

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОЛИЗА ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Е.А. Макаревич, А.В. Папин, Т.Г. Черкасова

Евгения Анатольевна Макаревич (ORCID 0000-0002-7198-9333), Андрей Владимирович Папин (ORCID 0000-0002-1652-3872)*

Кафедра химической технологии твердого топлива, Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: makarevichea@kuzstu.ru, papinandrey@rambler.ru*

Татьяна Григорьевна Черкасова (ORCID 0000-0002-5337-1337)

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

В данной работе определены кинетические параметры различных стадий процессов протекающих при термическом разложении отходов резинотехнических изделий. Для исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в образцах отходов резинотехнических изделий при изменении температуры, был проведен термический анализ. Установлено, что процессы термической деструкции углеродного компонента резинотехнических изделий подобны процессам, протекающим при пиролизе твердых природных горючих ископаемых, и условно состоят из четырех стадий. На основе дериватограммы определены температуры эндотермических минимумов, по началам пиков эффектов на кривой ДТА определили температуры процессов. Для определения кинетических параметров различных стадий процесса термической деструкции резинотехнических изделий без доступа воздуха в качестве исходного уравнения использовали закон Аррениуса, который описывает зависимость константы скорости реакции от температуры. Установлено, что для процесса терморазложения отходов резинотехнических изделий при пиролизе приемлемо кинетическое уравнение первого порядка, рассчитаны энергии активации, предэкспоненциальные множители каждой стадии термораспада. Наименьшая скорость реакции наблюдается в интервале температур 510–780 °С, соответственно данная стадия является лимитирующей и определяет скорость протекания процесса. Основываясь на результатах термического анализа, предложен и разработан способ, позволяющий получить облагороженный твердый углеродсодержащий остаток пиролиза путем прокаливания его при температуре 800–850 °С в бескислородной среде до полного прекращения процессов газовыделения. Полученные данные необходимы для моделирования процесса пиролиза резинотехнических изделий в производственных масштабах. На основе лабораторных исследований и полученных экспериментальных данных возможна оптимизация действующих производств пиролиза резинотехнических отходов.

Ключевые слова: переработка отходов резинотехнических изделий, пиролиз, термический анализ, энергия активации

Для цитирования:

Макаревич Е.А., Папин А.В., Черкасова Т.Г. Кинетические характеристики процессов термолиза отходов резинотехнических изделий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 107–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6937.

For citation:

Makarevich E.A., Papin A.V., Cherkasova T.G. Kinetic characteristics of thermolysis processes of waste rubber products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 5. P. 107–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6937.

KINETIC CHARACTERISTICS OF THERMOLYSIS PROCESSES OF WASTE RUBBER PRODUCTS

E.A. Makarevich, A.V. Papin, T.G. Cherkasova

Evgeniya A. Makarevich (ORCID 0000-0002-7198-9333), Andrey V. Papin (ORCID 0000-0002-1652-3872)*
Department of Solid Fuel Chemical Technology, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Vesennya st., 28, Kemerovo, 650000, Russia

E-mail: makarevichea@kuzstu.ru, papinandrey@rambler.ru*

Tat'yana G. Cherkasova (ORCID 0000-0002-5337-1337)

Department of Chemistry, Technology of Inorganic Substances and Nanomaterials, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Vesennya st., 28, Kemerovo. 650000, Russia

