

## ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

С. О. Гринишин<sup>1</sup>, З. О. Знак<sup>1</sup>, К. О. Гринишин<sup>2</sup>, В. Й. Скорохода<sup>2</sup>

Національний університет “Львівська політехніка”,

<sup>1</sup>кафедра хімії та технології неорганічних речовин,

<sup>2</sup>кафедра хімічної технології переробки пластмас

zenovii.o.znak@lpnu.ua

### ВИКОРИСТАННЯ ПІРОКАРБОНУ, ОДЕРЖАНОГО ПІРОЛІЗОМ ГУМОВИХ ВІДХОДІВ, ДЛЯ СОРБЦІЇ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.027>

**Описано результати вивчення складу та властивостей пірокарбону, одержаного під час піролізу гумових відходів. Із використанням чотирьох розроблених методик визначено здатність пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів. Встановлено, що пірокарбон може знайти практичне застосування як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів на твердих та водних поверхнях.**

**Ключові слова:** гумові відходи; піроліз; пірокарбон; адсорбент; нафта; нафтопродукти.

#### Вступ

Утворення значних об'ємів гумовотехнічних відходів призводить до неорганізованого їх складування на звалищах чи неконтрольованого розсіювання у природному середовищі, що підвищує рівень екологічної небезпеки на прилеглих територіях внаслідок потрапляння шкідливих речовин у довкілля [1, 2]. Основним видом гумових відходів є зношені автомобільні шини. Щороку у світі накопичується до 10 млн т відпрацьованих шин, більшість із яких потрапляють на звалища чи розсіюються у навколишньому середовищі без належної утилізації та переробки. Рівень утилізації шин у нашій країні не перевищує 10 %, при цьому рівень утилізації шин у більшості розвинутих країнах світу становить 70–90 %.

Для утилізації гумових відходів часто використовують спалювання для одержання теплової енергії, однак цей метод негативно впливає на екологію [3]. До фізико-механічних способів переробки гумових відходів зараховують: подрібнення, бародеструкційний, вибухо-циркуляційний, криогенний, спосіб “магнітного удару” та механічне розрізання. Унаслідок подрібнення утворюється гумава крихта різних розмірів, яку надалі можна використовувати у будівництві, для покращення властивостей нафтових бітумів [4, 5] тощо.

До фізико-хімічних способів належать: розчинення в органічному розчиннику, руйнування покриття озonom (технологія “озонового ножа”). До термічних способів зараховують піроліз та газифікацію [6, 7].

Класичний піроліз автомобільних шин та гумових відходів за допомогою конвективного нагрівання ґрунтується на тому, що зношені автомобільні шини завантажують у реторту, яку герметично закривають. Далі завантажені матеріали нагрівають без доступу повітря до 500 °С. Згодом, як тільки почнеться цей процес, утворений під час піролізу газ використовують як паливо для підігрівання реторти. Завдяки цьому потреби у підведенні теплоти ззовні практично немає. Під час піролізу утворюються чотири основні продукти: піроконденсат, піролізний газ, металокорд та пірокарбон [9]. Порівняно з іншими методами переробки гумових відходів, піроліз є найбільш екологічно чистим способом. Це пов'язано з тим, що технологія піролізу не передбачає контакту сировини з атмосферою впродовж технологічного процесу, що практично виключає утворення шкідливих викидів цього виробництва [8–10].

Одним із продуктів піролізу гумових відходів є пірокарбон. Вихід його складає 20–30 % мас від маси сировини. Здебільшого його брикетують та використовують як тверде паливо [11]. Однією з особливостей пірокарбону є те, що він практично не змочується водою, натомість здатний поглинати вуглеводні. Ця властивість пірокарбону потребує детального вивчення, оскільки вона може стати основою для розроблення нових типів сорбентів для поглинання нафти та нафтопродуктів [12]. У перспективі розроблений сорбент можна буде використовувати для локалізації розливів нафти та нафтопродуктів на ґрунтах, виробничих майданчиках та водних поверхнях [13].

**Мета статті** – вивчити склад і властивості пірокарбону, одержаного в процесі піролізу гумових відходів, та встановити принципову можливість його використання для сорбування нафти та нафтопродуктів із твердої та водної поверхонь.

