

К. О. Гринишин, В. Й. Скорохода, Т. І. Червінський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу
xeniagrynn@gmail.com

СКЛАД І ВЛАСТИВОСТІ ПІРОКОНДЕНСАТУ ПІРОЛІЗУ ЗНОШЕНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.028>

Одним з варіантів утилізації зношених автомобільних шин є низькотемпературний піроліз, цільовим продуктом якого є піроконденсат. Вивчено фракційний склад і властивості піроконденсату піролізу гумових відходів, отриманого на промисловій установці. Проведено розділення піроконденсату на бензинову та дизельну фракцію і залишок. Детально вивчено склад та властивості цих фракцій. Проведено рентгенофлуоресцентний аналіз та ІЧ-спектроскопічні дослідження піроконденсату і вузьких фракцій, виділених з нього.

Ключові слова: зношені автомобільні шини, утилізація, піроліз, піроконденсат, вузькі фракції піроконденсату.

Вступ

Однією з найважливіших проблем сьогодення є кваліфіковане використання полімерних та, зокрема, гумотехнічних відходів, які нагромаджуються на організованих та стихійних звалищах, що підвищує рівень екологічної небезпеки на прилеглих територіях у результаті потрапляння шкідливих речовин у довкілля.

Основним видом гумових відходів є зношені автомобільні шини – щороку у світі їх нагромаджується орієнтовно 10 млн т [1]. У численних дослідженнях доведено, що неконтрольоване нагромадження шин на звалищах призводить до забруднення і деградації ґрунтів, зокрема і важкими металами [2].

В Україні річний приріст зношених шин становить 250–300 тис. т. Рівень утилізації шин у нашій країні, за різними оцінками, не перевищує 10 %, натомість у більшості розвинутих країн світу переробляють 70–90 % таких відходів [1,3].

Одним з методів утилізації зношених шин та інших гумових відходів є спалювання для одержання теплової енергії. Однак у результаті горіння гуми утворюються речовини 1-3-го класів небезпеки – біфеніл, антрацен, флуорентан, пірен, бенз(а)пірен тощо, які є канцерогенами і спричиняють значну загрозу для

навколишнього середовища та здоров'я людини [4]. Крім цього в продуктах горіння гуми є також оксиди сірки, які також є загрозою для довкілля [5]. Ще один спосіб переробки зношених шин – це їх подрібнення з утворенням гумової крихти різних розмірів, яку в подальшому можна використовувати у будівництві [6], для покращення властивостей нафтових бітумів [7, 8] тощо.

До термічних методів утилізації зношених шин зараховують газифікацію та піроліз. Процес газифікації (або високотемпературного піролізу) ведуть за температур 800–1200 °С. За таких умов утворюється велика кількість газоподібних продуктів, які можна використовувати як паливний газ, або як синтез-газ, а також твердий залишок – пірокарбон [9].

Процес піролізу зношених шин та інших гумових відходів ведуть на установках періодичної дії за температури 450–500 °С [10]. Під час цього утворюється рідкий продукт – піроконденсат, газ піролізу та твердий залишок – пірокарбон [11]. Піроконденсат піролізу здебільшого використовують як пічне паливо. Такий спосіб використання є економічно не вигідним, враховуючи порівняно низьку вартість цього виду палива. Детальне дослідження складу та властивостей піроконденсату дало б змогу запропо-

нувати нові напрями його використання, зокрема у виробництві товарних бензинів і дизельних палив.

Мета досліджень

Визначити склад та властивості піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин та вузьких фракцій, виділених з нього, з метою встановлення найраціональніших способів їхнього використання.

Матеріали та методи досліджень

Для проведення досліджень використовували піроконденсат, отриманий у промислових умовах на технологічній установці низькотемпературного піролізу ТОВ «Еко Пром Груп» (с. Гранки-Кути Миколаївського р-ну Львівської обл.). Пробу для досліджень відбирали з продуктової ємності установки.

Процес розділення піроконденсату на вузькі фракції здійснювали на лабораторній установці для перегонки світлих нафтопродуктів за атмосферного тиску. Піроконденсат розділяли на бензинову фракцію, дизельну фракцію та залишок.

Усі аналізи піроконденсату та вузьких фракцій, виділених з нього проводили за загальноприйнятими стандартизованими методиками [12–13]. Зокрема, фракційний склад світлих фракцій визначали на апараті АРНС; тиск насиченої пари бензину визначали статичним прямим методом у металевій бомбі Рейда; температуру спалаху світлих фракцій визначали в закритому тиглі, а темних фракцій – у відкритому тиглі. Густина піроконденсату та виділених з нього фракцій визначали пікнометричним методом; йодне число усіх фракцій визначали за методом Маргошеса.

Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз для визначення елементного складу рідких і твердих продуктів піролізу здійснювали на прецизійному аналізаторі Elvax Light SDD.

