

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033674**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.14

(21) Номер заявки
201790083

(22) Дата подачи заявки
2015.07.15

(51) Int. Cl. **C12N 1/20** (2006.01)
C08J 11/10 (2006.01)
C12R 1/01 (2006.01)

**(54) СПОСОБ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ДЕВУЛКАНИЗАЦИИ ЧАСТИЦ РЕЗИНЫ,
ВУЛКАНИЗИРОВАННОЙ СЕРОЙ**

(31) 1080/14
(32) 2014.07.16

(33) CH
(43) 2017.06.30

(86) PCT/EP2015/066208
(87) WO 2016/008950 2016.01.21

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ТАЙЕР РЕСАЙКЛИНГ СОЛЮШНС
СА (CH)**

(72) Изобретатель:
**Штедлер Давид, Спинетти Тибо, Лоу
Кристиан (CH)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) ROMINE R.A. ET AL.: "Rubbercycle: a bioprocess for surface modification of waste tyre rubber", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 59, no. 1-3, 3 January 1998 (1998-01-03), pages 353-358, XP027153179, ISSN: 0141-3910 [retrieved on 1998-01-03] cited in the application the whole document

YUANHU LI ET AL.: "Microbial desulfurization of ground tire rubber by", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 96, no. 9, 22 June 2011 (2011-06-22), pages 1662-1668, XP028249913, ISSN: 0141-3910, DOI: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2011.06.011 [retrieved on 2011-06-28] cited in the application the whole document
US-A-5115983

(57) В изобретении представлен способ бактериальной девулканизации частиц резины, вулканизированной серой, включающий распыление на резиносодержащие изделия воды под давлением и сушку полученных частиц резины, получение аэробных хемолитотрофных бактерий *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiophilus* или их смеси в водной среде для роста бактерий, содержащей неорганические соли и источник энергии, выбранный из Na_2SO_3 , FeSO_4 , FeCl_3 и $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ или их смеси; внесение полученных частиц резины в среду для девулканизации, дополненную указанной средой для роста бактерий с бактериями; выдерживание частиц резины в указанной среде для проведения девулканизации в течение от 24 ч до 15 дней и сбор и сушку полученных частиц девулканизированной резины.

B1

033674

033674 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к новому штамму *Acidithiobacillus ferrooxidans*, а также к способу бактериальной девулканизации частиц вулканизированной серой резины и к частицам девулканизированной резины, получаемым при помощи указанного способа.

Уровень техники

Известны способы микробиологической и ферментативной активации порошкообразной резины и резиновой крошки.

В публикации EP 1620498 раскрыт способ активации и/или девулканизации поверхности частиц вулканизированной серой резины. Для того чтобы разорвать серные мостики и уменьшить содержание серы, указанные частицы резины обрабатывают биотехнологическим способом в среде с мезофильными анаэробными, и/или мезофильными необязательно анаэробными, и/или мезофильными микроаэрофильными бактериями, и/или с одной или более ферментных систем таких бактерий.

В публикации EP 0493732 описан способ переработки отработанной резины, в котором из измельченной отработанной резины после девулканизации биотехнологическим способом производят регенерированную резину путем удерживания указанной измельченной отработанной резины в бактериальной суспензии хемолитотрофных микроорганизмов с подводом воздуха до тех пор, пока сера в качестве элементарной серы и/или серной кислоты не выделится из указанной оставшейся заново пластифицированной регенерированной резины. При данной биотехнологической переработке регенерированную резину и серу получают упрощенным образом, при котором продукты можно повторно использовать.

В публикации DE 19728036 A раскрыт способ активации и модификации поверхности поперечно сшитых серой частиц резины путем биотехнологической обработки в суспензии частиц резины, воды и биологически активного материала для разрыва полисульфидных серных мостиков и окисления серы, при помощи которого указанная обработка ограничивается поверхностью частицы, и в течение определенного периода времени формируются реакционноспособные группы в виде гидроксильных групп, эпоксигрупп и карбоксильных групп; указанную биотехнологическую обработку заканчивают, когда концентрация реакционноспособных функциональных групп достигает максимума.

В публикации US 5597851 раскрыт способ, который, с одной стороны, состоит в том, что применяют в основном термофильный необязательно хемолитотрофный *Sulfolobus acidocaldarius* в качестве окисляющего серу микроорганизма, и, с другой стороны, в том, что обработку частиц резины осуществляют только при помощи ферментной системой данного микроорганизма. Сами по себе указанные частицы резины не находятся в непосредственном контакте с микроорганизмами.

Другой способ раскрыт в публикации DE 19728036, в которой путем биотехнологической обработки частиц вулканизированной резины при помощи окисления с определенным временем реакции/продолжительностью на поверхности частицы образуются специфичные реакционноспособные функциональные группы в виде гидроксильных групп, эпоксигрупп и карбоксильных групп. В результате получают возможность вулканизировать активированную порошкообразную резину и резиновую крошку с различными пластмассами, битумами и другими полимерами. Для микробиологического окисления также применяют бактерии рода *Thiobacillus*.

Romine A. Romine и др. в публикации "Rubbercycle: a bioprocess for surface modification of waste tyre rubber" *Polymer degradation and stability* 59 (1998) 353-358 раскрывает скрининг четырех микроорганизмов для девулканизации измельченной шинной резины (GTR). Указанные исследуемые микроорганизмы представляют собой *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Rhodococcus rhodochrous*, *Sulfolobus acidocaldarius* и неидентифицированные бактерии ATCC № 39327. Оценку девулканизации проводили путем определения концентрации сульфата в растворе при помощи ионной хроматографии и при помощи методов анализа материала (ИК-спектроскопия на основе преобразования Фурье (FTIR) с оптической плотностью при 1032 см⁻¹ и XANES). Авторы обнаружили окисленные формы серы на поверхности GTR после 2-3 дней обработки, и они же определили, что процесс биодевулканизации завершается через 7 дней. В конечном итоге авторы приходят к выводу, что "Культура *Thiobacillus* не была столь же эффективна, как *S. acidocaldarius*". В целом же указанные авторы применяли только одну среду, которая является стандартной питательной средой, также применяемой для девулканизации. Кроме того, Romine и др. не рассматривали процедуру тщательного отбора видов бактерий для применения, важность стадии роста бактерий перед обработкой для проведения девулканизации и адаптированную питательную среду, содержащую источники серы наподобие тиосульфата или тетрагидрата натрия или железа. Это приводит к процессу девулканизации, обеспечивающему низкую производительность, который занимает несколько дней и который не может быть применен на промышленном уровне.