#### **Матеріали та методи досліджень**

Для проведення досліджень використовували пірокарбон, одержаний на промисловій установці піролізу зношених шин та гумових відходів. Установа піролізу гумових відходів розташована поблизу с. Раневичі Дрогобицького р-ну Львівської обл. Продуктивність установки – 12 т/добу. Процес піролізу проводили в температурному інтервалі 450–500 °С. На установці одержували такі продукти: гази піролізу (15–20 % мас.); піроконденсат (30–40 % мас.); пірокарбон (20–30 % мас.); металокорд (10–15 % мас.). Вихід продуктів залежав від режиму піролізу та типу гуми, яка надходила на переробку. Вміст вологи у пірокарбоні визначали непрямим методом. Вміст сірки визначали за методом подвійного спалювання. Зольність пірокарбону та вмісту в ньому летких речовин визначали за загальноприйнятими стандартизованими методиками [14]. Х-променевиий спектральний аналіз для визначення елементного складу пірокарбону здійснювали на прецизійному аналізаторі Elvax Light SDD.

Для вивчення сорбційної здатності пірокарбону щодо нафтопродуктів було розроблено 4 методики. У кожному з дослідів використовували пірокарбон з розмірами частинок 1–2 мм.

**Методика № 1.** У порцелянову чашку наливали нафтопродукт у кількості приблизно 10 г зважений з точністю до 0,1 г. Пірокарбон додава-

ли до нафтопродукту невеликими порціями за постійного перемішування. Процес завершували тоді, коли нафтопродукт повністю поглинався пірокарбоном (встановлювалося візуально). При цьому суміш у чашці повинна легко відділятися від дна і не бути в'язкою. Масу пірокарбону, витраченого на поглинання нафтопродукту, визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г.

**Методика № 2.** У порцелянову чашку наливали воду (приблизно половину об'єму чашки) і нафтопродукт у кількості приблизно 10 г зважений з точністю до 0,1 г. Нафтопродукт утворював плівку на поверхні води. Пірокарбон додавали до нафтопродукту з водою невеликими порціями за постійного перемішування. Процес завершували, коли нафтопродукт повністю поглинався пірокарбоном і на поверхні води плівка нафтопродукту була відсутня (встановлювалося візуально). Після цього вміст чашки пропускали через металеве сито для відділення пірокарбону з поглинутим нафтопродуктом. Масу пірокарбону, витраченого на поглинання нафтопродукту, визначали зважуванням на технічних вагах з точністю до 0,1 г.

**Методика № 3.** У скляну ділильну лійку засипали наважку ( $50 \pm 0,1$  г) пірокарбону. Попередньо зважений нафтопродукт наливали у ділильну лійку невеликими порціями у міру поглинання його шаром пірокарбону. Додавання нафтопродукту припиняли, коли із нижнього зливу лійки витікала перша крапля нафтопродукту. Після того, як припинялось витікання рідкого нафтопродукту, визначали його масу з точністю до 0,1 г.

**Методика № 4.** У скляну ділильну лійку засипали наважку ( $50 \pm 0,1$  г) пірокарбону. Суміш нафтопродукту з водою, яка імітувала стічну воду, у співвідношенні 1:20 заливали у лійку невеликими порціями, спостерігаючи візуально поглинання нафтопродукту пірокарбоном. Очищена вода витікала у скляну приймальну ємкість, розміщену під лійкою. Додавання суміші нафтопродукту з водою припиняли, коли з лійки витікала перша крапля нафтопродукту (встановлювали візуально за утворенням плівки нафтопродукту на поверхні води в приймачі). Після припинення витікання рідини визначали масу сорбованого нафтопродукту з точністю до 0,1 г.

Сорбційну здатність пірокарбону щодо нафти чи нафтопродуктів визначали за формулою:

$$CЗ = m_{п} / m_{н}, \text{ г/г}, \quad (1)$$

де  $m_{п}$  – маса пірокарбону, г;  $m_{н}$  – маса поглинутого нафтопродукту, г.

Для визначення здатності пірокарбону поглинати нафту і нафтопродукти було обрано 5 різних середовищ: сира нафта орховицького родовища, моторна олива SAE 10W40, відпрацьована моторна олива; дизельне паливо марки Л; бензин марки А-95.