ІЧ-спектроскопічні дослідження вузьких фракцій піроконденсату здійснювали на приладі Spectrum Two FT-IR spectrometer фірми PerkinElmer у кюветі з селеніду цинку товщиною 0,1036 мм. Використовували програму Spectrum v.10.03.06.

Результати досліджень та їх обговорення

Піроконденсат – це рідина чорного кольору з характерним запахом. Результати визначення основних властивостей піроконденсату наведені в табл. 1, а крива стандартної розгонки, що характеризує його фракційний склад – на рис. 1.

Таблиця 1

Склад і властивості піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин

Показник	Значення
Густина, г/см ³	0,927
Показник заломлення	1,4889
Вміст сірки, % мас.	1,59
Йодне число, г I ₂ /100 г	67,8
Температура застигання, °С	-24
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	68
у закритому тиглі, °С	41

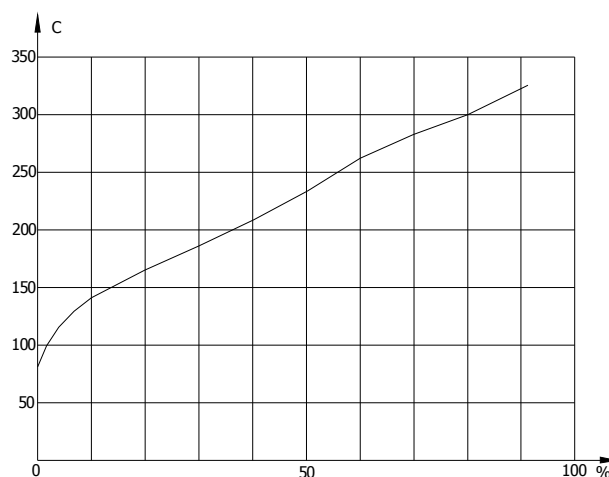


Рис. 1. Крива стандартної розгонки піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин

Встановлено, що піроконденсат має вміст сірки і температуру спалаху, які не відповідають вимогам до пічного або котельного палива. Характерною особливістю є також відсутність легкої бензинової фракції (температура початку кипіння становить 84 °С). Достатньо високе йодне число свідчить про наявність у складі піроконденсату ненасичених вуглеводнів, які є небажаними компонентами усіх нафтових палив.

Для подальших досліджень від піроконденсату відганяли бензинову фракцію (п.к.-200 °С) і дизельну фракцію (200–300 °С). Такий порівняно

низький кінець кипіння дизельної фракції зумовлений тим, що залишок від перегонки мав достатньо високу в'язкість, що ускладнювало перегонку і погіршувало властивості отриманого дистилату. В подальшому кожен з отриманих продуктів досліджували окремо.

Бензинова фракція, виділена з піроконденсату – це прозора рідина темно-коричневого кольору з характерним запахом. Її фракційний склад та основні властивості наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Склад і характеристика бензинової фракції піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин

Показник	Значення
Вихід на піроконденсат, % мас.	36,6
Густина, г/см ³	0,837
Показник заломлення	1,4644
Тиск насиченої пари, кПа	5,2
Фракційний склад:	
т-ра початку кипіння, °С	80
т-ра википання 10 %, °С	110
т-ра википання 50 %, °С	143
т-ра википання 90 %, °С	185
т-ра кінця кипіння, °С	205
Вміст сірки, % мас.	0,70
Йодне число, г I ₂ /100 г	49,5

Встановлено, що бензинова фракція характеризується обважченим фракційним складом, дуже низьким тиском насиченої пари та відносно високою, як для бензинів, густиною. Вона містить 0,70 % мас. сірки і ненасичені вуглеводні (характеризуються йодним числом).

Дизельна фракція, виділена з піроконденсату – це мутна рідина темно-коричневого кольору з осадом та характерним запахом. Її фракційний склад та основні властивості наведені в табл. 3.

Дизельна фракція піроконденсату характеризується дуже високим вмістом сірки (1,75 % мас.). За температурами помутніння і застигання ця фракція відповідає вимогам до літніх дизельних палив. Подібно до піроконденсату і до бензинової фракції, виділеної з нього, у дизельній фракції присутні ненасичені вуглеводні.

Залишок перегонки піроконденсату – це продукт, який візуально нагадує пластичне

мастило. Його характеристика наведена в табл. 4. Він містить багато сірки і ненасичених вуглеводнів і характеризується температурою застигання плюс 29°С.

