

**RECEPTIIONAT**

Agenția 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 reziduului de piroliză a anvelopelor prin obținerea pigmentilor și suplimentelor**

Cifrul Proiectului **19.80012.50.05A**

Direcția Strategică **Materiale, tehnologii si 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.S.

**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 procedeelor de piroliză. Eliminarea deșeurilor de anvelope a provocat acumularea reziduului 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 întrebunțare. 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 elibera 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 reziduului 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 procedeelor tehnologice de

transformare a reziduului 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 pigmenti 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 însemnată de combustibil, care nefiind înláturnat, prezintă un pericol de incendiu sau explozie. La fel este necesar studiul procedeelor 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 OBȚINUTE 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 envelope 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 rafinăriilor 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 capacitatei calorice înalte ( $> 40 \text{ MJ / kg}$ ). Randamentul solid trebuie să corespundă conținutului de carbon fix și cenușa envelopei (aproximativ 35-40% din envelopă 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 suprafață, 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.

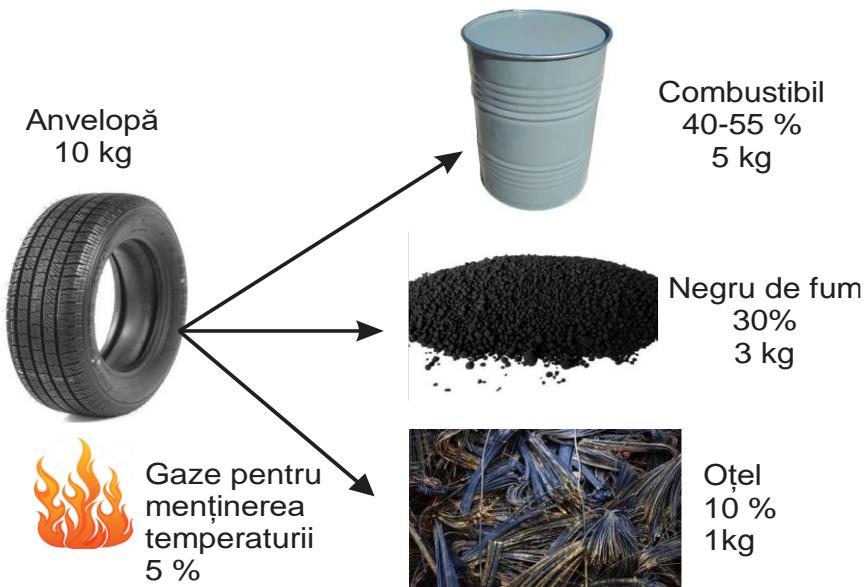


Figura 1. Produsele de piroliză a anvelopelor.

**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 nepiroplazit) de culoare neagră intensă, particulele sunt fin mărunțite și nu este miscibil cu apă. Morfologia negrului de fum este prezentată în figura 2 [1].