E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

In this paper, the kinetic parameters of various stages of the processes occurring during the thermal decomposition of waste rubber products are determined. To study the physico-chemical and chemical transformations occurring in waste samples of rubber products with temperature changes, a thermal analysis was carried out. It has been established that the processes of thermal destruction of the carbon component of rubber products are similar to the processes occurring during pyrolysis of solid natural combustible minerals, and conditionally consist of four stages. On the basis of the derivatogram, the temperatures of the endothermic minima were determined, and the temperatures of the processes were determined from the beginning of the peaks of the effects on the DTA curve. To determine the kinetic parameters of various stages of the process of thermal destruction of rubber products without air access, the Arrhenius law was used as the initial equation, which describes the dependence of the reaction rate constant on temperature. It is established that a first-order kinetic equation is acceptable for the process of thermal decomposition of waste rubber products during pyrolysis, activation energies and pre-exponential multipliers of each stage of thermal decomposition are calculated. The lowest reaction rate is observed in the temperature range of 510-780 °C, respectively, this stage is limiting and determines the rate of the process. Based on the results of thermal analysis, a method has been proposed and developed that allows to obtain a refined solid carbon-containing pyrolysis residue by calcining it at a temperature of 800-850 °C in an oxygen-free environment until the complete cessation of gas emission processes. The data obtained are necessary for modeling the pyrolysis process of rubber products on a production scale. Based on laboratory studies and experimental data obtained, it is possible to optimize existing pyrolysis plants for rubber waste.

Key words: recycling of waste rubber products, pyrolysis, thermal analysis, energy of activation

ВВЕДЕНИЕ

Резинотехнические изделия включены в перечень товаров и упаковки, подлежащих переработке после утраты ими потребительских свойств, в 2023 году для них установлен утилизационный норматив равный 30% [1]. В настоящее время для утилизации и переработки отходов резинотехнических изделий используется ряд методов – механическое измельчение, криомеханическая переработка, сжигание, пиролиз и другие [2-8].

Главными преимуществами механического измельчения являются низкие затраты на установку, отсутствие выбросов в атмосферу, в конечном продукте сохраняются основные физические и химические свойства резины, но высокое потребление электроэнергии и ограниченный рынок для

полученной продукции являются основными недостатками технологии [3-6].

При криомеханической переработке резины охлаждается жидким азотом до температуры от – 60 °C до –100 °C, становится хрупкой, легко измельчается в очень мелкие частицы с помощью дисковой или молотковой мельницы. Преимуществом процесса криомеханической переработки резинотехнических изделий является возможность получения очень тонкого порошка (до 100 мкм), но высокий расход энергии и жидкого азота ($\approx 0,9$ кг для обработки 1 кг резины) делают процесс очень дорогостоящим [2, 5, 6].

При сжигании резинотехнических отходов образуются такие органические соединения, как пирен, фенантрен, антрацен, флуорантен и другие, относящиеся к 1 и 2 классу опасности, многие из

них являются канцерогенами. Из-за высокого содержания общей серы (до 2%) затруднена очистка продуктов горения. Процесс сжигания способствует усилению парникового эффекта. Кроме того, недостатком сжигания отработанных резинотехнических изделий является уничтожение химически ценных веществ, содержащихся в материале данных отходов [2-8].

В отличие от сжигания, процесс пиролиза протекает без доступа кислорода из атмосферного воздуха, в результате чего в пиролизных газах в низких концентрациях содержатся диоксид серы, оксиды азота и оксид углерода. Это делает процесс более экологичным по сравнению со сжиганием [2-8].

В процессе пиролиза образуются полупродукты разного агрегатного состояния (газ, жидкотопливная фракция, твердый углеродсодержащий остаток и металлокорд), которые в дальнейшем могут быть использованы в различных сферах хозяйственной деятельности. В производственных условиях пиролиз отходов резинотехнических изделий проводят при температуре 450-500 °С, продукты имеют низкие качественные характеристики, поэтому их применение затруднено [6-9].

Несконденсированные газы возвращаются в реактор для поддержания процесса горения. Жидкие продукты, состоящие из смеси углеводородов, могут перерабатываться котельными без изменений технологического режима.

Твердый углеродсодержащий остаток пиролиза резинотехнических изделий характеризуется высокими показателями зольности и содержания серы, низким действием в качестве усиливающего наполнителя для повышения механических свойств резин. Для улучшения качественных характеристик твердого углеродсодержащего остатка требуется дополнительная переработка [6, 8, 9].