Таблиця 3

Склад і характеристика дизельної фракції піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин

Показник	Значення
Вихід на піроконденсат, % мас.	43,4
Густина, г/см ³	0,920
Показник заломлення	1,5135
Йодне число, г I ₂ /100 г	74,8
Фракційний склад:	
т-ра початку кипіння, °С	195
т-ра википання 10 %, °С	215
т-ра википання 50 %, °С	264
т-ра википання 90 %, °С	294
т-ра википання 98 %, °С	304
Вміст сірки, % мас.	1,75
Температура помутніння, °С	-10
Температура застигання, °С	-19
Температура спалаху в закритому тиглі, °С	85
Зольність, %	0,865

Таблиця 4

Характеристика залишку перегонки піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин

Показник	Значення
Вихід на піроконденсат, % мас.	20,0
Густина, г/см ³	0,978
Показник заломлення	1,5328
Вміст сірки, % мас.	1,70
Йодне число, г I ₂ /100 г	68,7
Температура застигання, °С	29
Температура спалаху	
у відкритому тиглі, °С	115
у закритому тиглі, °С	98
Пенетрація (конус), 0,1 мм	246

Вміст окремих хімічних елементів в піроконденсаті та вузьких фракціях, виділених з нього, визначали за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу (табл. 5).

Встановлено, що у піроконденсаті та його фракціях практично не міститься важких металів,

характерних для нафтових фракцій та залишків (V, Ni). Натомість виявлено Ca, Fe, Zn. Причому Fe і Zn концентруються переважно у залишку від перегонки піроконденсату, а Ca – у бензиновій фракції. Однак вміст цих металів є незначним і не може становити загрози за переробки окремих фракцій на класичних технологічних установках нафтопереробки.

Таблиця 5

Вміст окремих хімічних елементів у піроконденсаті та виділених з нього фракцій

Елемент	Вміст елемента, ppm			
	піроконденсат	бензинова фракція	дизельна фракція	залишок
Ca	17,6	31,9	13,5	16,4
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cr	< 1,7	< 1,8	< 1,7	< 2,1
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	22,1	< 0,8	6,0	64,0
Ni	< 0,4	< 0,4	< 0,4	1,3
Cu	28,6	12,6	22,1	74,1
Zn	21,9	< 0,3	32,2	58,2
Ba	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mo	4,0	3,7	4,9	4,0
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,6

Найбільша кількість сірки і ненасичених вуглеводнів переходить у дизельну фракцію піроконденсату (табл. 2–4). Вміст вказаних речовин у бензиновій фракції та залишку є дещо нижчим.

Для більш точного визначення, які саме класи речовин входять до складу піроконденсату провели його ІЧ-спектроскопічне дослідження. Результати наведені на рис. 2.

Встановлено, що до складу піроконденсату входять парафіно-нафтові вуглеводні (смуги поглинання 2922, 2853, 1453 та 1375 cm^{-1}). Наявність моно циклічних ароматичних вуглеводнів підтверджено смугами поглинання 875, 1610–1603 cm^{-1} , а поліциклічних – 900–695 cm^{-1} . Олефінові вуглеводні можуть бути ідентифіковані смугами поглинання в області 1680–1603 cm^{-1} . Наявність кисневмісних сполук (етерів, спиртів, кислот) підтверджено смугами поглинання в області 1150–1032 cm^{-1} .

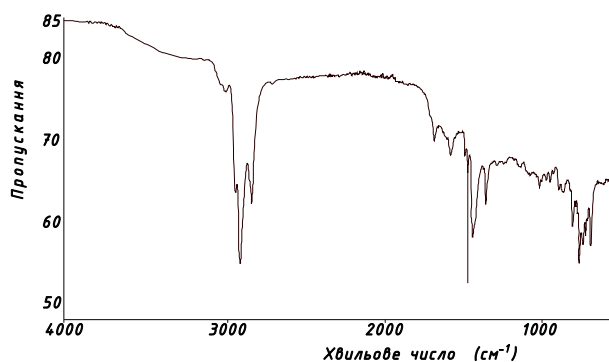


Рис. 2. ІЧ-спектр піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин

Визначені показники якості стануть надалі основою для розроблення варіанта раціонального застосування піроконденсату – а саме одержання з нього товарних моторних палив.

Попередній аналіз результатів визначення властивостей вузьких фракцій, виділених з піроконденсату показав, що їх не можна використати як компоненти товарних нафтових палив. Ці фракції необхідно попередньо переробляти окремо, або в суміші з відповідними нафтовими фракціями, однак вибір варіанта їхнього застосування потребує подальших досліджень.

Висновки

Вивчено основні властивості піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин і встановлено, що він містить значну кількість ненасичених вуглеводнів (Й.Ч. = 67,8 г I_2 / 100 г) та сірки (1,59 % мас.).

Вивчено склад та властивості вузьких фракцій, виділених з піроконденсату піролізу зношених автомобільних шин. Встановлено, що бензинова фракція має обважчений фракційний склад (температура початку кипіння – 80 °C) і містить 0,70 % мас. сірки. Дизельна фракція містить найбільшу кількість ненасичених вуглеводнів (Й.Ч. = 74,8 г I_2 / 100 г) та сірки (1,75 % мас.).

