

УДК 628.4.037.002.8:628.475.4(045)

**О.І. Запорожець**, д.т.н., проф.  
**О.О. Вовк**, к.т.н., доц.  
**Ю.С. Нікітченко**, асп.

## АНАЛІЗ СТРУКТУРНО-ГРУПОВОГО І ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПІРОКОНДЕСАТУ ТА ЙОГО ПРОДУКТІВ

Національний авіаційний університет

<sup>1</sup>E-mail: zap@nau.edu.ua

E-mail: o.o.vovk@mail.ru

E-mail: j.nikitchenko@inbox.ru

*Наведено результати дослідження структурно-групового та хімічного складу піроконденсату та продуктів, отриманих методом атмосферної ректифікації піропродукту. Визначено перспективні напрями екологічної та безпечної реалізації рідкого продукту переробки відходів.*

**абсорбційна хроматографія, алкани, бензол, відпрацьовані покриття, нафти, піропродукти**

### Вступ

Шини належать до групи споживчих товарів, які є необхідними та важливими для економіки будь-якої країни. Але після закінчення терміну їх експлуатації вони перетворюються на багатотоннажні відходи, які не лише займають значні площі під звалища, а й становлять загрозу для навколишнього середовища та здоров'я людини [1; 2].

З огляду технології перероблення шинних відходів та потреби в забезпеченні до-датковими енергоносіями, термічне перероблення гумових відходів, зокрема низькотемпературний піроліз, є одним із перспективних методів утилізації завдяки технологічному рівню обладнання та якісно-кількісним параметрам отриманих вторинних продуктів.

Піроліз дозволяє отримати продукт-сировину для виробництва альтернативних моторних палив – піроконденсат [3]. Перспективність цього продукту зумовлено подібністю його фізико-хімічних властивостей з нафтопохідними продуктами.

Додаткове очищення (наприклад, за допомогою методу прямої гідрогенізації) сприятиме підвищенню якісних та екологічних властивостей кінцевих продуктів [4].

### Зв'язок із науковими та практичними завданнями

Подібність фізико-хімічних властивостей піроконденсату з властивостями, наприклад, пічного палива чи мазуту, є причиною дещо помилкового уявлення про можливі сфери його реалізації та застосування.

Найчастіше піропродукт використовують як пічне паливо, але наявність бензинової фракції в ньому (близько 30% об.) ставить під загрозу безпечність такого використання [1; 5].

Значна кількість ароматичних вуглеводнів у піропродукті призводить до забруднення навколишнього середовища, тому їх видалення має сприяти підвищенню екологічних властивостей продукту, наприклад через зниження вмісту бензолу та толуолу [6].

Така ситуація склалася через брак достовірних лабораторних даних, оскільки більшість досліджень властивостей піроконденсату проводяться без визначення достовірних показників, адже істинна (тобто комерційна) мета подібних досліджень свідомо обмежує та звужує спектр результатів, які можна отримати без попереднього комерційного осмислення можливостей реалізації.

Чисельні результати досліджень з подібними формулюваннями показали можливість маніпулювання отриманими даними залежно від напряму комерційної діяльності замовника, однобоке сприйняття всіх можливостей як процесу, так і властивостей продуктів. Тому отримання незаангажованих результатів та висновків є першочерговим завданням під час вивчення можливих сфер безпечного та екологічного застосування піропродукту.

**Мета роботи** – дослідження структурно-групового та хімічного складу піроконденсату, який одержують під час термічного перероблення відпрацьованих покриттів, та продуктів, отриманих методом атмосферної ректифікації піроконденсату, оцінювання перспективних напрямів безпечного та екологічного застосування піроконденсату та продуктів її ректифікації.

### Структурно-груповий та хімічний склад піроконденсату та його продуктів

Визначення структурно-групового складу продукту є практичною необхідністю, оскільки різний пропорційний вміст вуглеводнів парафінових, нафтових та ароматичних груп у паливному продукті впливає на його експлуатаційні властивості [7; 8].

Для виконання лабораторних дослідів було використано декілька методів:

– метод прискореної рідкої адсорбційної хроматографії для вивчення хімічного складу продукту;

– метод інфрачервоної спеутрометрії та мас-спектрометрії для визначення структурно-групового складу;

– метод газорідинної хроматографії для вивчення властивостей фракції 38–180° С, одержаної під час атмосферного ректифікації піропродукту.

Детальне вивчення особливостей хімічної будови компонентів, що входять до складу рідкого продукту піролізу, виконане у процесі його поділу на ряд вузьких фракцій методом рідкої адсорбційної хроматографії. Результати дослідження фізико-хімічних властивостей, отриманих бензинової та дильної фракцій піроконденсату наведено в табл. 1.

Таблиця 1

#### Фізико-хімічні властивості фракцій

Показник	Фракція		ГОСТ
	38–180° С	180–350°С	
Густина за T = 20°С, кг/см <sup>3</sup>	753	844	3900-85
Масова частка сірки, %	0,58	0,86	13380-81
Йодне (бромне) число, гI <sub>2</sub> /100 мл	57,1	67,6	2306.11-74
Концентрація фактичних смол, мг/100 мл	27,0	49,1	8489
Корозія на мідній пластині	Витримано	Витримано	6321

На наступному етапі дослідження отримані фракції проаналізували за допомогою методів інфрачервоної спектроскопії та мас-спектрометрії. Інфрачервоні спектри-спектри продукту піролізу та фракцій його хроматографічного розділення записувалися на спектрометрі SPECORD IR-75 в межах довжини хвиль 600–4000 см<sup>-1</sup>.