Поэтому оптимизация условий пиролиза, создание новых технологических решений этого процесса является крайне актуальной задачей. Для моделирования процесса пиролиза резинотехнических изделий и оптимизации технологии получения облагороженного углеродсодержащего остатка важно знать зависимость скорости реакции от температуры, кинетические параметры различных стадий процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в образцах отходов резинотехнических изделий при изменении температуры, был проведен термический анализ. Анализ резинотехнических изделий прово-

дили на приборе NETZSCH STA 449F3 в атмосфере азота [10]. Съемка производилась при записи температурного интервала 26-1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При термическом анализе резинотехнических изделий наблюдаются несколько стадий разложения, протекающих с поглощением тепла (рис. 1).

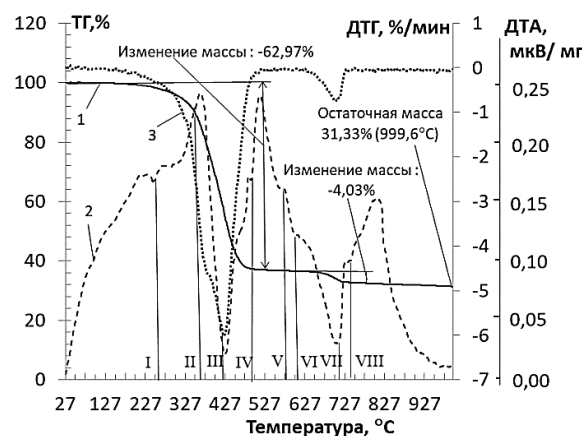


Рис. 1. Дериватограмма отходов резинотехнических изделий 1 – ТГ-кривая, 2 – кривая ДТА, 3 – кривая ДТГ

Fig. 1. Derivatogram of waste rubber products 1 – TG curve, 2 – DTA curve, 3 – DTG curve

На кривой ДТА отходов резинотехнических изделий были обнаружены эндотермические минимумы: I – 250 °С, II – 360 °С, III – 424 °С, IV – 490 °С, V – 580 °С, VI – 600 °С, VII – 707 °С, VIII – 740 °С.

Процессы V и VI на кривой ДТА представлены в виде перегиба, а не минимума, что связано с тем, что близкорасположенные пики накладываются друг на друга. Так как на кривой ДТГ в этих температурных интервалах нет особенностей, значит, процессы протекают без изменения массы и это может соответствовать фазовым переходам [11-13].

Остальные процессы идут с уменьшением массы. Все процессы с уменьшением массы идут с образованием газов, из них эндотермическими являются кипение, сублимация (возгонка), десорбция, разложение [14].

По началам пиков эффектов на кривой ДТА определили температуры процессов: I – 200 °С, II – 350 °С, III – 380 °С, IV – 480 °С, V – 510 °С, VI – 580 °С, VII – 610 °С, VIII – 720 °С.

ДТГ-кривые показали, что изменение массы происходит наиболее быстро в интервалах температур 200-500 °С и 650-750 °С, при этом масса образца уменьшилась на 63% и 4% соответственно.

Этап 200-500 °С очень сложен. На кривой ДТГ наблюдается два минимума при 380 °С и

424 °С, которые накладываются друг на друга из-за близкого расположения. Минимумы соответствуют различным процессам, связанным с потерей массы. Это подтверждается сложным характером кривой ДТА в этом температурном диапазоне [15].

Таким образом, процессы термической деструкции углеродного компонента резинотехнических изделий, как и других твердых углеводородов, условно состоят из четырех стадий [16, 17].

На первой стадии деструкции (100-245 °С) твердых углеводородов протекают реакции внутримолекулярной перегруппировки, сопровождаемые отщеплением кислородсодержащих функциональных групп. Термические превращения твердых углеводородов начинаются при температурах около 200 °С, но уже при нагревании до 120 °С выделяются физически связанная влага, адсорбируемые твердыми углеводородами газы. На данном этапе не наблюдается заметного разложения органической массы углеводородов, но возможны изменения её внутренней структуры [18].

Вторая стадия (170-435 °С) характеризуется деструкцией макромолекулярной структуры углеродной составляющей резинотехнических изделий, когда образуются свободные радикалы, находящиеся при температуре процесса во всех агрегатных состояниях. Этот процесс характеризуется энергией активации, изменяющейся от 120 до 215 кДж/моль [19].