Yuanhu Li и др. в публикации "Microbial desulfurization of ground tire rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*" *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, № 9, p. 1662-1668 (2011) представляет подход для девулканизации измельченной шинной резины (GTR) с применением *T. ferrooxidans*. В частности для подтверждения девулканизации применяются методы анализа материала (FTIR и РФЭС). Тем не менее, при таком подходе существуют основные недостатки вследствие высокой химической токсичности, изначально присутствующей в GTR, что приводит к уменьшению биомассы в культурах бактерий после добавления резины. Следовательно, можно обработать только ограниченное количество GTR, и девулкани-

зация происходит только после 30 дней обработки. Таким образом, существует потребность в масштабировании процесса девулканизации GTR или частиц вулканизированной серой резины с тем, чтобы улучшить процесс на промышленном уровне. Кроме того, также может представлять интерес задержка процесса вулканизации.

Краткое описание изобретения

Одной из задач настоящего изобретения является получение штамма *Acidithiobacillus ferrooxidans*, депонированного под депозитным номером DSM 32046.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение способа аэробной бактериальной девулканизации частиц вулканизированной серой резины, имеющих размер от 10 до 2000 мкм, и при этом указанные частицы вулканизированной серой резины получают путем распыления резиносодержащих изделий с водой под давлением и сушки указанных полученных частиц вулканизированной серой резины до исходного содержания влаги от 0,01 до 20 мас.%, включающего:

а) получение аэробных хемолитотрофных бактерий, выбранных из группы, состоящей из видов *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiophilus* или их смеси, в среде для роста бактерий, содержащей водный раствор, содержащий неорганические соли и источник энергии для стимулирования бактериальной девулканизации, выбранный из группы, содержащей Na_2SO_4 , FeSO_4 , FeCl_3 и $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ или их смеси;

б) внесение указанных частиц вулканизированной серой резины в среду для обработки для проведения девулканизации, дополненную указанной средой для роста бактерий, содержащей указанные аэробные хемолитотрофные бактерии, при этом указанная для обработки среда для проведения девулканизации обеднена по любому источнику энергии для стимулирования бактериальной девулканизации;

с) выдерживание указанных частиц вулканизированной серой резины в указанной среде для обработки для проведения девулканизации в течение периода времени, составляющего от 24 ч до 15 дней и

д) сбор и сушку полученных частиц девулканизированной резины.

Еще одной задачей настоящего изобретения является обеспечение частиц девулканизированной резины, получаемых при помощи способа согласно настоящему изобретению и характеризующихся тем, что полученные частицы девулканизированной резины химически модифицированы и содержат сульфоксиды и/или триоксиды серы, и/или метилассистированные сопряженные двойные связи, и/или гидроксильные группы, и/или карбоксильные группы, и/или эпоксигруппы на поверхности указанных частиц девулканизированной резины.

Другие задачи и преимущества настоящего изобретения станут очевидными для специалистов в данной области техники при рассмотрении последующего подробного описания, которое выполнено со ссылкой на следующие иллюстративные чертежи и сопутствующую формулу изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлены изображения частиц резины под сканирующим электронным микроскопом (SEM), полученных путем распыления автомобильных шин с водой под высоким давлением. Слева: 150-кратное увеличение; справа: 500-кратное увеличение;

на фиг. 2 проиллюстрированы результаты FTIR-анализа порошка резины шин, обработанного штаммом *A. ferrooxidans* DSM 32046. Пик при 3300 см^{-1} : гидроксильные группы. NT: необработанный; 48h: обработка в течение 48 ч, 6d: обработка в течение 6 дней;

на фиг. 3 представлены результаты анализа с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) НК, обработанного в течение 48 ч штаммом *A. ferrooxidans* DSM 32046. Необработанные и обработанные значения данных сравнивали при помощи критерия Стьюдента. *** - $p < 0,001$;

на фиг. 4 проиллюстрированы результаты FTIR-анализа порошка резины шин, обработанного штаммом *A. ferrooxidans* DSM 32046. Пик при 1536 см^{-1} : метилассистированные сопряженные двойные связи;

на фиг. 5 представлены результаты анализа на содержание серы в частицах резины при помощи ионной хроматографии продуктов сгорания. NT: необработанный (100%), TT: обработанный *A. thiooxidans*, TF: обработанный *A. ferrooxidans*;

на фиг. 6 - количественное определение серы в поверхности при помощи SEM/EDX-анализа EPDM, обработанного штаммом *A. ferrooxidans* DSM 32046.

Подробное описание изобретения

Хотя способы и материалы, подобные или эквивалентные тем, что описаны в настоящем описании, могут быть применены на практике или при исследовании настоящего изобретения, подходящие способы и материалы описаны ниже. Все публикации, патентные заявки, патенты и другие ссылки, упомянутые в настоящем описании, полностью включены посредством ссылки. Публикации и заявки, обсуждаемые в настоящем описании, предназначены исключительно для их раскрытия до даты подачи настоящей заявки. В настоящем описании ничто не должно быть истолковано как признание того, что настоящее изобретение не вправе датировать задним числом такую публикацию в силу предшествующего изобретения. Кроме того, указанные материалы, способы и примеры являются исключительно иллюстративными и не предназначены для ограничения настоящего изобретения.

В случае разночтений настоящее описание, включая определения, будет иметь решающее значение. Если не указано иное, то все технические и научные термины, применяемые в настоящем описании, имеют то же значение, которое обычно понимается специалистом в данной области техники, к которой принадлежит объект изобретения настоящего описания. В контексте настоящего описания следующие определения приводятся с целью облегчения понимания настоящего изобретения.

Каучук является основным сырьем, применяемым в производстве шин, и используется как натуральный, так и синтетический каучук. Натуральный каучук встречается в виде жидкости молочного цвета в коре каучукового дерева *Hevea Brasiliensis*. Для получения сырого каучука, применяемого в производстве шин, указанный жидкий латекс смешивают с кислотами, которые вызывают затверждение каучука. При помощи прессов выдавливают лишнюю воду и из каучука формируют листы, далее указанные листы сушат в высоких коптильных камерах, прессуют в огромные кипы и отгружают на заводы по производству шин по всему миру. Синтетический каучук получают из полимеров, обнаруживаемых в сырой нефти.

