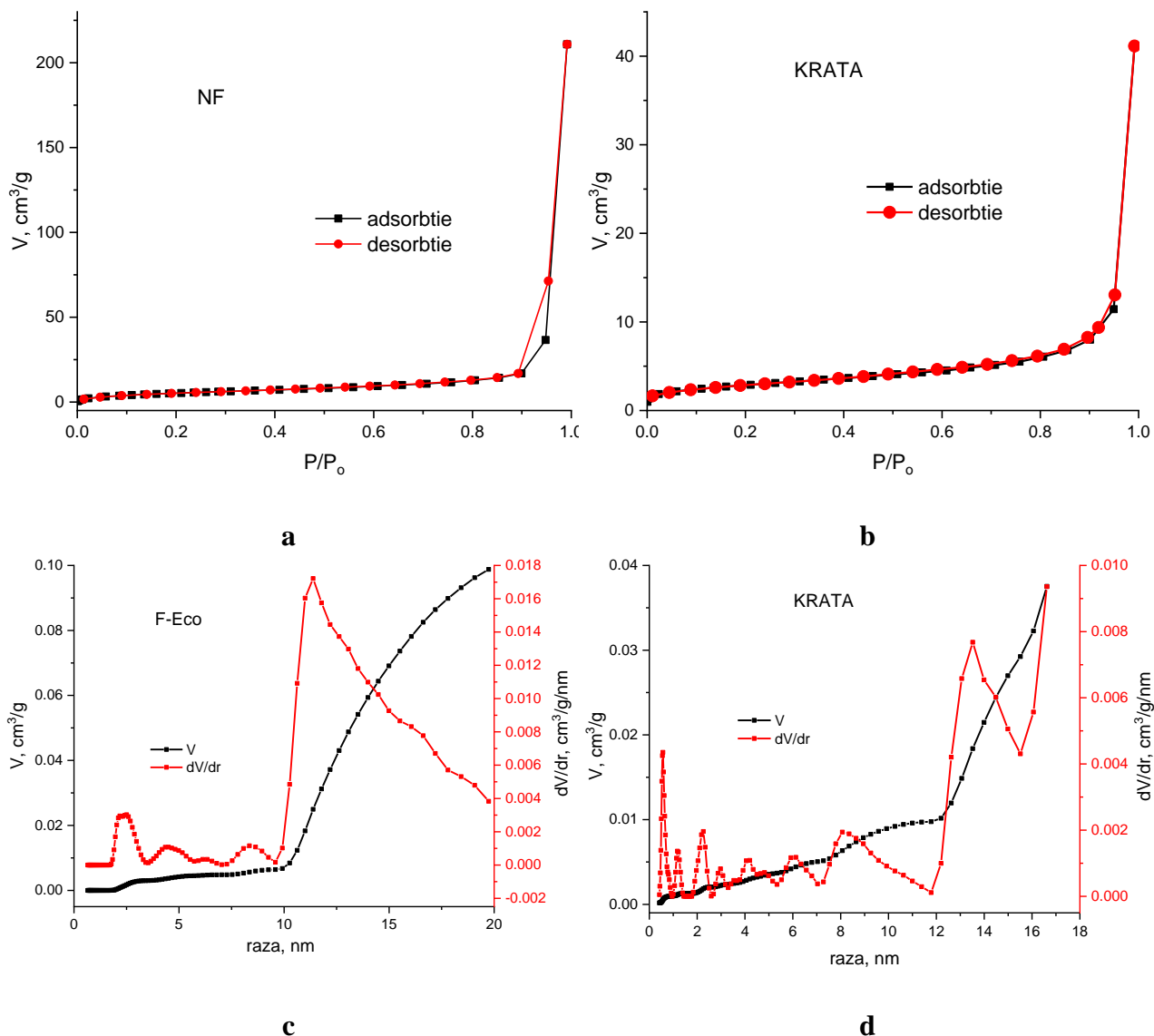


Figura 5. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului și curbele de repartiție a volumului porilor pe funinginea NF (a,c) și pigmentul KRATA, S.A. Supraten (b,d).

Din rezultatele experimentale de adsorbție au fost construite curbele de repartiție a volumului porilor în funcție de rază, figura 5c. Rezultatele obținute permit de a caracteriza morfologia funinginii: suprafața specifică constituie $20 \text{ m}^2/\text{g}$, reversibilitatea izotermei indică la prezența porilor deschiși de formă cilindrică formați ca rezultat a aglomerării particulelor de funingine, raza efectivă a porilor fiind de 11 nm. Pe lângă acești pori mai sunt prezenți și pori cu raze mai mici: 2, 4, 8 nm, formați din aglomerarea particulelor de dimensiuni mai mici. Cea mai mare parte a golurilor este formată de pori în intervalul 10-20 nm, figura 4c, aceasta ne indică la

omogenitatea dimensiunilor particulelor de funingine. Pentru a compara parametrii funinginii studiate cu o probă comercială, a fost măsurată izoterma de adsorbție a azotului pe pigmentul anorganic KRATA, produs în România și importat de S.A. Supraten, figura 5b. Suprafața specifică a probei de referință constituie 10 m²/g, iar curba de repartiție a porilor indică la prezența mai multor tipuri de pori, raza efectivă fiind de 14 nm. Aceasta ne indică că particulele pigmentului KRATA sunt mai puțin omogene, în mare parte având dimensiuni mai mari decât a probei NF.

Etapă 2. Elaborarea metodelor de hidrofilizare a negrului de fum, studiul proprietăților fizico-chimice a pigmentului obținut.