На третьей стадии (380-585 °С) протекают реакции поликонденсации в результате взаимодействия свободных радикалов с образованием в твердой фазе структуры полукокса и вторичных летучих продуктов, при непрерывном повышении температуры одновременно протекают и реакции деструкции жидких и твердых промежуточных продуктов [19, 20].

Четвертая стадия (485-850 °С) термической деструкции резинотехнических изделий охватывает диапазон температур от температуры образования полукокса и до температуры конца процесса коксования и заключается в твердофазной конденсации. При подъеме температуры до 700 °С пиролиз подходит к своеобразной критической точке, характеризующейся резким и быстрым выделением газа, главным образом водорода. Происходит значительное «отгазовывание» твердого остатка [21, 22].

Для моделирования процесса пиролиза резинотехнических изделий в производственных масштабах на основе лабораторных исследований и оптимизации технологии получения обогащенного углеродсодержащего остатка важно знать зависимость скорости реакции от температуры.

Кинетические параметры различных стадий процесса пиролиза резинотехнических изделий определены на основе дериватограммы [20].

Отдельно для каждой стадии разложения была рассчитана энергия активации. В качестве исходного уравнения использовали закон Аррениуса, описывающий зависимость константы скорости реакции (K) от температуры [20-24]:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; T – температура, °К.

Представили уравнение в дифференциальной форме:

$$v = \frac{d\alpha}{d\tau} = f(\alpha)K_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right],$$

где α – степень превращения; $f(\alpha)$ – функция степени превращения; T – температура, °К.

Преобразовали к виду:

$$\ln\left[\frac{d\alpha/d\tau}{f(\alpha)}\right] = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}.$$

Для определения порядка реакции опробован метод графического подбора [22-26]. Для реакции первого порядка должна выполняться линейная зависимость в координатах логарифм массы (степени разложения) – время.

По экспериментальным данным построена зависимость, установлено, что, для уравнения термораспада отходов резинотехнических изделий приемлемо кинетическое уравнение первого порядка. Задавая $f(\alpha)$, получили:

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}\right] = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT}.$$

Графическая интерпретация экспериментальных данных в соответствии с уравнением в координатах $\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}\right] - \frac{1}{T}$ дает прямую. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс позволяет вычислить энергию активации процесса [27, 28].

$$\frac{E_a}{ZR} = \frac{\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}\right]_1 - \ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}\right]_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = tg \propto,$$

где R – газовая постоянная (1,987 кал/моль·град или 8,314 Дж/моль·град).

По тангенсу наклона прямых, построенных в координатах $\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}\right] - \frac{1}{T}$ (рис. 2-4), рассчитали энергии активации различных стадий процесса термораспада отходов резинотехнических изделий. Отрезок, отсекаемый по оси ординат, позволяет определить предэкспоненту [25]. Результаты определения энергии активации и предэкспоненты уравнения Аррениуса представлены в таблице.

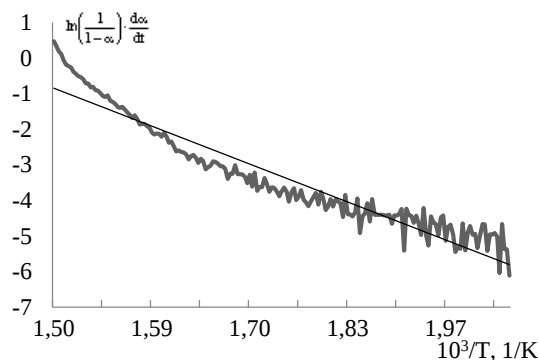


Рис. 2. Зависимость $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \cdot \frac{d\alpha}{dt} - \frac{10^3}{T}$ в интервале температур 200–400 °C

Fig. 2. Dependence $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \cdot \frac{d\alpha}{dt} - \frac{10^3}{T}$ in the temperature range of 200–400 °C