Другим основным ингредиентом в шинной резине является сажа. Сажа представляет собой мелкодисперсный мягкий порошок, образуемый тогда, когда сырая нефть или природный газ сгорает в ограниченном количестве кислорода, что вызывает неполное сгорание и образование большого количества высокодисперсной сажи.

В шинах также используют серу и другие химические вещества. Специфические химические вещества при смешивании с каучуком и последующим нагревом обеспечивают для шин специфические характеристики, такие как высокий коэффициент трения (но небольшой пробег) для гоночной шины или большой пробег (но более низкий коэффициент трения) для шины легкового автомобиля. Некоторые химические вещества сохраняют резину гибкой во время процесса ее формирования в шину, в то время как другие химические вещества защищают резину от ультрафиолетового излучения при солнечном свете.

В общей сложности в состав шин входит более 200 видов сырья. Указанный богатый ассортимент исследователи используют с целью объединения компонентов для шин, каждый из которых играет определенную роль в зависимости от типа производимой шины. Резиновые соединения состоят из эластомеров, упрочняющих наполнителей, пластификаторов и других химических элементов.

Термин "содержать", в целом, используется в смысле "включать в себя", иными словами, в смысле разрешения на присутствие одного или нескольких признаков или компонентов.

Используемые в описании и формуле изобретения определенные и неопределенные формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если из контекста явно не следует иное.

ATR-FTIR представляет собой аббревиатуру для инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье в сочетании с модулем нарушенного полного внутреннего отражения.

Хемолитотрофные бактерии представляют собой бактерии, способные к получению энергии в результате окисления неорганических соединений железа, азота, серы или водорода.

Аэробная бактерия представляет собой организм, который может выживать и расти в насыщенной кислородом среде.

Девулканизация представляет собой модификацию химической структуры поверхности частиц резины бактериями, которые вызывают снижение содержания серы на резиновой матрице и присоединение химических групп, таких как гидроксильных групп. Девулканизация происходит тогда, когда частицы резины добавляют в среду для проведения девулканизации, дополненную бактериями.

Частицы девулканизированной резины представляют собой частицы резины, которые были подвергнуты девулканизации.

Диенофил представляет собой олефиновый или ацетиленовый компонент, который взаимодействует с диеном в реакции Дильса-Альдера.

EPDM представляет собой этиленпропилендиеновый мономер резины.

НК представляет собой аббревиатуру натурального каучука. Молочный белый латекс, содержащий глобулы каучука, получают при помощи надреза коры каучуковых деревьев, выращивание которых требует наличия особых климатических условий и осадков. Плантации каучуковых деревьев, главным образом, расположены в Юго-Восточной Азии (включая Таиланд, крупнейшего в мире производителя, и Индонезию), Латинской Америке и Африке. В составах соединений натуральный каучук снижает внутреннее выделение тепла в шинах, одновременно обеспечивая высокую механическую прочность. Он используется во многих частях шины, в основном его применяют для протекторов шин грузовых и землеройных машин.

БСК представляет собой аббревиатуру бутадиенстирольного каучука. 60% каучука, применяемого в производстве шин, представляют собой синтетический каучук, произведенный из полученных из нефти углеводородов, хотя натуральный каучук по-прежнему необходим для оставшихся 40%. Синтетические эластомеры деформируются под напряжением и возвращаются к своей первоначальной форме, когда снимают напряжение (гистерезис). Данное свойство является чрезвычайно ценным для производства шин с высоким сцеплением с дорогой. Синтетический каучук также обеспечивает и другие специфические свойства, особенно в таких областях, как долговечность и сопротивление качению. Главным образом это используется в шинах для легковых автомобилей и мотоциклов, поскольку обеспечиваются хорошие

характеристики сцепления с дорогой.

SEM/EDX представляет собой аббревиатуру сканирующего электронного микроскопа в сочетании с системой для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа.

Настоящее изобретение относится к штамму *Acidithiobacillus ferrooxidans*, депонированному под депозитным номером DSM 32046.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение способа аэробной бактериальной девулканизации частиц вулканизированной серой резины, имеющих размер от 10 до 2000 мкм, и при этом указанные частицы вулканизированной серой резины получают путем распыления резиносодержащих изделий с водой под давлением и сушки указанных полученных частиц вулканизированной серой резины до исходного содержания влаги от 0,01 до 20 мас.%, при этом данный способ включает:

a) получение аэробных хемолитотрофных бактерий, выбранных из группы, состоящей из видов *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus thiophilus* или их смеси, в среде для роста бактерий, содержащей водный раствор, содержащий неорганические соли и источник энергии для стимулирования бактериальной девулканизации, выбранный из группы, содержащей Na_2SO_4 , FeSO_4 , FeCl_3 и $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ или их смеси;

b) внесение указанных частиц вулканизированной серой резины в среду для обработки для проведения девулканизации, дополненную указанной средой для роста бактерий, содержащей указанные аэробные хемолитотрофные бактерии, при этом указанная для обработки среда для проведения девулканизации обеднена по любому источнику энергии для стимулирования бактериальной девулканизации;

c) выдерживание указанных частиц вулканизированной серой резины в указанной среде для обработки для проведения девулканизации в течение периода времени, составляющего от 24 ч до 15 дней и

d) сбор и сушку полученных частиц девулканизированной резины.

Одно важное отличие между подходом, описанным у Yuanhu Li и др., и настоящим изобретением заключается в выборе методов пульверизации/измельчения для получения GTR. В то время как самый популярный подход к переработке шин заключается в механическом перемалывании, заявители выбрали технологию, в которой используется вода под высоким давлением, чтобы полностью разрушить отработанные шины. Технологии водоструйного измельчения под высоким давлением или сверхвысоким давлением можно рассматривать как новое направление для мелкодисперсного измельчения эластомеров, таких как резина, и аналогичных эластичных материалов. Вместо общепринятого шинкования и механического перемалывания шин в данной технологии используют только струю воды под высоким давлением (например, описанную в публикации US 5115983 A; D&R Recycling, Inc.) для экстракции и одновременного измельчения частей резины (эластичных) с целью получения мелкодисперсного порошка резины.