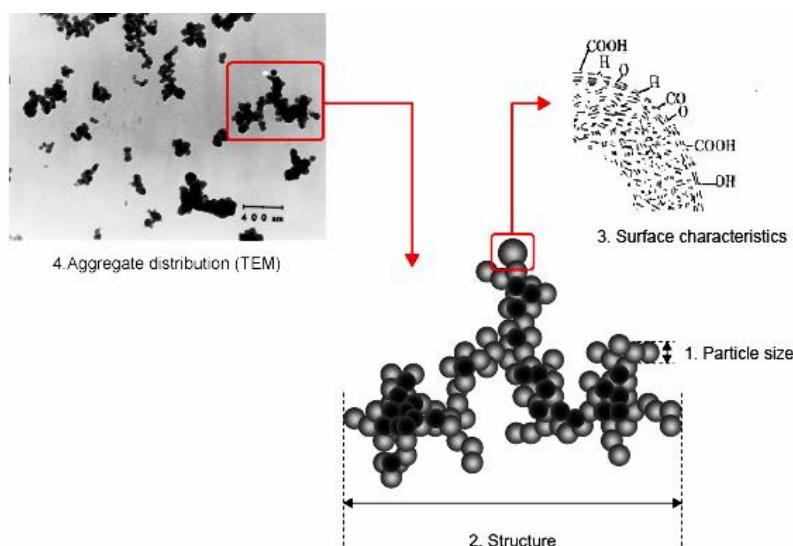


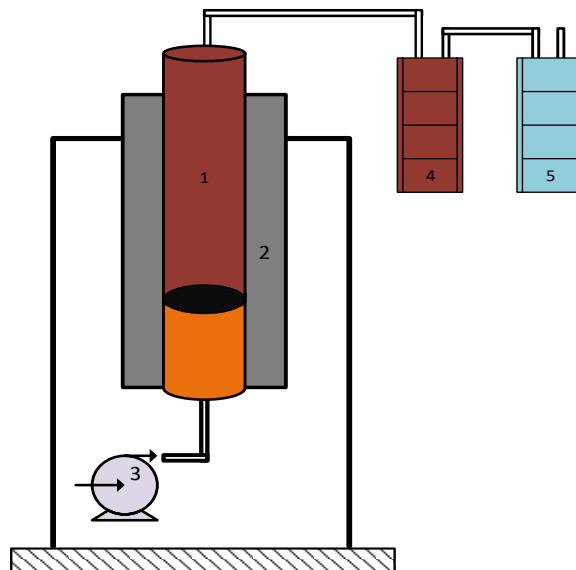
Figura 2. Morfologia negrului de fum [1]

**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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care în intervalul de temperaturi 20-1000 °C, la care s-au efectuat măsurările, 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<sup>-1</sup>, utilizând tehnici 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), sobă (2), pompă de aer sau generator de vaporii (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.



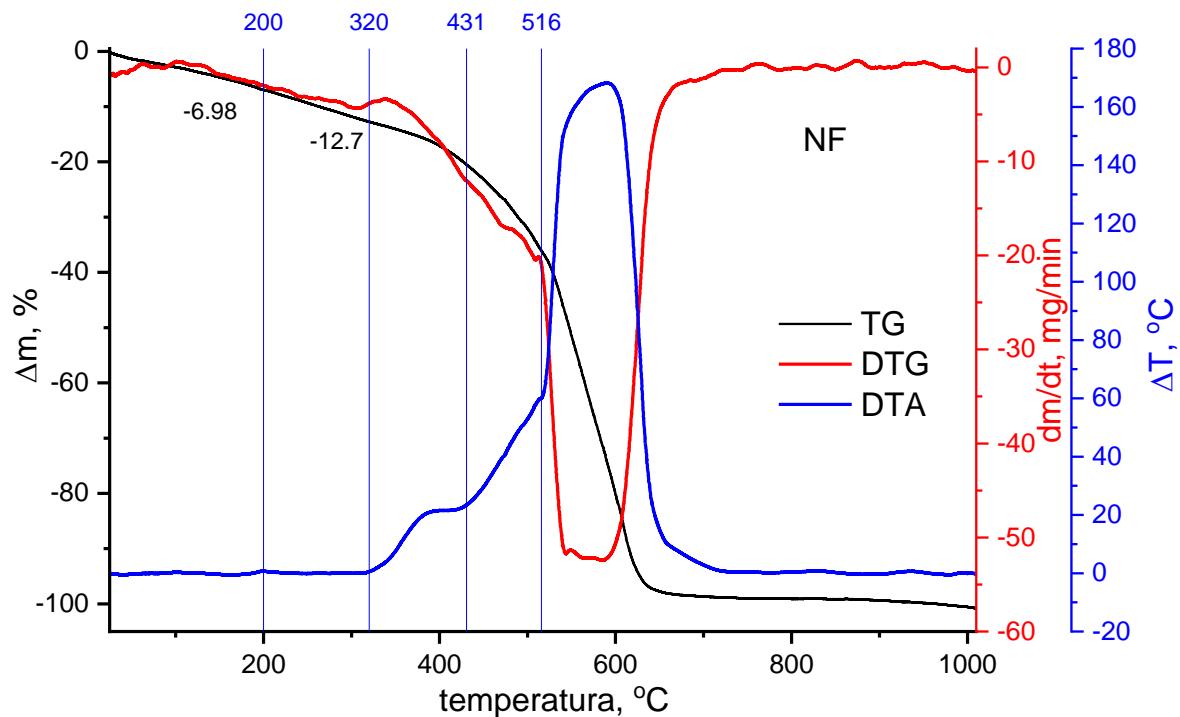
**Figura 3.** Schema instalației de oxidare a negrului de fum: 1- reactorul, 2- sobă, 3- pompa de aer, 4,5- vase de colectare a substanțelor volatile.