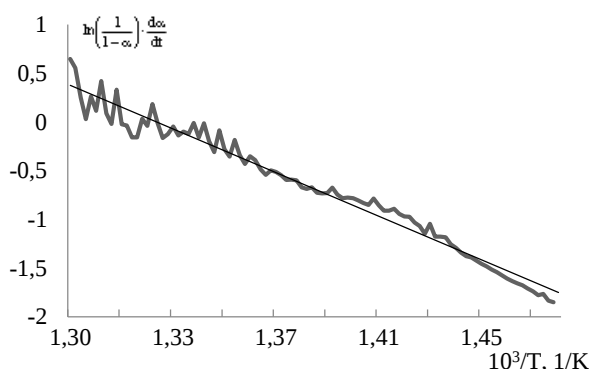


Рис. 3. Зависимость $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \cdot \frac{d\alpha}{dt} - \frac{10^3}{T}$ в интервале температур 400–510 °C

Fig. 3. Dependence $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \cdot \frac{d\alpha}{dt} - \frac{10^3}{T}$ in the temperature range of 400–510 °C

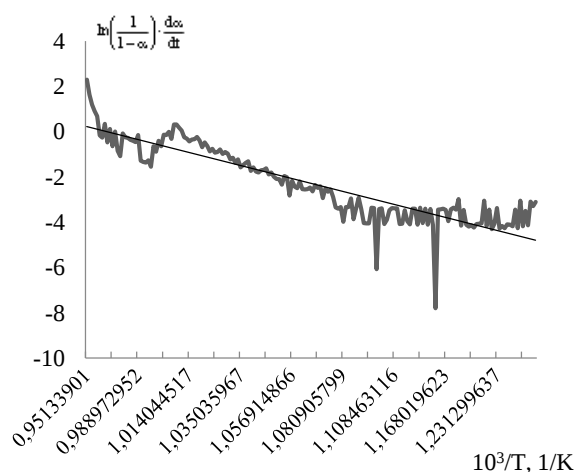


Рис. 4. Зависимость $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \cdot \frac{d\alpha}{dt} - \frac{10^3}{T}$ в интервале температур 510–780 °C

Fig. 4. Dependence $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \cdot \frac{d\alpha}{dt} - \frac{10^3}{T}$ in the temperature range of 510–780 °C

Таблица

Результаты определения энергии активации и предэкспоненты уравнения Аррениуса

Table. The results of the determination of the activation energy and the preexponents of the Arrhenius equation

Интервал температур	E_a , кДж/моль	k_0 , мин ⁻¹
200–400 °C	71,686	$2 \cdot 10^5$
400–510 °C	109,622	$6,73 \cdot 10^7$
510–780 °C	121,188	$9,78 \cdot 10^5$

Наименьшая скорость реакции наблюдается в интервале температур 510–780 °C, соответственно данная стадия является лимитирующей и определяет скорость протекания процесса.

В промышленных условиях пиролиз отходов резинотехнических изделий проводится при температуре 450–600 °C. Получаемый в процессе твердый углеродсодержащий остаток пиролиза имеет низкие качественные характеристики, так как реакции ароматизации и полициклизации с отщеплением газообразных продуктов интенсифицируются при температуре выше 550 °C, и достигнутого в процессе повышения температуры недостаточно для их завершения. Для массового применения твердого углеродсодержащего остатка пиролиза необходимо дополнительное облагораживание.

Основываясь на результатах термического анализа, предложен и разработан способ, позволяющий получить качественный продукт путем прокаливании при температуре 800–850 °C в отсутствие кислорода воздуха до полного прекращения процессов газовой выделения [29].

ВЫВОДЫ

Процессы термической деструкции отходов резинотехнических изделий подобны процессам, протекающим при пиролизе углей и искусственных твердых углеводородов.

В результате анализа данных термограмм отходов резинотехнических изделий установлено, что для процесса термического разложения отходов резинотехнических изделий приемлемо кинетическое уравнение первого порядка.

Для каждой стадии термического распада отходов резинотехнических изделий рассчитаны энергии активации, определены предэкспоненциальные множители.