В частности, основу метода пульверизации согласно настоящему изобретению составляет вода или водная струя под высоким давлением в сочетании с оптимизированной культуральной средой, позволяющей снизить содержание токсичных химических веществ, присутствующих в GTR. Предпочтительно то, что заявители имеют возможность работать с повышенной концентрацией GRT (предпочтительно 20% вместо 5%, как представлено у Li и др.) и без наблюдения каких-либо уменьшений в биомассе после внесения резины в культуры бактерий. Кроме того, настоящее изобретение основано на определенном выборе видов бактерий и питательной среды с применением комбинации между железом и содержащими серные связи соединениями, такими как тиосульфат и тетраионат, увеличивающих способность бактерий использовать дисульфидные связи в GTR в качестве источника энергии. Неожиданно то, что указанный процесс девулканизации согласно настоящему изобретению происходит уже через 48 ч обработки вместо 30 дней, как описано у Li и др.

Указанные резиносодержащие изделия предпочтительно выбраны из шин или сегментов шин, протекторов шин, обувных стелек, конвейерных лент. Резиносодержащие изделия также включают, но не ограничиваются ими, пневматические шины, резиновые сапоги, резиновую одежду, гидрокостюмы мокрого типа, гидрокостюмы сухого типа, бамперы, дорожные ограждения, морские ограждения, резиновые амортизаторы, накладки для гусеничных танков, резину гусеничных лент, противовибрационные накладки для машин, защитные вкладыши на дрезинах, звукоизоляционные накладки, напольные плитки, железнодорожные демпферы, накладки прицепов для перевозки лодок, щетки стеклоочистителя для ветровых стекол, экструдированные профили, литевые стержни, брызговики.

Пневматические шины используются на многих типах транспортных средств, включая легковые автомобили, велосипеды, мотоциклы, грузовики, тяжелую технику и самолеты. Шины из твердой резины (или другого полимера) используются в несвязанных с автомобилями областях применений, таких как некоторые ролики, тележки, газонокосилки и тачки. Шины большой грузоподъемности также относятся к шинам для грузовых автомобилей/автобусов.

Частицы вулканизированной серой резины, которая должна быть подвергнута девулканизации, преимущественно получают путем распыления резиносодержащих изделий, таких как шины или сегменты шин, с водой под высоким давлением и сушки полученных частиц.

Согласно одному варианту реализации настоящего изобретения объем среды для роста бактерий, содержащей указанные аэробные хемолитотрофные бактерии, которую добавляют к среде для обработки

для проведения девулканизации, составляет от 10 до 80%.

В предпочтительном варианте реализации частицы вулканизированной серой резины согласно стадии b) вносят в концентрации от 1 до 35 мас. %.

В соответствии со способом согласно настоящему изобретению указанные аэробных хемолитотрофные бактерии согласно стадии a) используют в качестве чистого штамма или в сообществе.

Предпочтительно осуществляют перемешивание среды для роста бактерий согласно стадии a) и среды для обработки для проведения девулканизации согласно стадии b). Предпочтительно перемешивание включает смешивание с перемешиванием при помощи вертикальной или горизонтальной спирали в диапазоне от 10 до 300 об/мин, и/или орбитальное взбалтывание в диапазоне от 10 до 500 об/мин, и/или вдвухание воздуха в диапазоне от 0,01 до 20 л/мин.

Указанная среда для культивирования и роста бактерий содержит Na_2SO_3 , FeSO_4 , FeCl_3 и $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ или их смеси:

- a) Na_2SO_3 и/или FeSO_4 в концентрации, составляющей от 0,05 до 4,0 г/л, и/или
- b. FeCl_3 и/или $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ в концентрации, составляющей от 0,05 до 10,0 г/л.

В другом предпочтительном варианте реализации указанная среда для обработки для проведения девулканизации согласно стадии b) дополнительно содержит диенофилы и органические кислоты. Предпочтительно указанные органические кислоты выбраны из группы, состоящей из малеиновой кислоты, пировиноградной кислоты, бензойной кислоты, салициловой кислоты и/или их смесей. Как правило диенофилы выбраны из группы, состоящей из малеинового ангидрида, 2-оксопропаналя или их смесей. В частности, указанная среда для культивирования и роста бактерий может содержать салициловую кислоту в концентрации, составляющей от 0, предпочтительно от 0,01 до 0,5 г/л, и/или бензойную кислоту в концентрации, составляющей от 0, предпочтительно от 0,01 до 0,5 г/л, и/или пировиноградную кислоту в концентрации, составляющей от 0, предпочтительно от 0,01 до 0,5 г/л, и/или малеиновую кислоту в концентрации, составляющей от 0, предпочтительно от 0,01 до 0,5 г/л.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения указанная среда для роста бактерий также содержит по меньшей мере один необязательный дополнительный компонент, выбранный из MnSO_4 , лейцина, тимола, салициловой кислоты или их смесей.

Значение pH указанной среды для роста бактерий в пределах от 1,0 до 7,0, предпочтительно от 1,5 до 6,5 можно регулировать, применяя от 1 до 10 М HCl, от 60 до 98% H_2SO_4 , от 1 до 10 М NaOH и от 1 до 2 М K_2CO_3 .

Потребление источника энергии для роста бактерий отслеживают путем оценки концентрации Fe^{2+} и/или Fe^{3+} , измеряя значение оптической плотности в среде при 220-250 нм (Fe^{2+}) и/или при 280-340 нм (Fe^{3+}), и/или при помощи анализа с применением масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) и/или атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS), при этом использование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определяют путем обесцвечивания метиленового синего и/или ионной хроматографии, и при этом степень окисления серы определяют путем измерения потребления кислорода при помощи респирометра.

В предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения аэробная хемолитотрофная бактерия согласно стадии a) представляет собой штамм *Acidithiobacillus ferrooxidans*, депонированный под депозитным номером DSM 32046, который используют в качестве чистого штамма или в сообществе.

Необходимость культивирования бактерий отдельно в качестве запаса живых микроорганизмов для девулканизации имеет основополагающее значение для процесса эффективного промышленного производства.

Наличие загрязнений в порошке резины является препятствием для эффективной девулканизации, так как источник загрязнений (грибы или другие бактерии) может препятствовать росту выбранных бактерий, может разлагать частицы резины и может препятствовать химическим и ферментативным реакциям, участвующим в девулканизации.

Частицы резины необязательно стерилизуют перед и/или после девулканизации для предотвращения загрязнений бактериями и другими микроорганизмами при помощи γ -стерилизации, или стерилизации паром, или химической стерилизации на основе этиленоксида, или диоксида азота, или озона.