Obiectivele cercetărilor: Construirea instalației de oxidare a NF, luând în considerare dimensiunile particulelor (pentru a preveni elutrierea din reactor), fluxul agentului de oxidare și eliminarea substanțelor inflamabile. La fiecare etapă de tratare a rezidului vor fi efectuate analizele necesare pentru a stabili transformările produse.

Rezultatele preconizate de a fi obținute în cadrul etapei 2: Obținerea pigmentului anorganic în baza rezidului de piroliză a anvelopelor. Evidențierea parametrilor optimi de hidrofilizare. Ca rezultat de bază se prevede obținerea pigmentului carbonic miscibil cu apa și elaborarea procedurii economic avantajoasă de producere la nivel industrial.

Pentru realizarea experimentelor a fost elaborat și montat un reactor vertical, figura 3, care permite studiul proceselor de oxidare în strat fluidizat în intervalul de temperaturi 20-1100 °C cu diferiți agenți de oxidare (oxigen, vapori de apă, CO₂).

Inițial au fost efectuate studiile conținutului de substanțe volatile în rezidul de piroliză. Pentru aceasta 200 g de NF s-a încălzit la 500 °C în lipsa aerului, substanțele volatile eliminate au fost colectate în recipiente cu diferită temperatură pentru a estima partea de masă a substanțelor care pot fi condensate. În tabelul 1 sunt prezentate condițiile și rezultatele a trei experimente.

Tabelul 1. Condițiile și rezultatele eliminării substanțelor volatile din rezidul de piroliză a anvelopelor (m= 200 g).

| Proba | Temperatura, °C | Timp, min | Randament, % | Observații |
|--------------|------------------------|------------------|---------------------|---|
| 1 | 500 | 30 | 90,8 | 42,9% lichid condensabil inflamabil 16,6 %- apă 40,5 %- gaze |
| 3 | 500 | 30 | 90,5 | |
| 2 | 500 | 40 | 88,5 | |

Rezultatele obținute indică că 84% din substanțele volatile sunt inflamabile, ceea ce impune eliminarea acestora înainte de a oxida NF cu oxigen. Totodată aceste gaze pot fi utilizate ca un surplus de combustibil pentru menținerea încălzirii reactorului de oxidare.

Următoarea etapă a fost hidrofilizarea particulelor NF pentru a-i reda proprietăți miscibile cu apa. Pentru aceasta au fost studiate trei procedee accesibile la nivel tehnologic: (i) oxidarea cu oxigenul din aer, (ii) oxidarea cu vapori de apă, (iii) oxidarea hidrotermală.

Mecanismul de hidrofilizare a substanțelor hidrofobe constă în formarea pe suprafața acestora grupărilor funcționale polare într-o cantitate suficientă ca să formeze legături de hidrogen la contact cu moleculele de apă. În acest mod, particulele sunt dispersate din forma agregată în care se află, figura 2, în tot volumul amestecului. Totodată trebuie evitată formarea excesului de grupări funcționale dat fiind faptul că acestea vor schimba semnificativ proprietățile fizice (culoarea, suprafața specifică, volumul porilor) și cele chimice (reactivitatea, stabilitatea termică) a produsului final. Reieșind din criteriile enumerate au fost testate un șir de condiții de oxidare pentru stabilirea parametrilor optimi: temperatura, timpul, cantitatea și viteza de admitere a agentului de oxidare.

Schema de formare a grupelor funcționale este prezentată în figura 6. Astfel, oxidarea substanțelor carbonice care conțin inele aromatice condensate duce la formarea grupărilor polare de tip carboxilic, fenolic, lactonic, chinonic ș.a. Conținutul acestor grupe depinde de agentul de oxidare și temperatură.

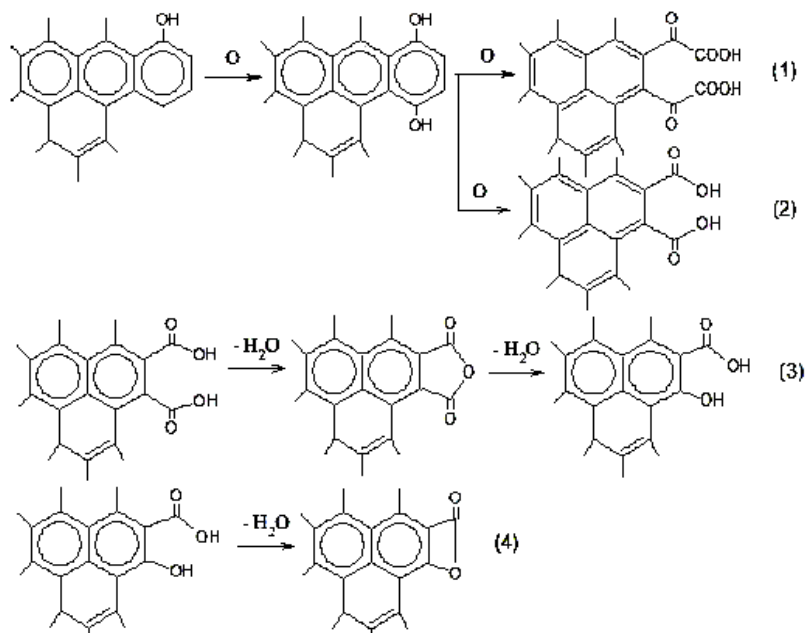


Figura 6. Schema oxidării negrului de fum [2]

În tabelul 2 sunt prezentate condițiile experimentelor, randamentul și proprietățile de miscibilitate a produsului obținut la oxidarea cu aer a NF. Pentru aceasta 20 g NF au fost trecute în reactor și încălzite până la temperatura respectivă, concomitent cu trecerea fluxului de aer prin reactor. Rezultatele indică că începând cu 400 °C NF începe să se oxideze cu oxigenul din aer și devine miscibil cu apa datorită formării grupărilor polare pe suprafața particulelor. Rezultate satisfăcătoare au fost obținute la 500 °C când tot NF a devenit miscibil cu apa. Randamentul, în raport cu masa care conținea substanțe volatile, constituie 55 %.