Для улучшения качественных характеристик твердого углеродного остатка пиролиза отходов резинотехнических изделий разработан и применен способ термической переработки в бескислородной среде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Патракову Ю.Ф. за помощь и содействие при выполнении работы и предоставленную возможность использования оборудования для проведения исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Норматив утилизации для экологического сбора в 2023 году. Сроки и порядок уплаты экологического сбора. URL: <https://ppt.ru/art/nalogi/eco-sbor-stavki> (дата обращения 02.05.2023).
2. **Луканин А.В.** Инженерная экология: защита литосферы от твердых промышленных и бытовых отходов. М.: ИНФРА-М. 2023. 556 с. DOI: 10.12737/textbook_594ceae2a8e490.61608344.
3. **Федосеев И.В., Баркан М.Ш., Прохоцкий Ю.М., Ласкина Н.Е., Логина А.Ю.** Технология утилизации отработанных резинотехнических изделий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 117-120.
4. **Кострова З.А., Михеев А.В., Бушуева М.Е., Беляков В.В., Митяков С.Н.** Утилизация пневматических и безвоздушных шин. *Тр. НГТУ им. Р.Е. Алексеева*. 2016. № 3 (114). С. 120-130.
5. **Стец А.А., Чайкун А.М.** Экологические и экономические аспекты переработки и использования изношенных автомобильных шин. *Изв. МГТУ МАМИ*. 2013. Т. 4. № 1(15). С. 34-40. DOI: 10.17816/2074-0530-67760.
6. **Вольфсон С.И., Фафурина Е.А., Фафурин А.В.** Методы утилизации шин и резинотехнических изделий. *Вестн. Казан. технолог. ун-та*. 2011. № 1. С. 74-79.
7. **Останин О.А., Останина Е.В.** Проблемы переработки отработанных шин в России. Мат-лы X Международной научно-практич. конф. Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах. Кемерово, 28–30 ноября 2013 года. Кемерово: КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева. 2013. С. 289-292.
8. **Папин А.В., Игнатова А.Ю., Макаревич Е.А.** Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин. *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та*. 2015. № 2(108). С. 96-101.
9. **Zabaniotou A., Madau P., Oudenne P.D., Jung C.G., Delplancke M.-P., Fontana A.** Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O–CO₂ mixture. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2004. V. 72. N 2. P. 289-297. DOI: 10.1016/j.jaap.2004.08.002.
10. ГОСТ Р 56721-2015 (ИСО 11358-1:2014) Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Ч. 1. Общие принципы. М.: Стандартинформ. 2016. 10 с.
11. **Жердецкий Н.А., Гороховский А.В.** Термокаталитическая деструкция полистирола в присутствии полититаната калия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 77-84. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6759.
12. **Зильбершmidt М.Г., Исаев В.А.** Комплексное использование минеральных ресурсов. Кн. 1. М.: МИСИС. 2016. 346 с.