Настоящее изобретение будет более понятно из следующего описания предпочтительного варианта реализации, который приводится только в качестве примера.

В предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения предложен способ бактериальной девулканизации вулканизированной серой частиц резины, имеющих размер от 10 до 2000 мкм, предпочтительно от 10 до 900 мкм и более предпочтительно размер от 150 до 600 мкм, и исходным содержанием влаги от 0,01 до 20 мас. %, предпочтительно от 0,01 до 5 мас. % и более предпочтительно от 0,1 до 4 мас. %. Частицы вулканизированной серой резины, которые будут подвергаться обработке, можно получить из различных источников. Например, указанные частицы вулканизированной серой резины можно получить путем распыления шин или сегментов шин с водой под высоким давлением и сушки полученных частиц. В этом случае частицы вулканизированной серой резины, которые будут подвергаться девулканизации, могут подвергаться предварительной обработке сушкой для достижения указанного первоначального содержания влаги. В менее предпочтительном варианте частицы вулканизированной серой резины можно получить в процессе измельчения, который не требует обработки сушкой.

В указанном предпочтительном варианте реализации частицы резины до проведения девулканизации стерилизуют при помощи γ -стерилизации или стерилизации паром, чтобы предотвратить загрязнение бактериями и другими микроорганизмами.

В указанном предпочтительном варианте реализации бактерии выбраны из аэробных хемолитотрофных организмов. В первом варианте реализации *Acidithiobacillus thiooxidans* представляют 30% указанного сообщества, *Acidithiobacillus ferrooxidans* представляют 30% указанного сообщества, *Thiobacillus thioararus* представляют 30% указанного сообщества, и *Thiobacillus thiophilus* представляют 10% указанного сообщества.

Указанное сообщество бактерий подвергается процессу культивирования для выращивания бактерий в питательной среде для бактерий, содержащей водный раствор, содержащий неорганические соли при значении pH от 0,5 до 7, предпочтительно от 0,5 до 4,5 и температуре от 20 до 35°C, предпочтительно от 20 до 30°C; указанная среда для культивирования дополнительно содержит источник энергии для стимулирования роста бактерий, выбранный из Na_2SO_3 , и/или FeSO_4 , и/или FeCl_3 , и/или $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, и/или их смесей.

Значение pH среды для роста бактерий можно регулировать, применяя от 1 до 10 М HCl, от 60 до 98% H_2SO_4 , от 1 до 10 М NaOH и/или от 1 до 2 М K_2CO_3 .

Указанную питательную среду можно перемешивать различными способами. Перемешивание может представлять собой смешивание с перемешиванием при помощи вертикальной или горизонтальной спирали в диапазоне от 10 до 300 об/мин, предпочтительно от 30 до 100 120 об/мин, и/или орбитальное взбалтывание в диапазоне от 10 до 500 об/мин, или вдувание воздуха в диапазоне от 0,01 до 20 л/мин.

Потребление источника энергии для роста бактерий отслеживают, измеряя значения оптической плотности в среде при 220-250 нм (Fe^{2+}) и/или при 280-340 нм (Fe^{3+}) или измеряя степень окисления от Fe^{2+} до Fe^{3+} колориметрическим способом или при 230-260 нм ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), при этом использование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определяют при помощи титрования йодом с обесцвечиванием метиленового синего, и при этом степень окисления серы определяют путем измерения потребления кислорода при помощи респирометра.

Частицы резины далее подвергают обработке для проведения девулканизации серы в среде для обработки, содержащей бактерии и содержащей концентрацию частиц резины в диапазоне от 1 до 35 мас.%. Во время девулканизации указанная среда предпочтительно обладает значением pH от 0,5 до 4,5 и температурой от 20 до 30°C.

В указанном предпочтительном варианте реализации указанная среда для обработки, содержащая бактерии и содержащая концентрацию частиц резины в диапазоне от 1 до 35 мас.%, дополнительно содержит MgSO_4 в концентрации, составляющей от 0,05 до 4,0 г/л, предпочтительно от 0,05 до 3,0 г/л, и K_2HPO_4 в концентрации, составляющей от 0,05 до 10,0 г/л, предпочтительно от 0,05 до 3,5 г/л, и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в концентрации, составляющей от 0,05 до 10,0 г/л, предпочтительно от 2,0 до 8,0 г/л. Данная среда может содержать по меньшей мере один необязательный дополнительный компонент, выбранный из:

- a) KCl в концентрации, составляющей от 0,1 до 2 г/л, и/или
- b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации, составляющей от 0,1 до 0,5 г/л, и/или
- c) химических веществ, выбранных из тимола в концентрации, составляющей от 0,01 до 0,5 г/л, и/или салициловой кислоты в концентрации, составляющей от 0,01 до 0,5 г/л, и/или пировиноградной кислоты в концентрации, составляющей от 0,01 до 0,5 г/л, и/или малеиновой кислоты в концентрации, составляющей от 0,01 до 0,5 г/л.

Обработка для проведения девулканизации может продолжаться в течение от 24 ч до 12 дней. После окончания указанного процесса полученные частицы девулканизированной резины являются влажными, и их сушат до содержания влаги от 0,01 до 15 мас.%.

На дополнительной стадии частицы резины после девулканизации стерилизуют, чтобы предотвратить загрязнения бактериями и другими микроорганизмами путем нагревания с γ -стерилизацией или стерилизации паром.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение частиц девулканизированной резины, получаемых (или полученных) при помощи идентифицированного выше процесса, и при этом полученные частицы девулканизированной резины являются химически модифицированными и содержат сульфоксиды, и/или триоксиды серы, и/или метилассистированные сопряженные двойные связи, и/или гидроксильные группы, и/или карбоксильные группы, и/или эпоксигруппы на поверхности указанных частиц девулканизированной резины.

Частицы девулканизированной резины согласно настоящему изобретению также определяют по присутствию свободного органического вещества в концентрации от 0,1 до 0,5 мас.%, по более чем 80% снижению концентрации летучих соединений, таких как циклогексанон, циклопропан и этанол, в смеси НК/БСК (автомобильные шины), по снижению концентрации метилизобутилкетона (МИБК) по меньшей мере на 50% (в шинах для легковых и грузовых автомобилей), повышенной смачиваемости, оцениваемой путем измерения уменьшения угла контакта с водой в диапазоне от 75 до 95%, а также по увеличению

удержания влаги в диапазоне от 75 до 150%.