### **Etapa 1. Studiul fizico-chimic al reziduului 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 reziduului carbonic.

**Analiza termică a reziduului de piroliză a anvelopelor.** Reziduul de piroliză a anvelopelor (NF) prezintă o substanță omogenă de culoare neagră, fin dispersată, nemiscibilă în apă. Pentru a evalua stabilitatea termică a reziduului 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 reziduul 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 funginginea 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  $320$ - $430 \text{ }^\circ\text{C}$  pe curba DTA se observă un efect exoterm slab, iar pe curba DTG o creștere a masei, efect explicat prin oxidarea controlată a suprafeței funginginii. Încălzirea ulterioară duce la oxidarea NF, proces însorit de un efect puternic exoterm.



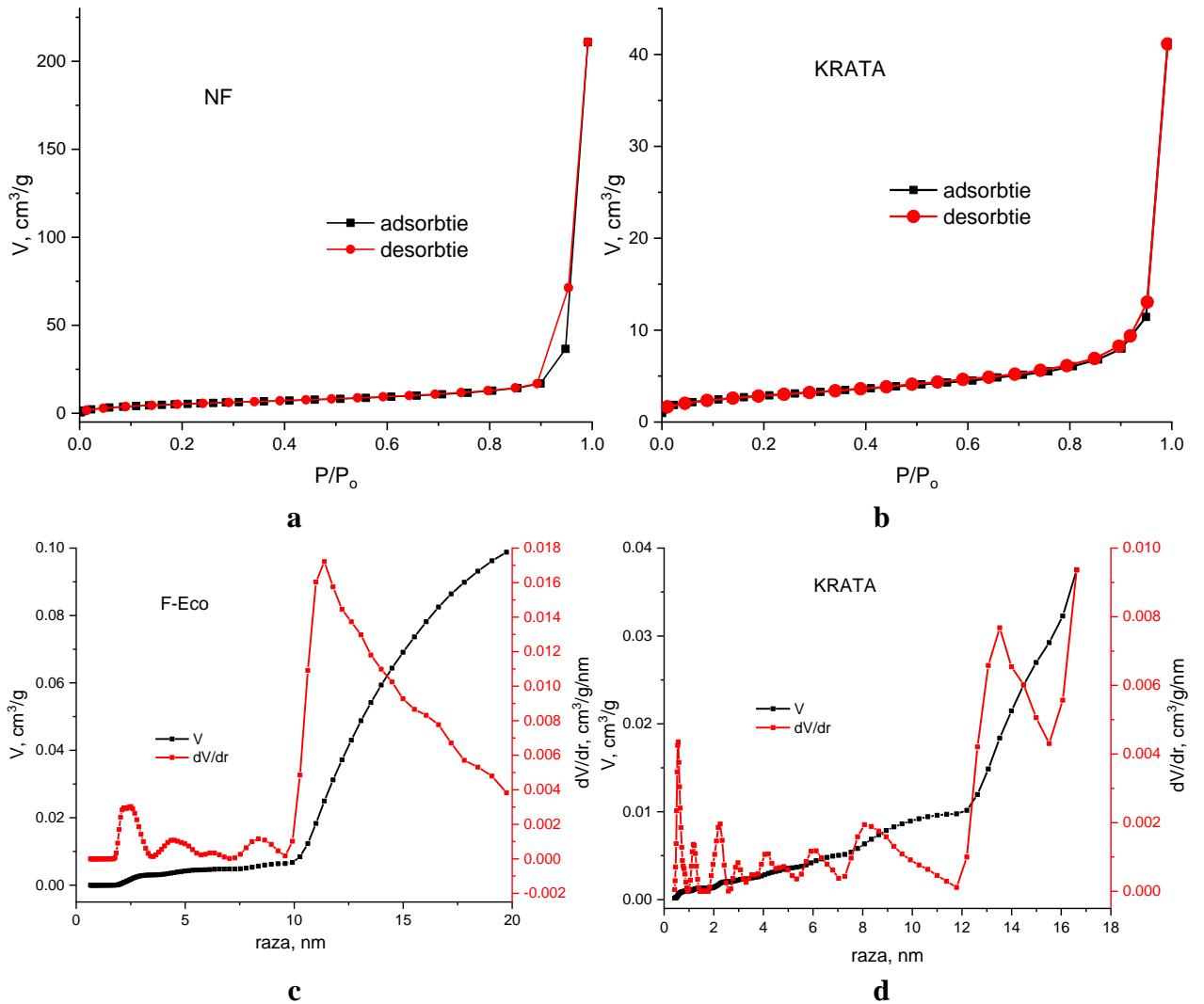
**Figura 4.** Curbele termoanalitice (TG-DTG-DTA) a reziduului de piroliză a anvelopelor măsurate în atmosferă dinamică de aer la viteza de încălzire  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