The authors express their gratitude to the Doctor of Chemical Sciences, Professor Patrakov Yu.F. for the help and assistance in carrying out the work and the opportunity to use the equipment for research.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Recycling standard for environmental collection in 2023. Terms and procedure for payment of the environmental fee (in Russian). URL: <https://ppt.ru/art/nalogi/eco-sbor-stavki> (accessed 02.05.2023).
2. **Lukanin A.V.** Engineering ecology: protection of the lithosphere from solid industrial and household waste. M.: INFRA-M. 2023. 556 p. (in Russian). DOI: 10.12737/textbook_594ceae2a8e490.61608344.
3. **Fedoseev I.V., Barkan M.Sh., Prokhotsky Yu.M., Laskina N.E., Loginova A.Yu.** Technology of recycling of used rubber products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 2. P. 117-120 (in Russian).
4. **Kostrova Z.A., Mikheev A.V., Bushueva M.E., Belyakov V.V., Mityakov S.N.** Utilization of pneumatic and airless tires. *Tr. NGTU named after R.E. Alekseev*. 2016. N 3 (114). P. 120-130 (in Russian).
5. **Stets A.A., Chaikun A.M.** Ecological and economic aspects of recycling and use of worn-out automobile tires. *Izv. MSTU MAMI*. 2013. V. 4. N 1(15). P. 34-40 (in Russian). DOI: 10.17816/2074-0530-67760.
6. **Wolfson S.I., Fafurina E.A., Fafurin A.V.** Methods of recycling tires and rubber products. *Vestn. Kazan. Technol. Un-ta*. 2011. N 1. P. 74-79 (in Russian).
7. **Ostanin O.A., Ostanina E.V.** Problems of recycling used tires in Russia. Mat-ly X International scientific and practical. conf. Life safety of enterprises in industrialized regions. Kemerovo, November 28-30, 2013. Kemerovo: KuzGTU named after T.F. Gorbachev. 2013. p. 289-292 (in Russian).
8. **Papin A.V., Ignatova A.Yu., Makarevich E.A.** Ways of recycling used tires and analysis of the possibility of using carbon black pyrolysis of used tires. *Vestn. Kuzbass Gos. Tekhn. Univ.* 2015. N 2(108). P. 96-101 (in Russian).
9. **Zabaniotou A., Madau P., Oudenne P.D., Jung C.G., Delplancke M.-P., Fontana A.** Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O–CO₂ mixture. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2004. V. 72. N 2. P. 289-297. DOI: 10.1016/j.jaap.2004.08.002.
10. GOST R 56721-2015 (ISO 11358-1:2014) Plastics. Thermogravimetry of polymers. Part 1. General principles. M.: Standartinform. 2016. 10 p. (in Russian).
11. **Zherdetsky N.A., Gorokhovskiy A.V.** Thermocatalytic destruction of polystyrene in the presence of potassium polytitanate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 77-84 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6759.
12. **Silbershmidt M.G., Isaev V.A.** Complex use of mineral resources. Book 1. M.: MISIS. 2016. 346 p. (in Russian).
13. **Ivlev V.I., Fomin N.E., Yudin V.A., Okin M.A., Pankin N.A.** Thermal analysis. Part 1: Methods of thermal analysis. Saransk: Izd. Mordov. un-ta. 2017. 44 p. (in Russian).