Удержание влаги оценивали путем измерения процентного содержания дистиллированной воды, оставшейся в определенном количестве частиц резины.

Угол контакта с водой оценивали путем измерения угла контакта с каплей воды на поверхности резинового соединения. Для каждой капли получают горизонтальный рисунок, и угол контакта измеряют по указанному рисунку.

Также было отмечено (см. пример 2) снижение концентрации метилизобутилкетона (МИБК) (используемого в качестве растворителя в шинах) в диапазоне от 50 до 80% в БСК и НК (в шинах для легковых и грузовых автомобилей), а также более чем 80% снижение концентрации летучих соединений, таких как циклогексанон, циклопропан и этанол, в смеси НК/БСК (автомобильные шины). В частности, содержание летучих органических соединений идентифицировали и количественно определяли при помощи парофазной газовой хроматографии с масс-спектрометрией (HS-GC-MS).

Специалистам в данной области техники будет понятно, что описанное в настоящем описании настоящее изобретение восприимчиво к изменениям и модификациям, кроме тех, которые конкретно описаны. Следует понимать, что настоящее изобретение включает все такие изменения и модификации без отрыва от их сущности или существенных характеристик. Настоящее изобретение также включает все стадии, признаки, композиции и соединения, упомянутые или указанные в данном описании по отдельности или в совокупности, и любые и все комбинации или две любые или более из указанных стадий или признаков.

Следовательно, настоящее изобретение следует рассматривать во всех проиллюстрированных аспектах и как неограничительное, объем настоящего изобретения указан в прилагаемой формуле изобретения, и все изменения, которые находятся в пределах значения и диапазона эквивалентности, предназначены для включения в них.

В данном описании приведены различные ссылки, каждая из которых полностью включена в настоящее описание посредством ссылки.

Вышеизложенное описание будет более полно понятно со ссылкой на следующие примеры. Такие примеры, тем не менее, представляют собой примеры способов применения настоящего изобретения и не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения.

Примеры

Частицы резины получают путем распыления шины с водой при скорости от 1 до 4 м/мин, с водой под высоким давлением в диапазоне от 800 до 3000 бар и далее сушат. Указанные частицы характеризуются высоким значением площади поверхности и неправильной формой (фиг. 1). У полученных таким образом указанных частиц распределение по размерам составляет от 2000 до 50 мкм.

Ниже описан общий протокол для обработки частиц резины выбранными бактериями. В целом, бактерии сохраняют поддерживая в культуре с неорганической солью и энергетическим субстратом для стимулирования их размножения. Для обработки указанного порошка резины водную среду обедняют энергетическими источниками, чтобы способствовать нацеливанию на содержащие серу соединения, присутствующие в резине. Вследствие этого бактерии непосредственно используют соединения серы из частиц резины в качестве источника энергии, что и приводит к девулканизации резины.

Пример 1.

Штамм *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 32046 поддерживали в культуре в водной питательной среде, содержащей 0,5 г/л FeSO_4 , 0,4 г/л MgSO_4 , 0,6 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,4 г/л K_2HPO_4 , 0,3 г/л $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$. При помощи H_2SO_4 доводили значение pH до 2,20. Бактерии выращивали в 500 л биореакторах.

Когда количество бактерий достигало 1×10^6 бактерий/мл, 750 л содержащей бактерии среды, полученной из выращенных культур, разбавляли средой для девулканизации в соотношении 1:6 в биореакторе для девулканизации для достижения конечного объема в 3000 л. Среда для девулканизации содержит 0,6 г/л MgSO_4 , 2 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,2 г/л KH_2PO_4 , 0,5 г/л K_2HPO_4 .

Далее частицы резины, содержащие НК, добавляли в биореактор для девулканизации в концентрации 20% мас./об. (600 кг на 3000 л). Указанную смесь частиц резины и бактерий выдерживали при перемешивании при 100 об/мин при температуре 30°C в течение 48 ч или 6 дней.

После обработки частицы резины отделяли от водной среды путем пропускания указанной смеси через аппарат для обезвоживания (коммерчески доступный), далее высушивали при 120°C в коммерчески доступной промышленной установке с получением порошка резины с показателем влажности 1,0+0,3%.

Обработанные частицы резины анализировали при помощи ATR-FTIR и SEM/EDX. Результаты ATR-FTIR-анализа показывали появление гидроксильных групп на поверхности частиц резины (см. фиг. 2, широкий пик при 3300 см^{-1}). Интенсивность указанного пика, которая относится к количеству гидроксильных групп, зависит от времени и возрастает после 6 дней обработки (фиг. 2). Результаты SEM/EDX-анализа частиц резины после 48 ч обработки показали снижение содержания серы на поверхности указанных частиц и увеличение содержания кислорода, что подтверждает присутствие гидроксильных групп на поверхности (фиг. 3). В совокупности эти результаты показывают, что выбранный

штамм *A. ferrooxidans* особенно эффективен при осуществлении девулканизации частиц резины, и что данный эффект представляет собой зависимый от времени процесс обработки.

Кроме того, на поверхности порошка резины перед обработкой присутствует некоторое количество метилассистированных сопряженных двойных связей, которые заметны при помощи ATR-FTIR-анализа (пик при 1536 см^{-1} , фиг. 4). Данные химические структуры снижают механические свойства резины, и обработка *A. ferrooxidans* в присутствии салициловой кислоты способствует устранению этих нежелательных структур (фиг. 4). Это подтверждает то, что бактериальная обработка согласно настоящему изобретению вызывает модификацию химической структуры поверхности указанных частиц резины и успешно усиливает механические свойства конечного продукта.

Пример 2.

Два штамма тиобактерий, штамм *A. ferrooxidans* DSM 32046 и один штамм *Acidithiobacillus thiooxidans*, выращивали отдельно в 15 л биореакторах.

Питательная среда для штамма *A. ferrooxidans* содержит 0,1 г/л FeSO_4 , 0,5 г/л MgSO_4 , 3 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,5 г/л K_2HPO_4 , 2 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,05 г/л салициловой кислоты. При помощи H_2SO_4 доводили значение pH до 4,5.

Питательная среда для штамма *A. thiooxidans* содержит 0,05 г/л MnSO_4 , 0,5 г/л MgSO_4 , 3,0 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,0 г/л K_2HPO_4 , 2,0 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,05 г/л салициловой кислоты. При помощи H_2SO_4 доводили значение pH до 4,5.