### Результати досліджень та їх обговорення

З метою вивчення загальних властивостей пірокарбону проведено визначення зольності, вмісту летких сполук і вмісту сірки за стандартизованими методиками. Результати досліджень наведені у табл. 1. Результати вивчення елементного складу пірокарбону рентгенофлуоресцентним методом аналізу наведені в табл. 2, 3. У табл. 1, 2 наведено усереднені результати трьох паралельних досліджень складу та властивостей пірокарбону.

Встановлено, що пірокарбон – це неоднорідна речовина (для трьох відібраних для аналізу проб для визначення вмісту сірки X-променевим спектральним аналізом результати аналізу відрізняються). Крім цього, вміст сірки, визначений методами подвійного спалювання і X-променевим спектральним аналізом, відрізняється, що може бути зумовлене точністю методів вимірювання. Встановлено, що пірокарбон містить метали (всього ідентифіковано 11 металів), серед яких найбільший вміст належить Fe та Zn. Очевидно, що Fe потрапляє у пірокарбон із металокорду зношених шин. Цинк у виробництві шин використовують у вигляді оксиду як активатор сірчаної вулканізації та для запобігання деструкції каучука під дією ультрафіолетового випромінювання. Кальцій у вигляді оксиду або карбонату використовують у шинній промисловості здебільшого як наповнювач.

Таблиця 1

### Загальна характеристика пірокарбону

| № з/п | Показник            | Значення |
|-------|---------------------|----------|
| 1     | Зольність, % мас    | 17,35    |
| 2     | Вміст води, % мас   | 1,32     |
| 3     | Вміст летких, % мас | 4,95     |
| 4     | Вміст сірки, % масю | 2,64     |

Таблиця 2

### Вміст окремих елементів в пірокарбоні

| Елемент | Вміст, мг/кг |
|---------|--------------|
| Ca      | 29253,2      |
| V       | 12,0         |
| Cr      | 18,4         |
| Mn      | <0,1         |
| Fe      | 4773,4       |
| Ni      | 30,6         |
| Cu      | 511,6        |
| Zn      | 13399,0      |
| Mo      | 9,5          |
| Ba      | <0,1         |
| Pb      | 58,5         |

Таблиця 3

### Вміст сірки у пірокарбоні, визначений X-променевим спектральним аналізом

| Вміст, % мас |         |         |
|--------------|---------|---------|
| Проба 1      | Проба 2 | Проба 3 |
| 2,463        | 2,036   | 2,095   |

Здатність пірокарбону поглинати нафтопродукти вивчали за чотирма різними методиками, описаними вище, які моделюють різні варіанти розливу нафтопродуктів. Результати визначення сорбційної здатності пірокарбону за різними методиками наведено у табл. 4.

Таблиця 4

### Сорбційна здатність пірокарбону, визначена за різними методиками

| № з/п | Нафтопродукт        | Сорбційна здатність CЗ, г/г, визначена за методикою |      |      |      |
|-------|---------------------|---|------|------|------|
|       |                     | № 1   | № 2  | № 3  | № 4  |
| 1     | Сира нафта          | 1,45  | 1,36 | 1,07 | 1,05 |
| 2     | Моторна олива       | 1,34  | 1,30 | 1,13 | 1,11 |
| 3     | Відпрацьована олива | 1,22  | 1,15 | 1,20 | 1,18 |
| 4     | Дизельне паливо     | 1,14  | 1,10 | 1,31 | 1,22 |
| 5     | Бензин              | 1,07  | 1,02 | 1,46 | 1,39 |

Методика № 1 моделює той випадок, коли пірокарбон використовують для ліквідації або локалізації розливів нафти або нафтопродуктів. Встановлено, що для поглинання розлитих нафти і нафтопродуктів необхідно 1,07–1,45 г пірокарбону на 1 г нафтопродукту (або 107–145 % мас. на розлитий нафтопродукт). При чому, що легший нафтопродукт, то краще він поглинається пірокарбонном. Найменша сорбційна здатність пірокарбону характерна для сиріої нафти. Одна з очевидних причин цього – висока в'язкість нафти, що негативно впливає на змочування нею пірокарбону та на дифузію її компонентів в об'ємі частинок пірокарбону під час сорбції.

Методика № 2 моделює той випадок, коли пірокарбон наносять (засипають) на поверхню води, забруднену нафтопродуктами внаслідок їх проливу з метою локалізації розливів.