Tabelul 2. Parametrii de oxidare cu aer a NF.

| Proba | Temperatura, °C | Timp, min | Viteza aer, ml/min | Randament, % | Observații |
|-------|-----------------|-----------|--------------------|--------------|------------------|
| NFO-1 | 300 | 10 | 20 | 78,0 | Nemiscibil |
| NFO-2 | 300 | 30 | 20 | 81,5 | Nemiscibil |
| NFO-3 | 350 | 30 | 20 | 75,8 | Nemiscibil |
| NFO-4 | 400 | 30 | 20 | 71,7 | Parțial miscibil |
| NFO-5 | 400 | 30 | 100 | 72,9 | Parțial miscibil |
| NFO-6 | 450 | 30 | 100 | 64,6 | Parțial miscibil |
| NFO-7 | 500 | 30 | 100 | 54,8 | Miscibil |

Deoarece schema tehnologică de oxidare a NF cu aer presupune două etape: tratarea termică fără acces de aer și oxidarea cu aer, a fost necesar de a studia comportamentul NF din care au fost eliminate substanțele volatile. După cum se observă din tabelul 3, randamentul, în aceleași condiții (probele NFO-6 și NFO-15), crește datorită lipsei substanțelor volatile. La fel, această serie de experiențe a arătat că la un flux mai mare de aer, NF se oxidează total.

Tabelul 3. Parametrii de oxidare cu aer a NF fără substanțe volatile.

| Proba | Temperatura, °C | Timp, min | Viteza aer, ml/min | Randament, % | Observații |
|--------|-----------------|-----------|--------------------|--------------|------------------|
| NFO-11 | 300 | 30 | 40 | 74,7 | Nemiscibil |
| NFO-12 | 350 | 30 | 40 | 83,7 | Nemiscibil |
| NFO-13 | 400 | 30 | 40 | 73,6 | Nemiscibil |
| NFO-14 | 450 | 30 | 40 | 73,7 | Parțial miscibil |
| NFO-15 | 450 | 30 | 100 | 73,4 | Miscibil |
| NFO-16 | 450 | 30 | 200 | - | Oxidare totală |
| NFO-17 | 450 | 10 | 200 | 27,3 | Oxidare parțială |

Rezultatele obținute permit elucidarea condițiilor de oxidare a NF cu oxigenul din aer: temperatura 450-500 °C, timpul de tratare 30 minute, viteza aerului 100 ml/min.

O altă serie de testări a fost efectuată pentru studiul posibilității oxidării NF cu vapori de apă, tabelul 4. După cum se observă, vaporii de apă încep să interacționeze cu NF la 550 °C, viteza reacției fiind lentă, la 600 °C viteza crește, astfel că timpul necesar pentru oxidare se micșorează. La fel, se constată că volumul de apă necesar pentru o oxidare uniformă de asemenea se micșorează la temperaturi mai ridicate. Aceasta se explică prin faptul că la temperaturi joase (500-550 °C) o parte din vaporii de apă nu reușesc să interacționeze cu NF. Astfel, oxidarea la temperaturi mai ridicate, chiar dacă necesită un consum mai mare de energie, permite decurgerea mai rapidă a reacției și încălzirea unui volum de apă mai mic în generatorul de vapori.

Tabelul 4. Parametrii de oxidare cu vapori de apă a NF

| Proba | Temperatura, °C | Timp, min | Volum apă, ml | Randament, % | Observații |
|-------|-----------------|-----------|---------------|--------------|------------------|
| NFH-1 | 400 | 30 | 75 | 46,8 | Nemiscibil |
| NFH-2 | 450 | 30 | 75 | 51,4 | Parțial miscibil |
| NFH-3 | 500 | 30 | 75 | 37,4 | Parțial miscibil |
| NFH-4 | 550 | 30 | 75 | 45,2 | Miscibil |
| NFH-5 | 550 | 15 | 40 | 47,8 | Parțial miscibil |
| NFH-6 | 600 | 30 | 75 | 48,6 | Miscibil |
| NFH-7 | 650 | 15 | 40 | 42,5 | Miscibil |

Condițiile optime de oxidare a NF cu vapori de apă sunt: temperatura 600-650 °C, timpul de oxidare 15-30 minute, volumul de apă 40-75 ml.

Studiul proprietăților fizico-chimice a pigmentului obținut la oxidarea NF.

Pentru a studia morfologia pigmentilor obținuți și grupările funcționale care s-au format la oxidare, au fost măsurate izotermele de adsorbție-desorbție a azotului la 77 K și măsurate spectrele IR. În figura 7 sunt prezentate izotermele de adsorbție a azotului pe probele de NF oxidat cu aer (a) și vapori de apă (b). Forma izotermelor indică că ambele probe au o morfologie asemănătoare cu pori deschiși, preponderent macropori. Curbele de repartiție a volumului porilor în funcție de rază indică prezența mezoporiilor cu raza 80 Å și a macroporiilor cu raza 130 Å. Pe lângă aceasta, proba de NF oxidată cu vapori de apă conține mezopori cu raza 20 și 60 Å, dar și micropori cu raza 8 Å. Aceasta se poate explica prin mecanismul diferit de oxidare, dar și de temperatura diferită la care a avut loc procesul, astfel, la temperaturi mai ridicate au loc reacții de condensare ceea ce duce la formarea unei rețele de pori noi.