Встановлено, що у піроконденсаті та його фракціях практично не міститься важких металів, характерних для нафтових фракцій та залишків (V, Ni). Натомість виявлено Ca, Fe, Zn. Причому Fe і Zn концентруються переважно у залишку від перегонки піроконденсату, а Ca – у бензиновій фракції.

Встановлено, що піроконденсат та виділені з нього вузькі фракції без додаткової переробки не можна використовувати як товарні продукти.

References

1. Cikavi fakty pro zabrudnennja smittjam planety Zemlja (2013). Retrieved from <http://newecolife.com.ua/news/224-ckav-fakti-pro-zabrudnennja-smittjam-planeti-zemlja.html> [in Ukrain].
2. Horner J. M. (1999). Environmental Health Implications of Heavy Metals Pollution From Car Tyres. *Rev. Environ. Health Journal*. 11(4). 175–178.
3. Kutova J. (2012). Problemy utylizacii vidhodiv. Retrieved from <https://sites.google.com/site/smittausvititaukraieni/home/> [in Ukrain].
4. Sergienko M. I., Vasylychenko M. P., Veremenko M. P. (2009). Problema utylizacii avtomobilnyh shyn ta shlahy ii vyrishennja. *Zbirnyk naukovyh prac NTK «Energetyka. Ekologija. Ljudyna», rozdil «Ingenerna ekologija»*. 338–341. [in Ukrain].
5. Tarasova T. F., Chapalda D. I. (2006). Ekologicheskoe znachenie i rechenie problem pererabotki iznoshennyh avtoshyn. *Vestnyk OGU. T.2 Yestestvennye i technicheskie nauki*. (2). 130–135. [in Russian].
6. Surkov A. A., Utjatnikov L. A. (2007). Metody utylizacii i pererabotki ispolzovanyh avtomobilnyh shyn. *Vestnyk permskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. (4). 33–34. [in Russian].
7. Andriy Nagurskyy, Yuriy Khlibyshyn, Oleg Grynysyn. (2017). Bitumen compositions for cold applied roofing products. *Chemistry & Chemical Technology*. 11 (2). 226–229.
8. Grynysyn O. B., Khlibyshyn J. Y., Nagurskyy A. O., Nagurskyy O. A. (2015). Metody oderzannja bitumiv z zalyshkiv pererobky vazkyh naft. *Technologicheskyy audit i rezervy proizvodstva*. 25(5/4). 45–48. [in Ukrain].
9. Volfson S. I., Fafurina E. A., Fafurin A. V. (2011). Metody utilizacii shyn i rezinotekhnicheskikh izdelij. *Vestnyk Kazanskogo Tehnologicheskogo universiteta*. 74–79. [in Russian].
10. Gunich S. V., Janchukovskaja E. V. (2016). Analiz processov piroliza othodov proizvodstva i potreblenija. *Izvestija vuzov. Prikladnaja himija i biotekhnologija*. 16(1). 86–93. [in Russian].
11. Ryzhkov S., Rudyuk N., Markina L. (2016). Research of thermal conductivity of the condensed mass of the whole waste tires and determination of their optimum arrangement in the pyrolysis reactor. *Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies*. 82 (4/5). 12–18.
12. Topilnytskyy P, Grynysyn O., Machynskyy O. (2014). Tehnologija pervynnoi pererobky nafty i gazu. Lviv. Vyd-vo NULP. 468 s.
13. Rybak B. M. (1962). Analiz nefti i nefteprodyktov. Moskva. Gostoptehizdat. 888 s.
14. Kirsanov Yu. G. Shyshov A. P., Konjayeva A. P. (2016). Analiz nefti i nefteprodyktov. Ekaterinburg. Izd-vo Uralskogo un-ta. 88 s.

K. O. Hrynysyn, V. Y. Skorokhoda, T. I. Chervinskyy

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Plastics Processing,
Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing
xeniagrynn@gmail.com

COMPOSITION AND PROPERTIES OF PYROCONDENSATE OF PYROLYSIS WEAR TIRES

One of the options for the disposal of worn car tires is low-temperature pyrolysis, the target product of which is pyrocondensate. The fractional composition and properties of pyrocondensate of pyrolysis of rubber waste obtained at an industrial plant are studied. The pyrocondensate was separated into gasoline and diesel fraction and residue. The composition and properties of these fractions have been studied in detail. X-ray fluorescence analysis and IR spectroscopic studies of pyrocondensate and narrow fractions isolated from it were performed.

Key words: worn car tires, utilization, pyrolysis, pyrocondensate, narrow fractions of pyrocondensate.