13. **Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А., Окин М.А., Панькин Н.А.** Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. 2017. 44 с.
14. **Новоженков В.А., Стручева Н.Е.** Термический анализ. М.: Изд-во Юрайт. 2023. 440 с.
15. **Ковалев И.Н., Белая Е.А., Викторов В.В.** Физические методы в химии твердого тела. Челябинск: Изд-во ЮУрГПУ. 2017. 148 с.
16. **Рябов В.Д.** Химия нефти и газа. М.: ИНФРА-М. 2023. 311 с. DOI: 10.12737/1017513.
17. **Кауфман А.А., Филоненко Ю.Я.** Отечественные и зарубежные коксовые печи: конструкции и оборудование. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2013. 88 с.
18. **Зильбершмидт М.Г., Исаев В.А.** Комплексное использование минеральных ресурсов. Кн. 2. М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС». 2017. 408 с.
19. **Гофтман М.В.** Прикладная химия твердого топлива. М: Metallurgizdat. 1963. 597 с.
20. **Лефедова О.В., Шаронов Н.Ю., Романенко Ю.Е.** Химическая кинетика и катализ. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2016. 167 с.
21. **Булидорова Г.В., Галяметдинов Ю.Г., Ярошевская Х.М., Барабанов В.П.** Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия, химическая кинетика. М.: «КДУ», «Университетская книга». 2016. 456 с.
22. **Козлов А.Н., Свищев Д.А., Худякова Г.И., Рыжков А.Ф.** Кинетический анализ термохимической конверсии твердых топлив (обзор). *Химия твердого топлива*. 2017. № 4. С. 12-21. DOI: 10.7868/S0023117717040028.
23. **Кольцов Н.И.** Оценка предэкспонент констант скоростей стадий химических реакций в неизотермическом реакторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 34-40. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6622.
24. **Кольцов Н.И.** Влияние дополнительных медленных стадий на кинетические закономерности химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 32-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
25. **Черепанов В.А., Аксенова Т.В.** Химическая кинетика. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2016. 132 с.
26. **Бадаев Ф.З.** Химическая кинетика. М.: Издательство Юрайт. 2019. 181 с.
27. **Макарова Л.Л.** Химическая кинетика и катализ. Ижевск: Изд. центр «Удмуртский ун-т». 2019. 144 с.
28. **Попенко Е.М., Сергиенко Р.Г.** Определение параметров термораспада энергетических материалов методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. 2018. 37 с.
29. **Макаревич Е.А., Папин А.В., Черкасова Т. Г., Игнатова А.Ю., Неведров А.В.** Разработка процессов подготовки и облагораживания твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин. *Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та*. 2017. № 2(120). С. 153-161.
14. **Novozhenov V.A., Strucheva N.E.** Thermal analysis. M.: Izd. Yurayt. 2023. 440 p. (in Russian).
15. **Kovalev I.N., Belaya E.A., Viktorov V.V.** Physical methods in solid state chemistry. Chelyabinsk: Izd. YuUrGGPU. 2017. 148 p. (in Russian).
16. **Ryabov V.D.** Chemistry of oil and gas. M.: INFRA-M. 2023. 311 p. (in Russian). DOI: 10.12737/1017513.
17. **Kaufman A.A., Filonenko Yu.Ya.** Domestic and foreign coke ovens: structures and equipment. Yekaterinburg: Izd. Ural un-ta. 2013. 88 p. (in Russian).
18. **Silbershmidt M.G., Isaev V.A.** Complex use of mineral resources. Book 2. M.: Izd. NUST MISIS. 2017. 408 p. (in Russian).
19. **Goftman M.V.** Applied chemistry of solid fuels. M.: Metallurgizdat. 1963. 597 p. (in Russian).
20. **Lefedova O.V., Sharonov N.Yu., Romanenko Yu.E.** Chemical kinetics and catalysis. Ivanovo: Ivan. Gos. khim.-tekhno. un-t. 2016. 167 p. (in Russian).
21. **Bulidorova G.V., Galyametdinov Yu.G., Yaroshevskaya H.M., Barabanov V.P.** Physical chemistry. Book 2. Electrochemistry, chemical kinetics. M.: "KDU", "Universitetskaya kniga". 2016. 456 p. (in Russian).
22. **Kozlov A.N., Svishchev D.A., Khudyakova G.I., Ryzhkov A.F.** Kinetic analysis of thermochemical conversion of solid fuels (review). *Khim. Tverd. Topliva*. 2017. N 4. P. 12-21 (in Russian). DOI 10.7868/S0023117717040028.
23. **Koltsov N.I.** Estimation of the pre-exponent of the rate constant of the stages of chemical reactions in a non-isothermal reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 34-40 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6622.
24. **Koltsov N.I.** The effect of additional slow stages on the kinetic patterns of chemical reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 32-38 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
25. **Cherepanov V.A., Aksenova T.V.** Chemical kinetics. Yekaterinburg: Izd. Ural un-ta. 2016. 132 p. (in Russian).
26. **Badaev F.Z.** Chemical kinetics. M.: Izd. Yurayt. 2019. 181 p. (in Russian).
27. **Makarova L.L.** Chemical kinetics and catalysis. Izhevsk: Izd. "Udmurt. Univ.". 2019. 144 p. (in Russian).
28. **Popenko E.M., Sergienko R.G.** Determination of thermal decomposition parameters of energy materials by differential thermal and thermo-gravimetric analysis. Biysk: Izd. Alt. gos. tekhn. un-ta. 2018. 37 p. (in Russian).
29. **Makarevich E.A., Papin A.V., Cherkasova T. G., Ignatova A.Yu., Nevedrov A.V.** Development of processes of preparation and refinement of solid carbon-containing residue of tire pyrolysis. *Vestn. Kuzbass Gos. Tekhn. Univ.* 2017. N 2(120). P. 153-161 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.07.2023

Принята к опубликованию 11.01.2024

Received 14.07.2023

Accepted 11.01.2024