Когда количество бактерий достигает 1×10^6 бактерий/мл, 10 л содержащей бактерии среды из каждой маточной культуры отдельно разбавляют средой для девулканизации в соотношении 1:3 в двух биореакторах для девулканизации (по одному на штамм) для достижения конечного объема в 30 л.

Среда для девулканизации для штамма *A. ferrooxidans* содержит 0,5 г/л MgSO_4 , 3,0 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,8 г/л K_2HPO_4 , 1,0 г/л K_2HPO_4 , 0,05 г/л салициловой кислоты и 0,01 г/л пировиноградной кислоты.

Среда для девулканизации для штамма *A. thiooxidans* содержит 0,5 г/л MgSO_4 , 3,0 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,0 г/л K_2HPO_4 , 1,0 г/л K_2HPO_4 , 0,05 г/л салициловой кислоты и 0,01 г/л пировиноградной кислоты.

Далее частицы резины, содержащие БСК/НК, вносили в биореакторы для девулканизации в концентрации 20% мас./об. (6 кг на 30 л). Указанную смесь частиц резины и бактерий выдерживали при перемешивании при 100 об/мин при температуре 30°C в течение 48 ч.

После обработки указанные частицы резины отделяли от водной среды путем пропускания указанной смеси через аппарат для обезвоживания (коммерчески доступный), далее высушивали при 55°C в коммерчески доступной промышленной установке с получением порошка резины с показанием влажности $1,5 \pm 0,2\%$.

Общее содержание серы указанных обработанных частиц анализировали при помощи ионной хроматографии продуктов сгорания. Снижение на 16 и 29% общего содержания серы указанных обработанных частиц наблюдали после обработки *A. thiooxidans* и *A. ferrooxidans* соответственно (фиг. 5). Данные результаты показывают, что оба вида способны снижать содержание серы в частицах резины и, таким образом, полностью способны осуществлять процесс девулканизации.

Кроме того, на поверхности порошка резины перед обработкой присутствует некоторое количество метилассистированных сопряженных двойных связей, которые заметны при помощи ATR-FTIR-анализа (пик при 1536 см^{-1} , фиг. 5). Данные химические структуры снижают механические свойства резины, и обработка *A. ferrooxidans* в присутствии салициловой кислоты способствует устранению этих нежелательных структур (фиг. 5). Это подтверждает то, что бактериальная обработка вызывает модификацию химической структуры поверхности указанных частиц резины и успешно усиливает механические свойства конечного продукта.

В конечном итоге выделение соединений летучих компонентов из частиц, обработанных *A. Ferrooxidans*, и необработанных частиц резины оценивали при помощи HS-GC-MS, а именно содержание летучих органических соединений идентифицировали, и количественно определяли при помощи паровой газовой хроматографии с масс-спектрометрией (HS-GC-MS). В целом, измеряли снижение концентрации летучих компонентов после обработки. В частности, концентрация метилизобутилкетона (МИБК) снизилась на 70%, концентрация циклогексанона снизилась на 82%, концентрация циклопропана снизилась на 84% и концентрация этанола снизилась на 87%.

Пример 3.

Указанный штамм *A. ferrooxidans* DSM 32046 выращивали так, как описано в примере 2.

Когда количество бактерий достигало 1×10^6 бактерий/мл, 10 л содержащей бактерии среды из маточной культуры разбавляли средой для девулканизации (состав описан в примере 2) в соотношении 1:3 в биореакторе для девулканизации для достижения конечного объема в 30 л.

Далее частицы резины, содержащие EPDM, добавляли в биореакторы для девулканизации в концентрации 10% мас./об. (3 кг на 30 л). Указанную смесь частиц резины и бактерий выдерживали при перемешивании при 100 об/мин при температуре 30°C в течение 48 ч.

В конце обработки полученные частицы отфильтровывали и высушивали, как описано в примере 2, с тем, чтобы получить порошок резины с показателем влажности $\sim 1,5\%$. Обработанные и необработанные

ные частицы анализировали при помощи МЭВ/EDX, и было показано уменьшение содержания серы на поверхности указанных частиц после обработки, что свидетельствует о способности штамма *A. ferrooxidans* DSM 32046 к девулканизации несколько типов резин.

Пример 4.

Два штамма тиобактерий, один *Thiobacillus thioararus* и один *Thiobacillus thiophilus*, выращивали отдельно в 15 л биореакторах.

Питательная среда для *T. thioararus* содержит 0,01 г/л $MnSO_4$, 0,5 г/л $MgSO_4$, 0,1 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 4,0 г/л KH_2PO_4 , 2,0 г/л K_2HPO_4 , 0,15 г/л $FeCl_3$ и 5,0 г/л $Na_2S_2O_3$. При помощи H_2SO_4 доводили значение pH до 6,5.

Питательная среда для *T. thiophilus* содержит 0,8 г/л NH_4Cl , 1,0 г/л $MgSO_4$, 0,1 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 2,0 г/л KH_2PO_4 , 0,2 г/л K_2HPO_4 , 0,8 г/л KNO_3 и 5,0 г/л $Na_2S_2O_3$. При помощи H_2SO_4 доводили значение pH до 6,5.

Данные штаммы используются для девулканизации НК, описанной в примере 2.

Среда для девулканизации для *T. thioararus* содержит 0,8 г/л $MgSO_4$, 0,25 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 4,0 г/л KH_2PO_4 , 0,5 г/л K_2HPO_4 и 0,05 г/л $FeCl_3$.

Среда для девулканизации для *T. thiophilus* содержит 0,8 г/л NH_4Cl , 1,0 г/л $MgSO_4$, 0,25 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 2,0 г/л KH_2PO_4 , 0,5 г/л K_2HPO_4 и 1,0 г/л KNO_3 .