Tratarea termică și oxidarea duc la schimbări semnificative a suprafeței specifice, volumului și razei porilor, tabelul 5. Suprafața specifică a probei oxidate cu aer a crescut de la 21 până la 59 m²/g, iar a celei oxidate cu vapori de apă până la 103 m²/g. La fel se constată o creștere semnificativă a volumului total al porilor (V_s). Aceste efecte sunt datorate atât procesului de oxidare cât și eliminării substanțelor volatile din NF, astfel, parametrii probei de NF care a fost tratată la 500 °C în atmosferă inertă (NF-T) la fel se modifică semnificativ, tabelul 5.

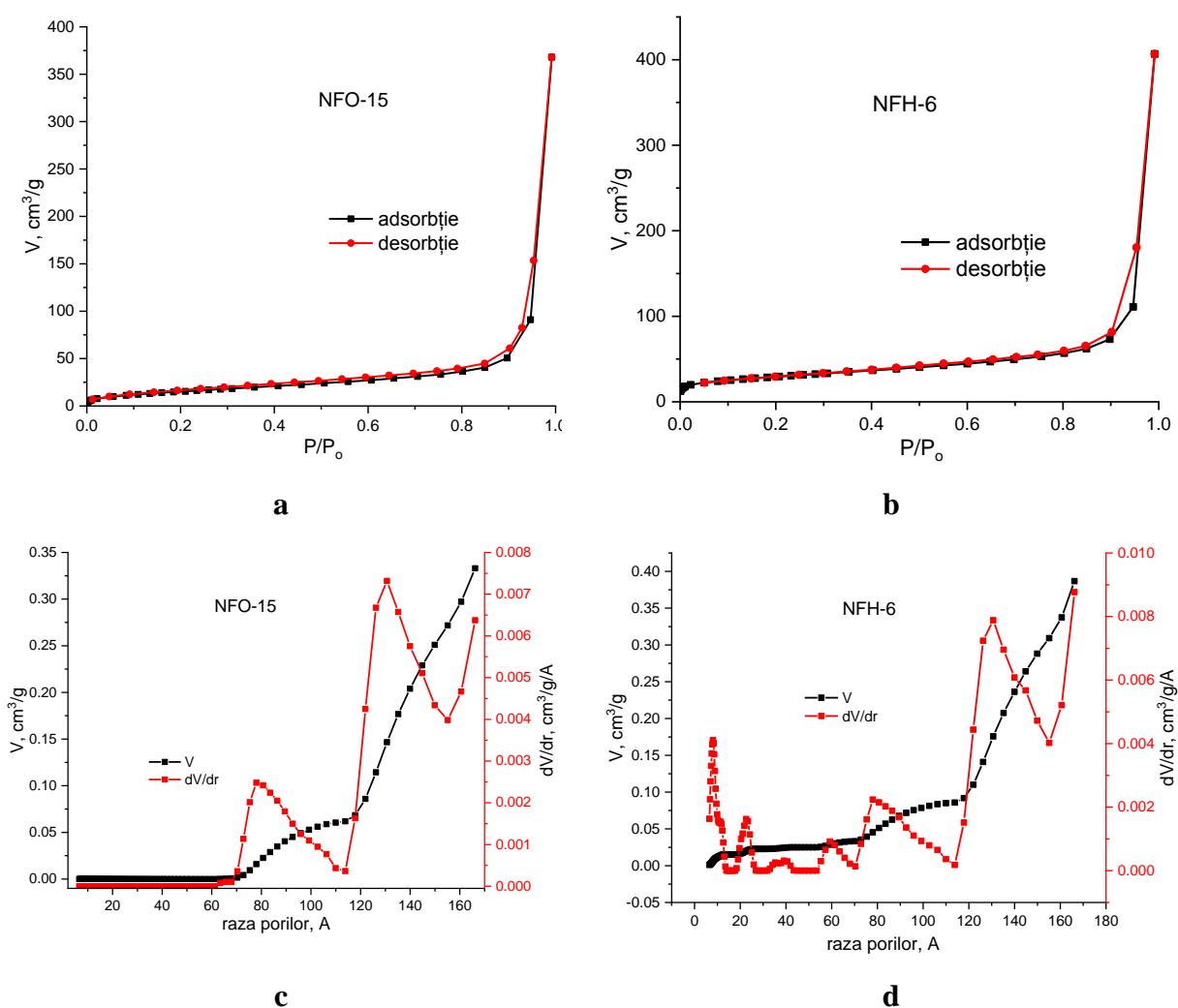


Figura 7. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului (a,b) și curbele de repartiție a volumului porilor în funcție de rază (c,d) pentru probele de NF oxidate cu aer (NFO-15) și apă (NFH-6).