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 funginginii la  $200$ - $250 \text{ }^\circ\text{C}$  și evacuarea substanțelor volatile pentru prevenirea acumulării și exploziei. Oxidarea cu oxigenul din aer se recomandă de a fi efectuată la  $350$ - $400 \text{ }^\circ\text{C}$  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 reziduului 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 funginginea 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 funginginii: 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 fungingine, raza efectivă a porilor fiind de 11 nm. Pe lângă acești pori mai sunt prezentați și pori cu raze mai mici: 2, 4, 8 nm, formați din aglomerarea particulelor de dimensiuni mai mici. Cea mai mare parte a golorilor este formată de pori în intervalul 10-20 nm, figura 4c, aceasta ne indică la omogenitatea dimensiunilor particulelor de fungingine. Pentru a compara parametrii funginginii

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  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , 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.

## **Etapa 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 reziduului 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 reziduului de piroliză a anvelopelor. Evidențierea parametrilor optimi de hidrofilizare. Ca rezultat de bază se prevede obținerea pigmentului carbonic miscibil cu apă și elaborarea procedeului economic avantajos 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  $20\text{-}1100^\circ\text{C}$  cu diferiți agenți de oxidare (oxigen, vapori de apă,  $\text{CO}_2$ ).

Inițial au fost efectuate studiile conținutului de substanțe volatile în reziduul de piroliză. Pentru aceasta 200 g de NF s-a încălzit la  $500^\circ\text{C}$  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 reziduul de piroliză a anvelopelor ( $m=200 \text{ g}$ ).

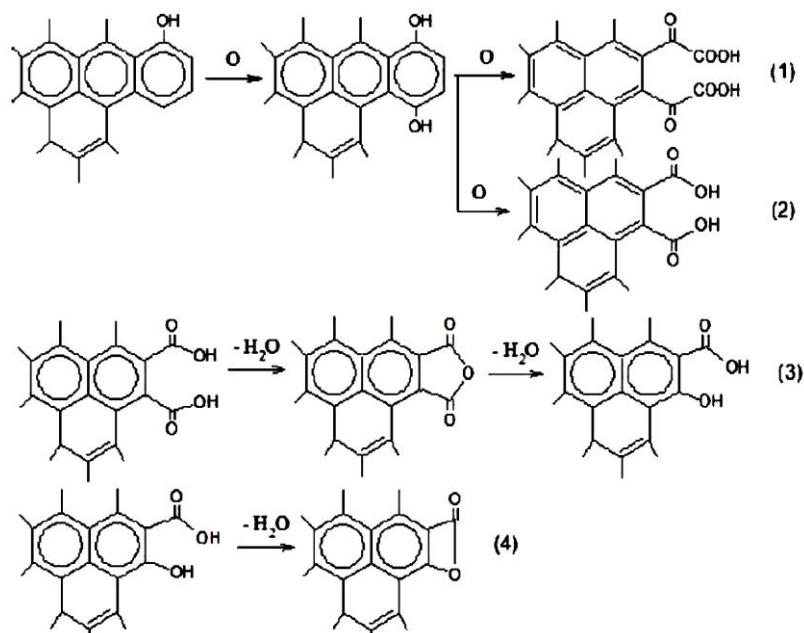
Proba	Temperatura, $^\circ\text{C}$	Timp, min	Randament, %	Observații
1	500	30	90,8	42,9% lichid condensabil inflamabil 16,6 %- apă 40,5 %- gaze
3	500	30	90,5	
2	500	40	88,5	

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 vaporii 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 și.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	Partial miscibil
NFO-5	400	30	100	72,9	Partial miscibil
NFO-6	450	30	100	64,6	Partial 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 aceleși 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	Partial 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: temperatură 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 vaporii 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 vaporii 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	Partial miscibil
NFH-3	500	30	75	37,4	Partial miscibil
NFH-4	550	30	75	45,2	Miscibil
NFH-5	550	15	40	47,8	Partial miscibil
NFH-6	600	30	75	48,6	Miscibil
NFH-7	650	15	40	42,5	Miscibil