Встановлено, що питома витрата пірокарбону тим менша, чим менша густина нафтопродукту. Порівняно з поглинанням з твердої поверхні (методика № 1) для поглинання нафти і нафтопродуктів з поверхні води необхідна менша питома витрата пірокарбону (методика № 2). Це зумовлено тим, що пірокарбон має виражені гідрофобні властивості – він практично не змочується водою. Водночас пірокарбон, насичений нафтопродуктом, легше відділити від води, ніж зібрати з твердої поверхні.

Загальним недоліком методик № 1 і № 2 є те, що дуже важко встановити той момент, коли нафтопродукт вже повністю поглинутий пірокарбонном, тобто ці методики є наближеними і не можуть слугувати для встановлення абсолютної величини сорбційної ємності щодо конкретного нафтопродукту.

Більш точними, на нашу думку, є методики № 3 і № 4, які базуються на пропусканні нафти або нафтопродуктів через стаціонарний шар адсорбенту (пірокарбону).

Методика № 3 моделює той випадок, коли пірокарбон використовують як адсорбент для сорбування потоку нафти або нафтопродуктів. При цьому нафтопродукт пропускають через стаціонарний шар адсорбенту (пірокарбону) і так встановлюють його поглинальну здатність.

Встановлено, що поглинальна ємність пірокарбону щодо нафти і нафтопродуктів за цією методикою становить 1,07–1,46 г/г. Причому, на

відміну від попередніх методик, що важчий нафтопродукт, то менша кількість пірокарбону необхідна для його поглинання. Це пояснюється тим, що більш в'язкі нафтопродукти краще утримуються в об'ємі стаціонарного шару пірокарбону. Окрім поглинання нафти одиничними частинками пірокарбону, вона утримується і між його частинками.

Методика № 4 моделює той випадок, коли пірокарбон використовують як адсорбент для поглинання нафти або нафтопродуктів із водонафтової суміші, або з води, забрудненої нафтопродуктами. При цьому через стаціонарний шар адсорбенту (пірокарбону) пропускають суміш води і нафтопродукту і фіксують момент “проскоку” нафтопродукту.

Усі закономірності поглинання за цією методикою аналогічні попередній методиці (№ 3). Причиною меншої кількості пірокарбону, яка потрібна для поглинання нафтопродукту з її суміші з водою, є те, що момент “проскоку” нафтопродукту визначали за появою плівки нафтопродукту на водній поверхні візуально, що ускладнює встановлення абсолютного значення здатності до поглинання.

Після поглинання нафтопродукту насичений пірокарбон можна регенерувати або використати як паливо. Для регенерації пірокарбону доцільно використати установку піролізу гумових відходів. У цьому випадку поглинуті вуглеводні будуть десорбуватись, переходити у парову фазу і так сепаруватись від пірокарбону. Однак це потребує перевірки в умовах лабораторії.

Отже, на основі виконаних досліджень встановлено ще один перспективний напрямок використання пірокарбону – як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів, як на твердих, так і на водних поверхнях.

### Висновки

Вивчено основні властивості пірокарбону, одержаного в процесі піролізу гумових відходів та зношених автомобільних шин. Встановлено, що пірокарбон містить 2,0–2,7 % мас сірки. Також у його складі ідентифіковано 11 металів, зокрема Ca, Zn, Fe.

Встановлено, що пірокарбон не змочується водою натомість добре сорбує нафту та нафтопродукти. Розроблено чотири методики для ви-

вчення сорбційної здатності пірокарбону, які моделюють різні варіанти розливу нафтопродуктів.

Визначено, що здатність до поглинання нафти пірокарбоном за різними методиками складає 1,05–1,45 г/г. Здатність до поглинання нафтопродуктів знаходиться в межах 1,02–1,46 г/г та залежить від використаної методики та виду нафтопродукту.

Запропоновано використовувати пірокарбон як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів як на твердих, так і на водних поверхнях.