Tabelul 5. Parametrii de structură a probelor de NF inițial și oxidate cu aer și vapori de apă.

| Proba | S_{BET} , m^2/g | V_s , cm^3/g | Raza, Å |
|--------|------------------------|---------------------|--------------------|
| NF | 21 | 0,33 | 23; 113 |
| KRATA | 10 | 0,064 | 7; 60; 80; 130 |
| NFO-15 | 59 | 0,57 | 80; 130 |
| NFH-6 | 103 | 0,63 | 7; 22; 60; 80; 130 |
| NF-T | 43 | 0,54 | 10; 76 |

Pentru a determina schimbările care se produc pe suprafața probelor la oxidare au fost măsurate spectrele IR (ATR), figura 8.

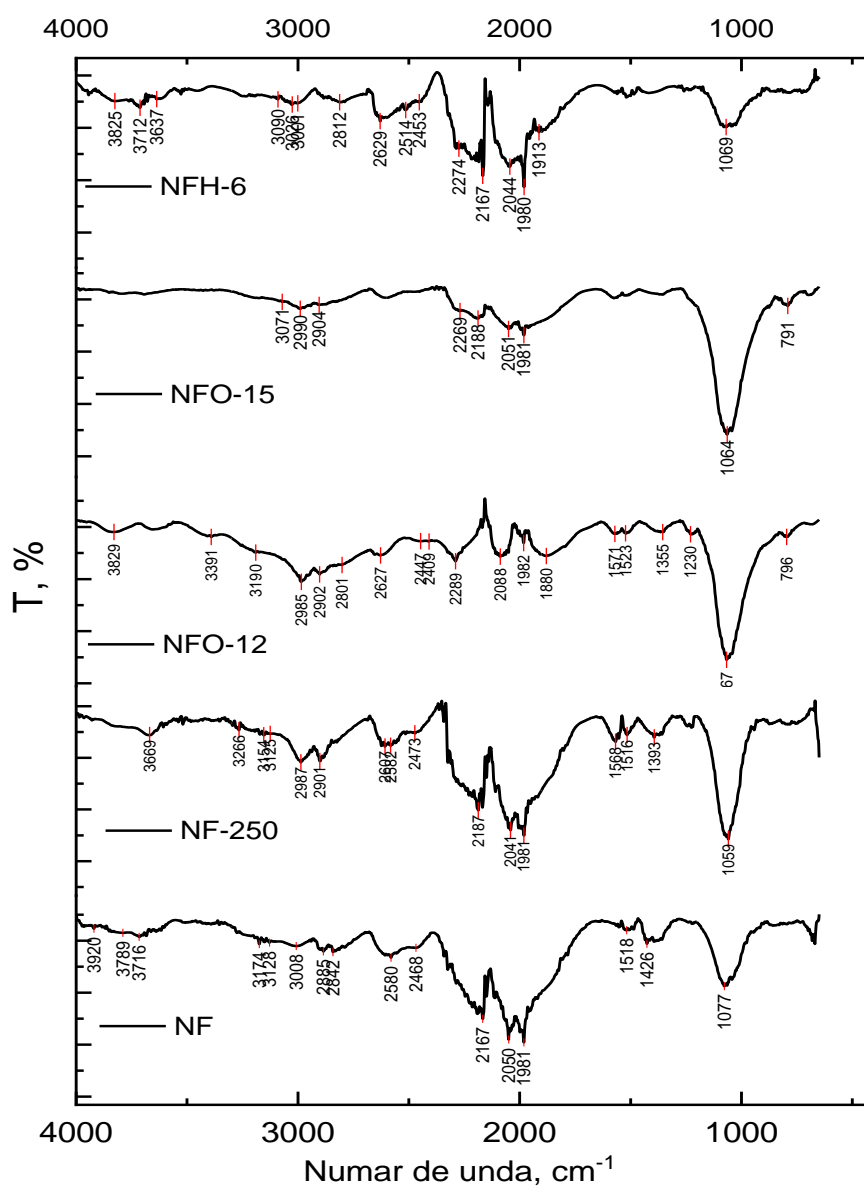


Figura 8. Spectrele IR a reziduiului de piroliză (NF) și a probelor oxidate.

Maximul de adsorbție la 1077 cm^{-1} indică prezența vibrațiilor C-O(H) în compuși aromatici de tip fenolic [3] sau, cel mai probabil, furanic [4], deoarece lipsesc benzile caracteristice inelului benzenic. La 1426 cm^{-1} se observă un maxim care se atribuie deformării în plan a legăturii =C-H din sistemele alifatic, vibrația asimetrică de alungire a legăturii C-H din gruparea metilenică se confirmă prin prezența maximului la 2900 cm^{-1} . Maximurile la 1981 cm^{-1} și 2050 cm^{-1} indică prezența legăturilor duble conjugate dintre atomii de carbon alifatic. Prezența maximurilor la 2842 și 2885 cm^{-1} se datorează vibrațiilor C-H din compuși alifatici. Totodată nu sunt prezente benzile caracteristice vibrațiilor legăturilor C=C (1600 cm^{-1}) din inelul benzenic, acest fapt, împreună cu grupările identificate ne indică prezența preponderent a compușilor alifatici cu legături duble conjugate. Analizând modificările produse la oxidare cu aer (NFO-15) se constată intensificarea benzii cu maximul la 1064 cm^{-1} , în raport cu alte benzi. Aceasta ne indică că oxidarea decurge cu un șir de condensări și ciclizări, în rezultatul cărora se formează derivați furanici. Proba oxidată cu vapori de apă (NFH-6) dimpotrivă, conține mai puțini derivați furanici, totodată intensificându-se benzile C=O și C-H de tip alifatic.

În figura 9 sunt prezentate probele NF și oxidate în diferite condiții, se observă că proba NFH-6 și NFO-15 sunt total miscibile cu apa formând un amestec omogen.