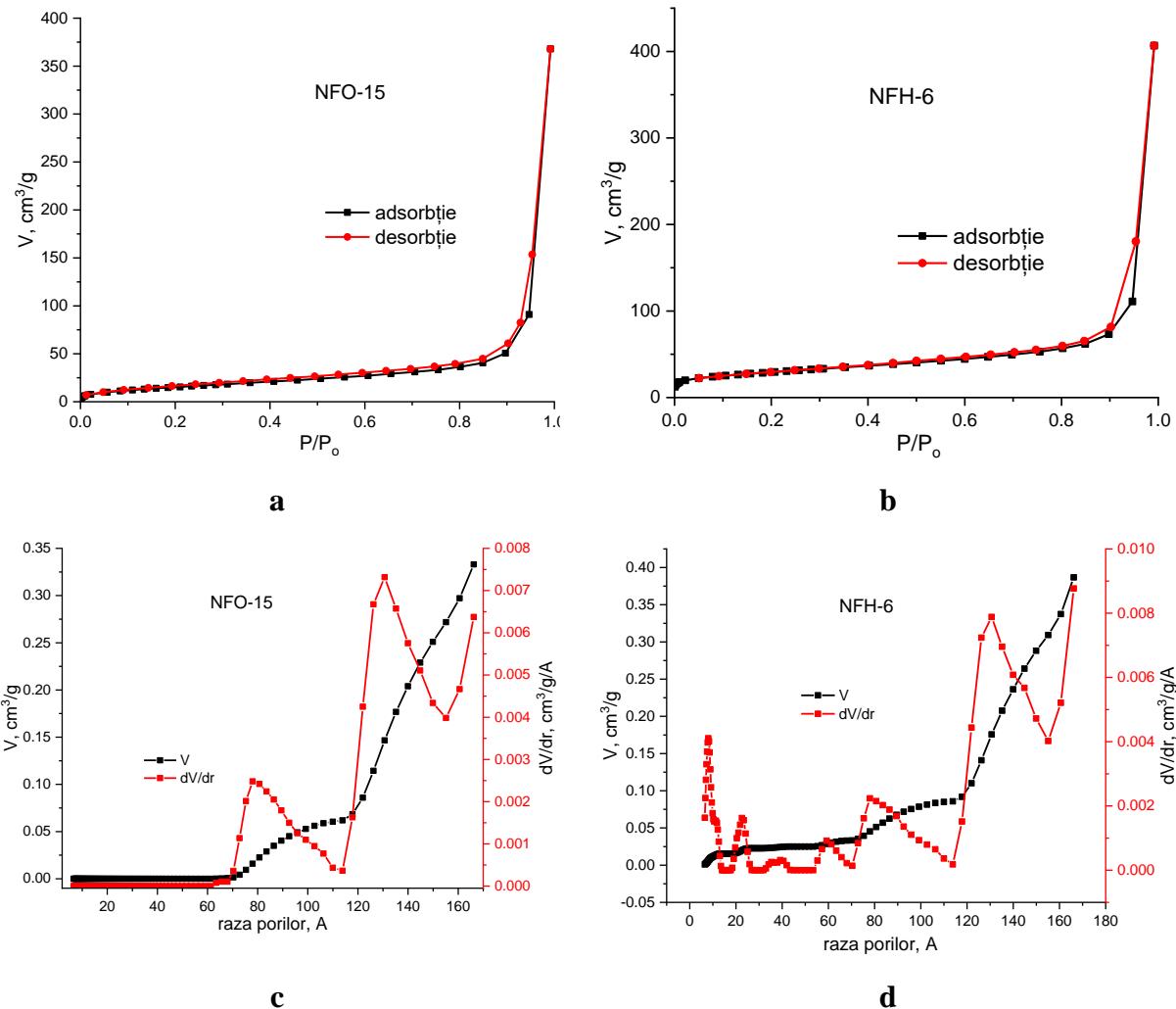
Condițiile optime de oxidare a NF cu vaporii de apă sunt: temperatură 600-650 °C, timpul de oxidare 15-30 minute, volumul de apă 40-75 ml.