### References

1. Pyshyev, S., Lypko, Y., Chervinsky, T., Fedevych, O., Kułażyński, M., Pstrowska, K. (2023). Application of tyre derived pyrolysis oil as a fuel component. *South African Journal of Chemical Engineering*, 43, 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.12.003>.
2. Luo, S., Feng, Y. (2016). The production of fuel oil and combustible gas by catalytic pyrolysis of waste tire using waste heat of blast-furnace slag. *Energy Conversion and Management*, 136, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.12.003>.
3. Campuzano, F., Jameel, A., Zhang, W., Emwas, A., Agudelo, A., Martinez, J., Sarathy, S. (2021). On the distillation of waste tire pyrolysis oil: A structural characterization of the derived fractions. *Fuel*, 290 (3), 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120041>.
4. Nagursky, A., Khlibyshyn, Y., Grynysyn, O. (2017). Bitumen compositions for cold applied roofing products. *Chemistry & Chemical Technology*, 11(2), 226–229. <https://doi.org/10.23939/chcht11.02.226>.
5. Grynysyn, O. B., Khlibyshyn, J. Y., Nagursky, A. O., Nagursky, O. A. (2015). Metody odierzannya bitumiv z zalyshkiv pererobky vazkyh naft. *Technologicheskyy audit i rezervy proizvodstva*, 25(5/4), 45–48.
6. Mia, M., Islam, M., Rubel, R., Islam, M. Fractional distillation & characterization of tire derived pyrolysis oil. *Int. J. Eng. Technol.*, 3, 1–10. DOI: 10.19072/ijet.280568.
7. Qiao, Y., Chen, Z., Wu, X., Zheng, Y., Guan, S., Li, J., Yuan, Z., Li, Z. (2022). Analysis of comprehensive utilization of waste tire pyrolysis char by combustion method. *Fuel*, 312, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122996>.
8. Ryzhkov, S., Rudyuk, N., Markina, L. (2016). Research of thermal conductivity of the condensed mass of the wholewaste tires and determination of their optimum arrangement in the pyrolysis reactor. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 82 (4/5). 12–18. DOI: 10.15587/1729-4061.2016.73557.
9. Hrynyshyn, K., Skorokhoda, V., Chervinsky, T. (2022). Study on the Composition and Properties of Pyrolysis Pyrocondensate of Used Tires. *Chemistry & Chemical Technology*, 16(1). 159–163. <https://doi.org/10.23939/chcht16.01.159>.
10. Hrynyshyn, K. O., Skorokhoda, V. Y., Chervinsky, T. I. (2021). Sklad i vlastyvoli pirokondensatu pirolizu znoshenyh avtomobilnyh shyn. *Chemistry Technology and Application of Substances*, 4(2), 28–32.
11. Klimishyna, M. T. (2016). Stan ta perspektyvy rozvytku tehnologiy pererobky shyn ta ih vplyv na dovkillja. *Technologicheskyy audit i rezervy proizvodstva*, 32(6/2), 57–63.
12. Glibovytska, N. I., Plaksij, L. V. (2019). Efektyvnist poglynnannya naftysorbentamy pryrodnoho ta shtuchnoho pohodzennja. *Scientific Bulletin of UNFU*, 29(6), 76–78.
13. Zelenjko, Y. V., Soroka, M. L., Bojchenko, S. V. (2012). Prychynno-naslidkove obgruntuvannja do rozrobky novyh sorbentiv dlja likvidacii avarijnyh i tehnologichnyh emisij naftoproduktiv. *Naukoyemni Tehnologii*. 3(15), 31–35.
14. Svetkina, O., Netyaga, O., Tarasova, G., Ly-sytska, S. (2016). *Osnovy tehnichnogo analizu vuhillja*. Dnipro: DNVZ “NGU”.

S. O. Hrynyshyn<sup>1</sup>, Z. O. Znak<sup>1</sup>, K. O. Hrynyshyn<sup>2</sup>, V. Y. Skorokhoda<sup>2</sup>

Lviv Polytechnic National University,

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances,

<sup>2</sup> Department of Chemical Technology of Plastics Processing

### USE OF PYROCARBON OBTAINED IN THE PROCESS OF PYROLYSIS OF RUBBER WASTE FOR ABSORPTION OF OIL AND PETROLEUM PRODUCTS

The paper describes the results of studying the composition and properties of pyrocarbon obtained during the pyrolysis of rubber waste. The ability of pyrocarbon to absorb oil and oil products was determined using four developed methods. It has been established that pyrocarbon can find practical use as an adsorbent for the collection and localization of spills of oil and oil products on solid and water surfaces.

**Key words:** rubber waste; pyrolysis; pyrocarbon; adsorbent; oil; petroleum products.