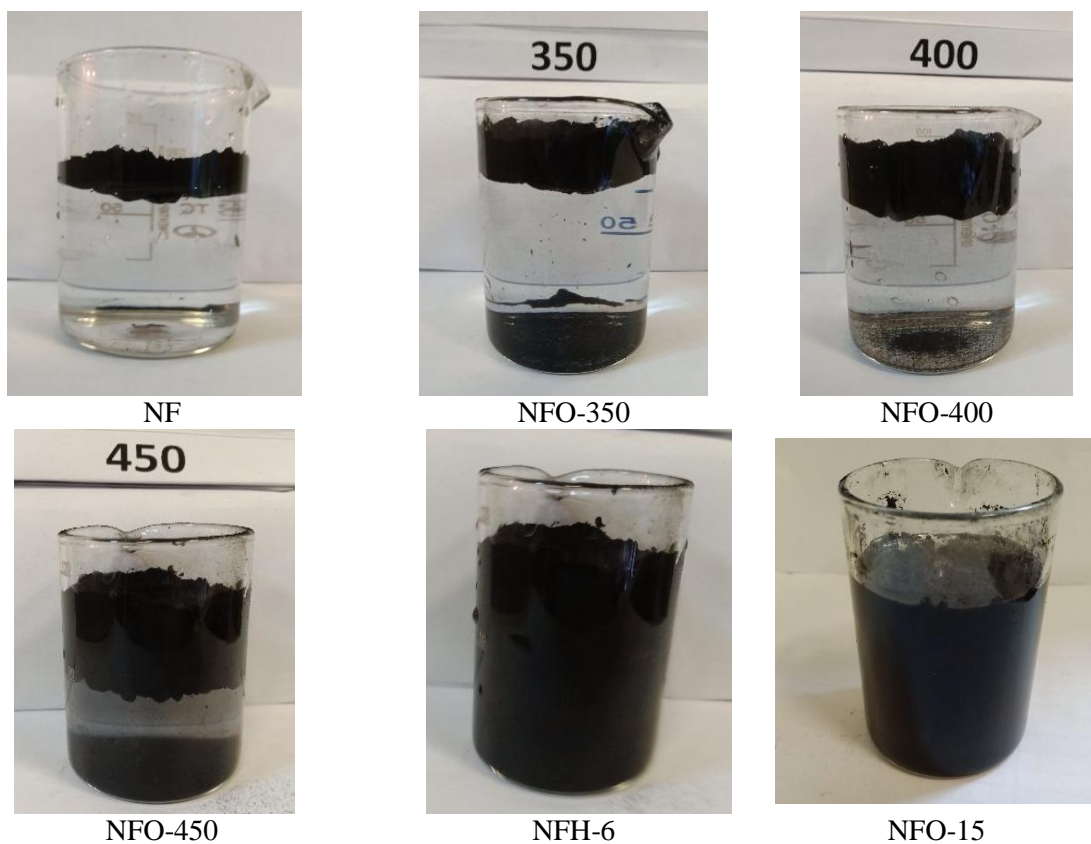


Figura 9. Imaginile NF inițial și oxidat în diferite condiții

Elaborarea schemei tehnologice și condițiilor optime pentru fabricarea pigmentelor din reziduu de piroliză a anvelopelor.

Studiile efectuate au permis identificarea condițiilor optime, din punct de vedere al randamentului și energie, pentru fabricarea la scară industrială a pigmentelor. Reieșind din echipamentul de care dispun SRL Ecosorbent și SRL *Artesa Cons* au fost propuse două procedee de oxidare a NF: (i) oxidarea într-o singură etapă cu vapori de apă și (ii) oxidarea cu oxigenul din aer, cu eliminarea preventivă a substanțelor inflamabile volatile. Schemele procedeelelor propuse sunt prezentate în figura 10. Oxidarea cu vapori de apă se produce în regim continuu: materia primă este încărcată (1) în reactorul orizontal rotativ (2), iar în contrasens sunt admiși vaporii de apă (3).

Avantaje: procesul decurge într-o singură etapă, procedeul este mai avantajos din punct de vedere a tehnicii de securitate, se previne oxidarea locală, procesul de oxidare decurge mai uniform.

Dezavantaje: consum mai mare de energie, gazele care conțin combustibilul eliminat din NF trebuie gestionate suplimentar, necesită generator de vapori de apă, viteza reacției este mai lentă.

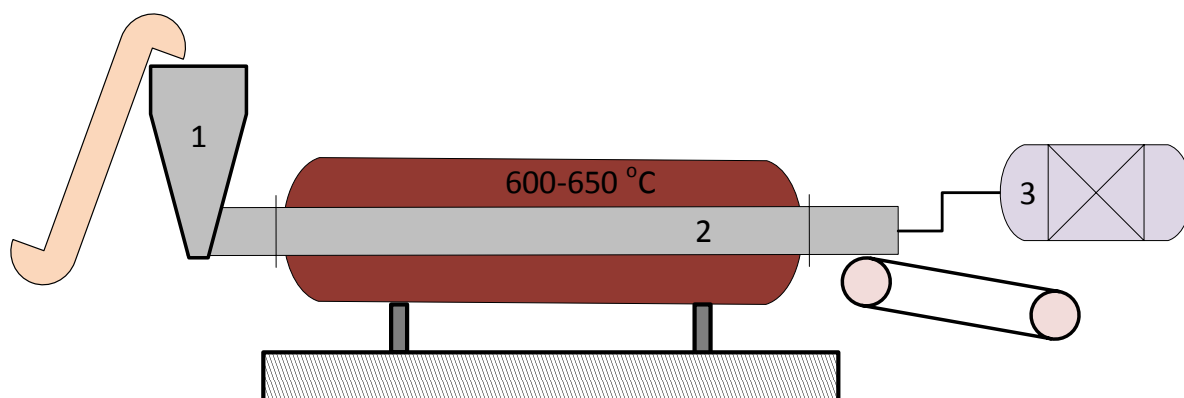


Figura 10a. Schema de obținere a pigmentului din reziduu de piroliză a anvelopelor prin oxidare cu vapori de apă. 1- încărcarea materiei prime, 2- reactor orizontal rotativ, 3- generator de vapori de apă.