#### **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 vaporii 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 mezoporilor cu raza 80 Å și a macroporilor cu raza 130 Å. Pe lângă aceasta, proba de NF oxidată cu vaporii 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 temperatură 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 m<sup>2</sup>/g, iar a celei oxidate cu vaporii de apă până la 103 m<sup>2</sup>/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  $500^{\circ}\text{C}$  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 oxitate cu aer (NFO-15) și apă (NFH-6).

**Tabelul 5.** Parametrii de structură a probelor de NF inițial și oxitate cu aer și vaporii de apă.

Proba	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_s$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	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.

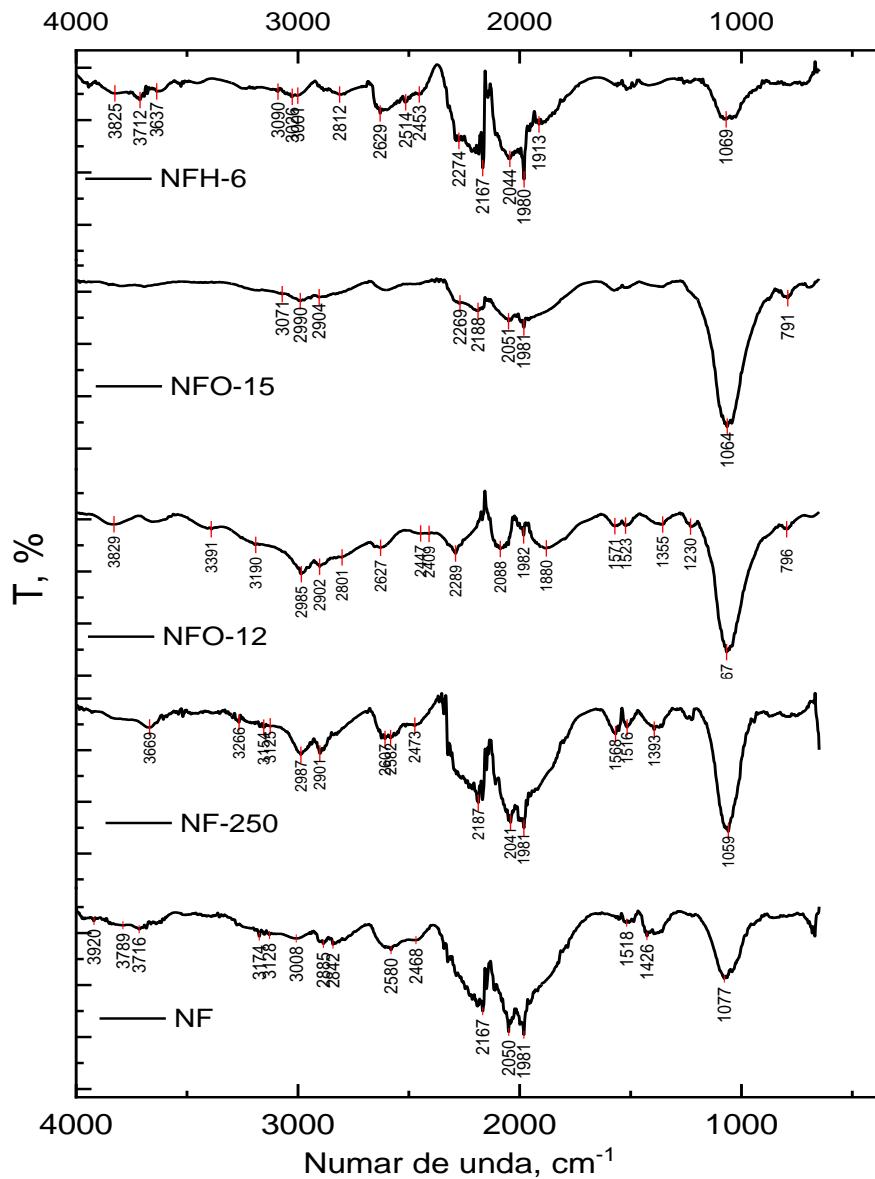
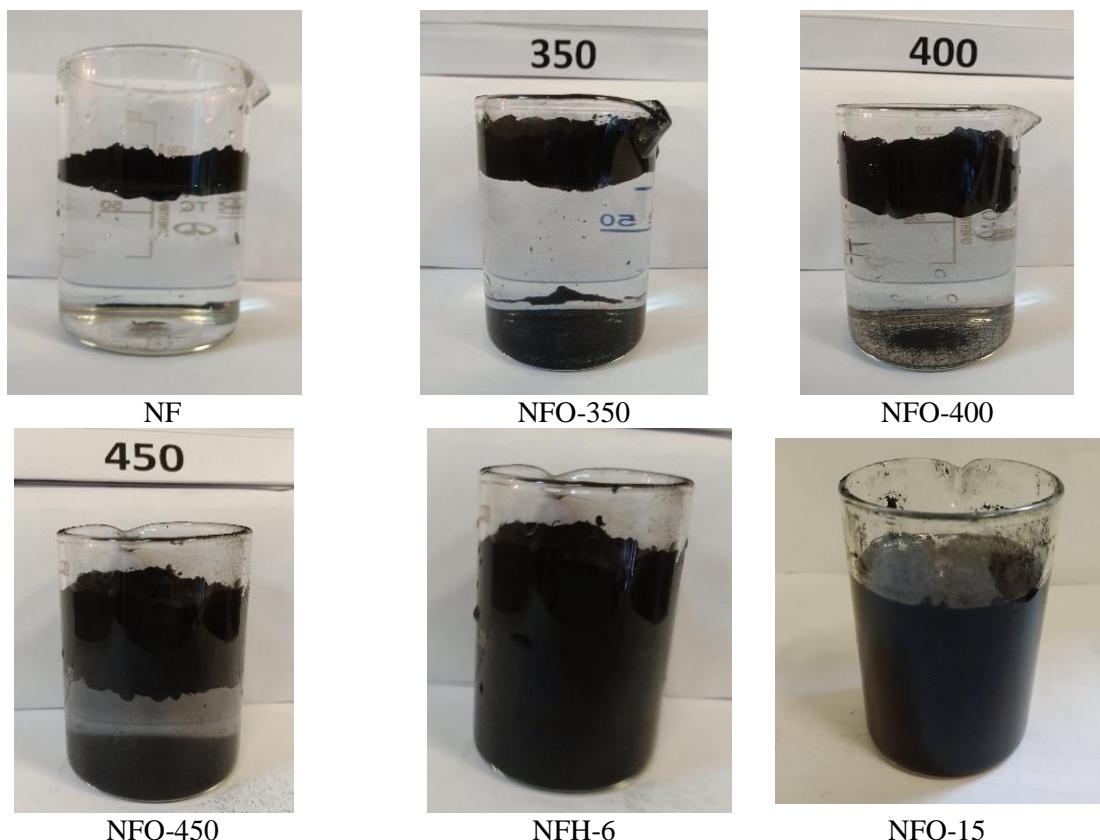