Предварительные результаты, полученные при помощи ATR-FTIR и SEM/EDX показали, что данные штаммы полностью эффективны при девулканизации частиц резины в соответствии со способом согласно настоящему изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ аэробной бактериальной девулканизации частиц резины, вулканизированной серой, включающий:

а) распыление на резиносодержащие изделия воды под давлением и сушку полученных частиц резины, вулканизированной серой, имеющих размер от 10 до 2000 мкм, до содержания воды от 0,01 до 20 мас.%,

б) получение аэробных хемолитотрофных бактерий, выбранных из группы, состоящей из видов *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, включая штамм *Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 32046, *Thiobacillus thioararus*, *Thiobacillus thiophilus* или их смеси, в среде для роста бактерий, представляющей собой водный раствор, содержащий неорганические соли и источник энергии для обеспечения бактериальной девулканизации, выбранный из группы, содержащей Na_2SO_3 , $FeSO_4$, $FeCl_3$ и $Na_2S_4O_6$ или их смеси;

в) внесение частиц резины, полученных на стадии а), в среду для проведения девулканизации, дополненную указанной выше средой для роста бактерий, содержащей указанные аэробные хемолитотрофные бактерии;

г) выдерживание частиц резины в указанной среде для проведения девулканизации в течение периода времени, составляющего от 24 ч до 15 дней; и

д) сбор и сушку полученных частиц девулканизированной резины.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что резиносодержащие изделия выбраны из шин или сегментов шин, протекторов шин, обувных подошв, конвейерных лент.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что объем указанной среды для роста бактерий, содержащей аэробные хемолитотрофные бактерии, добавленной к среде для проведения девулканизации, составляет от 10 до 80%.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что на стадии в) частицы резины вносят в среду для проведения девулканизации в концентрации от 1 до 35 мас.%.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что среду для роста бактерий и среду для проведения девулканизации перемешивают.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что среда для проведения девулканизации дополнительно содержит диенофилы и органические кислоты.

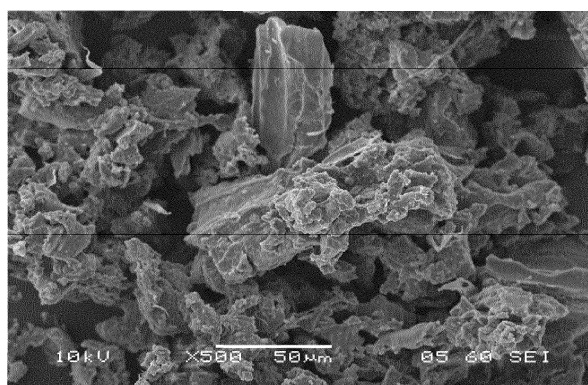
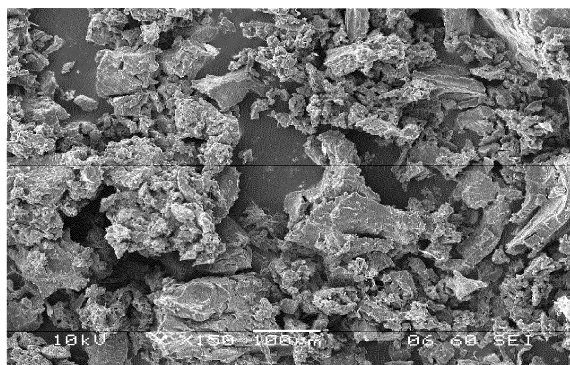
7. Способ по п.6, отличающийся тем, что указанные органические кислоты выбраны из группы, состоящей из малеиновой кислоты, пировиноградной кислоты, бензойной кислоты, салициловой кислоты и их смесей.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что указанные диенофилы выбраны из группы, состоящей из малеинового ангидрида, 2-оксопропаналя или их смеси.

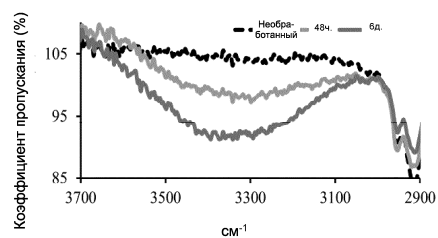
9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что среда для роста бактерий дополнительно содержит по меньшей мере один компонент, выбранный из $MnSO_4$, лейцина, салициловой кислоты или их смесей.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что потребление источника энергии для роста бактерий отслеживают путем оценки концентрации Fe^{2+} и/или Fe^{3+} , измеряя значение оптической плотности в среде при 220-250 нм (Fe^{2+}) и/или при 280-340 нм (Fe^{3+}), и/или при помощи анализа с применением масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) и/или атомно-абсорбционной спектро-

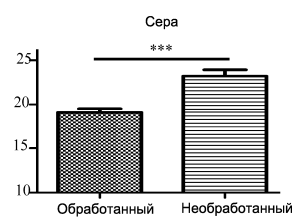
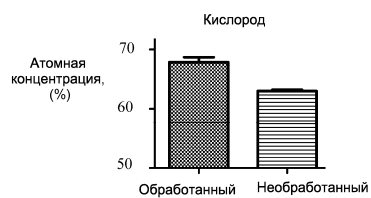
скопии (AAS), при этом использование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определяют путем обесцвечивания метиленового синего и/или ионной хроматографии, и при этом степень окисления серы определяют путем измерения потребления кислорода при помощи респирометра.



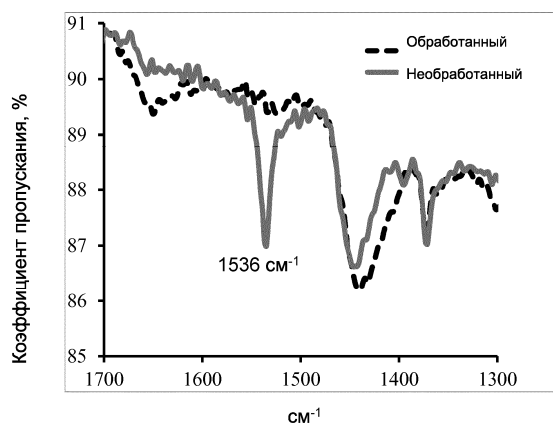
Фиг. 1



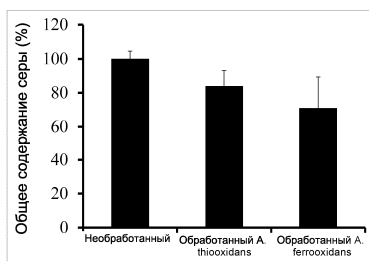
Фиг. 2



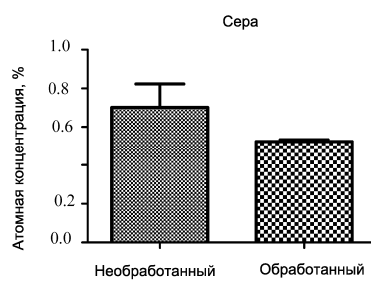
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6