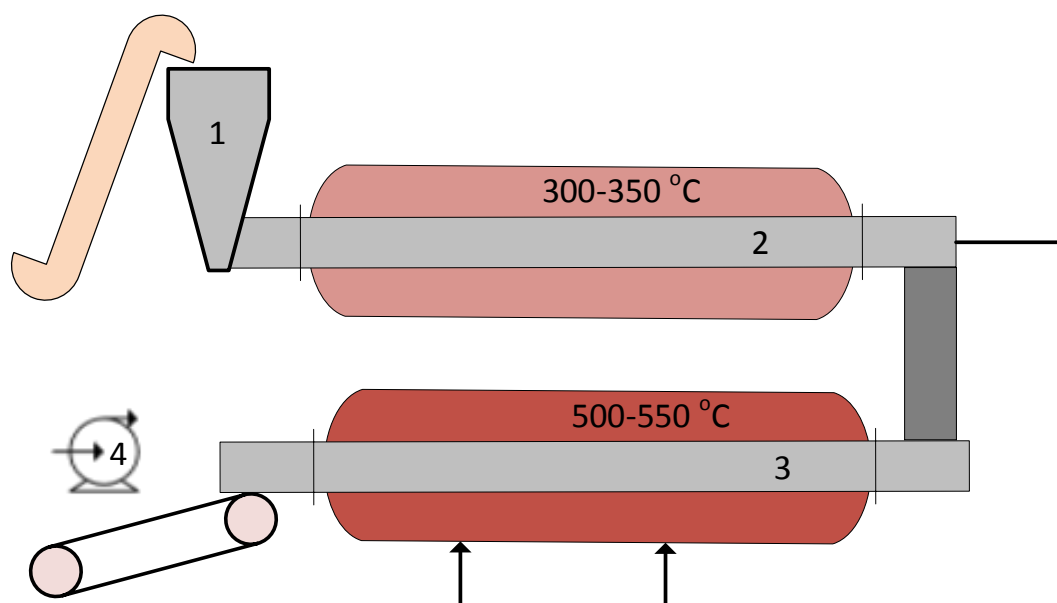


Figura 10b. Schema de obținere a pigmentului din reziduu de piroliză a anvelopelor prin oxidare cu aer. 1- - încărcarea materiei prime, 2-tratarea termică în lipsă de aer, 3- reactor orizontal rotativ, 4- pompă aer.

Procedeeul de oxidarea cu oxigenul din aer, figura 10b, necesită două etape: tratarea termică (2) și oxidarea în reactor rotativ (3). Aerul este admis în direcția mișcării NF cu ajutorul pompei (4). Timpul minim de trecere a NF prin primul reactor constituie 30 min, iar temperatura 300-350 °C.

Avantaje: consum redus de energie, utilizarea gazelor volatile în calitate de combustibil pentru menținerea temperaturii reactoarelor, viteza rapidă a procesului.

Dezavantaje: necesită o atenție sporită la prima etapă pentru evitarea acumulării gazelor inflamabile, regimul de lucru al reactorului are domeniu de variație mai limitat, astfel ,în cazul excesului de aer NF poate fi oxidat complet.

Activități aferente etapei. În perioada de referință au fost efectuate seminare de laborator a echipei de lucru la care s-au discutat planurile individuale de activitate și rezultatele obținute. Au fost analizate metodele și procedeele cunoscute de hidrofilizare a funinginii, s-au propus de a fi studiate procedeele chimice de oxidare utilizând reagenți precum ozon, peroxid de hidrogen și procedeele fizico-chimice de oxidare cu oxigen și vapori de apă la diferite temperaturi. Au fost efectuate mai multe deplasări la SRL *Artesa Cons*, producătorul de funingine, în cadrul cărora au fost discutate posibilitățile de montare a unei instalații pentru producerea pigmentului precum și rentabilitatea procedeelelor propuse.

Cele mai relevante realizări obținute în cadrul proiectului. Cercetările în cadrul proiectului au permis identificarea condițiilor optime de hidrofilizare a rezidului de piroliză a anvelopelor, astfel, aceasta permite utilizarea lui ca pigment în soluții apoase în domeniul construcțiilor, pentru producerea pavajului, mortarului decorativ, lacurilor și vopselelor, supliment la construcția și reparația drumurilor. S-a stabilit că negrul de fum este posibil de a fi oxidat cu oxigenul din aer la temperaturi 500-550 °C, preventiv eliminând substanțele volatile inflamabile care se conțin după procesul de piroliză. Oxidarea cu vapori de apă decurge în intervalul 600- 650 °C și poate decurge într-o singură etapă. Au fost propuse două procedee tehnologice de hidrofilizare a negrului de fum, implementarea cărora prezintă interes comercial.