Figura 8. Spectrele IR a reziduului de piroliză (NF) și a probelor oxidate.

Maximul de adsorbție la  $1077\text{ cm}^{-1}$  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  $1426\text{ cm}^{-1}$  se observă un maxim care se atribuie deformării în plan a legăturii =C-H din sistemele alifatice, vibrația asimetrică de alungire a legăturii C-H din gruparea metilenică se confirmă prin prezența maximului la  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Maximurile la  $1981\text{ cm}^{-1}$  și  $2050\text{ cm}^{-1}$  indică prezența legăturilor duble conjugate dintre atomii de carbon alifatic. Prezența maximurilor la  $2842$  și  $2885\text{ cm}^{-1}$  se datorează vibrațiilor C-H din compuși alifatici. Totodată nu sunt prezente benzile

caracteristice vibrațiilor legăturilor C=C ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) 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  $1064\text{ cm}^{-1}$ , în raport cu alte benzi. Aceasta ne indică că oxidarea decurge cu un sir de condensări și cicлизări, în rezultatul cărora se formează derivați furanici. Proba oxidată cu vaporii 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

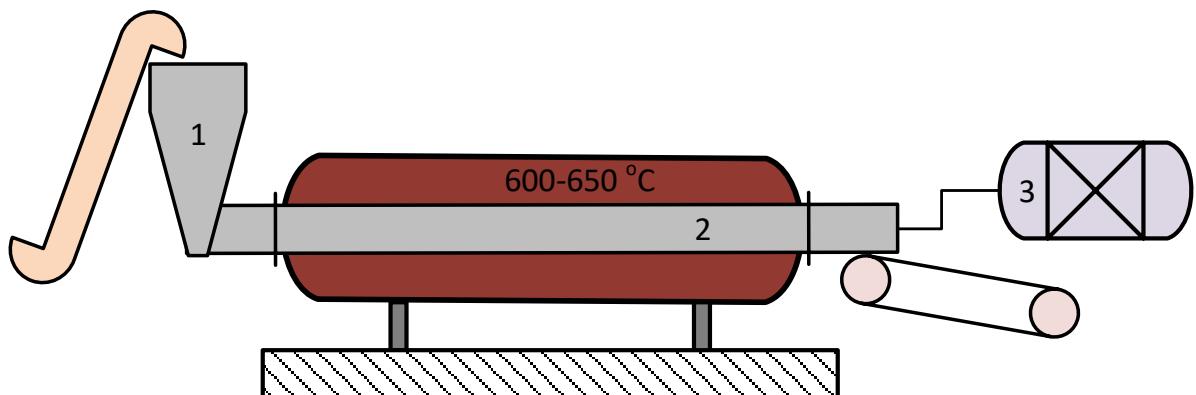
### **Elaborarea schemei tehnologice și condițiilor optime pentru fabricarea pigmentelor din reziduul de piroliză a anvelopelor.**

Studiile efectuate au permis identificarea condițiilor optime, din punct de vedere al randamentului și energie, pentru fabricarea la scară industrială a pigmentelor. Reiesind 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 vaporii de apă și (ii) oxidarea cu oxigenul din aer, cu eliminarea preventivă a substanțelor inflamabile volatile. Schemele proceedelor propuse

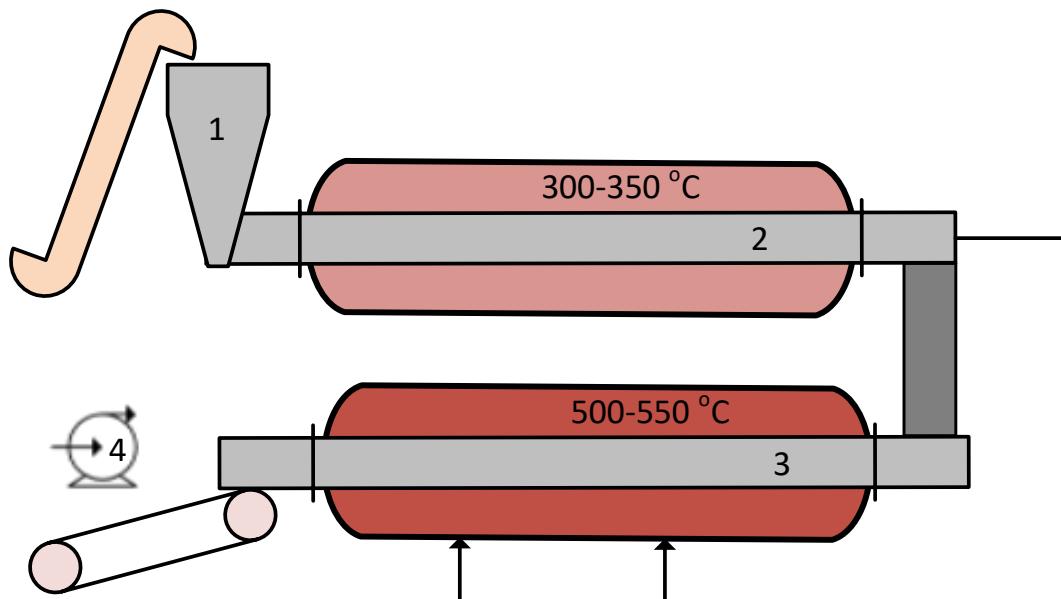
sunt prezentate în figura 10. Oxidarea cu vaporii de apă se produce în regim continuu: materia primă este încărcată (1) în reactorul orizontal rotativ (2), iar în contrasens sunt admisi vaporii de apă (3).

*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 vaporii de apă, viteza reacției este mai lentă.



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

Procedeul 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 vaporii 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 procedeelor propuse.

**Cele mai relevante realizări obținute în cadrul proiectului.** Cercetările în cadrul proiectului au permis identificarea condițiilor optime de hidrofilizare a reziduului 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 repararea 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 vaporii 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 reziduului 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 procedeelor 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 vaporii 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](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 Țîmbaliuc	1960	doctor	cerc.șt.coord.	
3	Irina Gînsari	1991		cerc.șt.	
4	Vitius 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	Vitius 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	Vitius 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/internationale

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)