Rezumatul raportului cu evidențierea rezultatului, impactului, implementărilor, recomandărilor.

Orientarea aplicativă a proiectului prevede un impact benefic atât economic cât și ecologic. Soluționarea problemei utilizării rezidului de piroliză a anvelopelor prin obținerea produselor utile competitive pe piața locală ar permite de a transforma un reziduu, la moment inutil, care poluează mediul, într-un produs comercial. Rezultatele științifice acumulate permit crearea schemei tehnologice reieșind din condițiile reale și implementarea procedeelelor elaborate.

Concluzii.

A fost efectuat un studiu comparativ a funinginii NF cu pigmentul comercial KRATA care a arătat că dimensiunile particulelor probei NF au o distribuție mai omogenă, având dimensiuni mai mici, ceea ce permite aflarea lor în stare suspendată într-un interval de timp mai îndelungat.

A fost determinat conținutul de substanțe volatile, și propusă ca condiție obligatorie degazarea preventivă a funinginii la temperaturi de 300-350 °C, pentru evitarea acumulării substanțelor ușor inflamabile.

S-a stabilit că negrul de fum este posibil de a fi oxidat cu oxigenul din aer la temperaturi 500-550 °C, preventiv eliminând substanțele volatile inflamabile care se conțin după procesul de piroliză. Oxidarea cu vapori de apă decurge în intervalul 600- 650 °C și poate decurge într-o singură etapă.

Au fost propuse două procedee tehnologice de hidrofilizare a negrului de fum, implementarea cărora prezintă interes comercial.

Referințe:

1. https://www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/cb/characteristic.html
2. Razdyakonova, G.I. & Kokhanovskaya, O.A. & Likholobov, V.A.. (2015). Influence of Environmental Conditions on Carbon Black Oxidation by Reactive Oxygen Intermediates. Procedia Engineering. 113. 43-50. 10.1016/j.proeng.2015.07.287.
3. Radovic LR. Chemistry and physics of carbon. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. 262 p.
4. 178. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation: Elsevier, 2011. 239 p.

Anexa nr. 1**Volumul total al finanțării (mii lei) (pe ani)**

| Anul | Planificat | Executat | Cofinanțare |
|------|------------|----------|-------------|
| 2019 | 162,0 | 135,0 | 27,0 |

Lista executorilor (funcția în cadrul proiectului, titlul științific, semnătura)

| Nr d/o | Numele/Prenumele | Anul nașterii | Titlul științific | Funcția în cadrul proiectului | Semnătura |
|--------|------------------|---------------|-------------------|-------------------------------|-----------|
| 1 | Oleg Petuhov | 1985 | doctor | cerc.șt. sup. | |
| 2 | Nina Țimbaliuc | 1960 | doctor | cerc.șt.coord. | |
| 3 | Irina Gînsari | 1991 | | cerc.șt. | |
| 4 | Vitiu Aliona | 1985 | | cerc.șt. | |
| 5 | Cebotari Irina | 1997 | | cerc.șt. | |

Lista tinerilor cercetători

| Nr d/o | Numele/Prenumele | Anul nașterii | Titlul științific | Funcția în cadrul proiectului |
|--------|------------------|---------------|-------------------|-------------------------------|
| 1 | Oleg Petuhov | 1985 | doctor | cerc.șt. sup. |
| 2 | Irina Gînsari | 1991 | | cerc.șt. |
| 3 | Vitiu Aliona | 1985 | | cerc.șt. |
| 4 | Cebotari Irina | 1997 | | cerc.șt. |

Lista doctoranzilor

| Nr d/o | Numele/Prenumele | Anul nașterii | Titlul științific | Funcția în cadrul proiectului |
|--------|------------------|---------------|-------------------|-------------------------------|
| 1 | Irina Gînsari | 1991 | | cerc.șt. |
| 2 | Vitiu Aliona | 1985 | | cerc.șt. |

Conducătorul proiectului **dr. Petuhov Oleg**

(nume, prenume, grad, titlu științific)

(semnătura)

Anexa nr. 2

LISTA lucrărilor publicate

– **materiale ale conferințelor (naționale / internaționale).**

1. PETUHOV, O.; TIMBALIUC, N.; VITIU, A.; GINSARI, I.; CEBOTARI, I. Hydrophilization of the pyrolysis residue of tires to obtain water-miscible pigments, p. 309. 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 27-30 August 2019, Roma, Italy.
2. PETUHOV, O.; TIMBALIUC, N.; VITIU, A.; GINSARI, I.; CEBOTARI, I. Water-miscible pigments from tire pyrolysis residues: preparation and physico-chemical characterization. International Conference Achievements and perspectives of modern chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, 9-11 october 2019, Chisinau, Republic Moldova.

Conducătorul proiectului **dr. Petuhov Oleg**

(nume, prenume, grad, titlu științific)

(semnătura)

Anexa nr. 3

Participări la manifestări științifice naționale/internaționale

1. **Petuhov Oleg**, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 27-30 August 2019, Roma, Italy. Titlul comunicării: *Hydrophilization of the pyrolysis residue of tires to obtain water-miscible pigments.*
2. **Petuhov Oleg**. International Conference Achievements and perspectives of modern chemistry dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry, 9-11 october 2019, Chisinau, Republic Moldova. Titlul comunicării: *Water-miscible pigments from tire pyrolysis residues: preparation and physico-chemical characterization.*

Conducătorul proiectului **dr. Petuhov Oleg**

(nume, prenume, grad, titlu științific)

(semnătura)