Мас-спектри знімалися на приладі LKB-2091 за прямого введення зразка в іонне джерело з енергією іонізації 70 еВ. Отримані дані у фракціях 38–180°С та 180–350°С рідкого продукту піролізу шин (за ГОСТ 8489) наведено в табл. 2.

Таблиця 2

#### Аналіз вмісту можливих типів вуглеводнів

Вуглеводні структури	Масова частка, %	
	Фракція 38–180° С	Фракція 180–350°С
Парафінові	10,4	3,8
Нафтенів та олефінові	47,8	32,9
Нафтени		
моноциклічні та моноолефіни	16,4	5,7
біциклічні,		
цикломоноолефіни, дієни	31,4	12,0
трициклічні,		
циклодіолефіни, трієни	–	6,4
тетрациклічні	–	8,8
Ароматичні	34,2	51,9
Бензольні		
Алкібензоли	25,6	30,0
Алкінілбензоли, мононафтенбензоли (тетраліни),		
індени	8,6	11,1
Дінафтенбензоли	–	7,3
Нафталінові	–	2,9
Бензтіофени	–	0,6
Кисневмісні аліфатичні сполуки, дібутилфталати	5,5	8,2
Сірковмісні аліфатичні сполуки	2,1	3,2

Композиційний склад фракції 38–180° С досліджувався методом газорідинної хроматографії з використанням приладу НР5890. Результати досліду подано в табл. 3.

Таблиця 3

#### Ідентифікація вуглеводнів

Тип вуглеводнів	Масова частка вуглеводнів, %
Бензол	1,4
Толуол	9,7
Тіофен	2,2
Етилбензол	4,0
Ксилол	11,9
Стирол	0,5
Вінілбензол	–
Алкіл- та алкенілбензол С <sub>9</sub>	5,7
Індан	2,0
Інден	0,4

В інфрачервоних-спектрах досліджуваних зразків чітко видно інтенсивні смужки поглинання, що належать до валентних коливань СН- зв'язків, характерних для СН<sub>2</sub>- та СН<sub>3</sub>- груп (2960, 2920, 2850, 1460, 1380, 720 см<sup>-1</sup>), аліфатичних та циклопарафінових вуглеводнів, у складі яких є ланцюги із чотирьох та більше метиленових СН<sub>2</sub>- груп. Чітко виражена наявність і ароматичних кілець (3080, 3050, 3003, 1600-1675, 1450, 1600 см<sup>-1</sup>), серед яких є як монозаміщені бензолу (660,

700–760  $\text{cm}^{-1}$ ), так і дізаміщені структури (960–1000, 735–770  $\text{cm}^{-1}$ ), а також біциклічні ароматичні структури (аценафтени, тетраліни, декаліни, та нафталіни), про що свідчить наявність смуг 1600, 1450, 790  $\text{cm}^{-1}$ .

Деякі алкільні замітники вказаних ароматичних структур містять також і ненасичені ланцюги (1720, 980, 890, 780  $\text{cm}^{-1}$ ).

Проте незначна інтенсивність цих смуг вказує на переважання вуглеводних структур з включенням в їх склад парафінових, ізопарафінових, циклопарафінових та нафтенно-ароматичних структур (3050, 1600, 1525, 1500, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ ).

Смугу 1460  $\text{cm}^{-1}$  можна віднести до асиметричних деформаційних коливань С-Н-зв'язки в структурі С-СН<sub>3</sub>, а смугу 1380  $\text{cm}^{-1}$  – до деформаційних коливань ізопропільного радикала, сполучену з ароматичним кільцем.

Аліфатичні вуглеводні в продукті піролізу мають склад та структуру, які характерні для полізопренових сполук  $\{-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\}$ , де  $n > 4$ .

Про ненасичені структури свідчить не лише високе йодне число, але й дані мас-спектрометричного аналізу.

У досліджуваному продукті масова частка інданів та тетралінів становить до 6% та динафтенбензолів – до 4,0%.

Структуру останніх установити не вдалося, хоча, якщо брати до уваги температуру кипіння та молекулярну масу, ці похідні мають містити невеликі бокові алкільні замітники, кількість яких не перевищує двох.

Для інфрачервоних спектрів наявність смуг поглинання 1640–1680, 980–800  $\text{cm}^{-1}$ , а також плеча смуги 1780  $\text{cm}^{-1}$  характерно для транс-дізаміщених лінійних ненасичених та вініліденових вуглеводнів.

Зміщення вказаних смуг поглинання в ділянку низьких хвильових чисел може свідчити про сполучення ненасиченого вуглеводного радикала з циклоаліфатичними та/чи ароматичними структурами.

Фракцію 38–180°C досліджували методом газової хроматографії, кількісну оцінку ненасичених вуглеводнів визначали як у вихідному зразку, так і у зразку після селективного очищення на силікагелевій колонці, яка насичена AgNO<sub>3</sub>.

Залишок, який не піддався переганянню за атмосферного тиску, є в'язкою темною рідиною з кінематичною в'язкістю за температури 50°C – 12 сСт. Масова частка залишку (смоляний залишок) – 35,0%.

Смоляний залишок детально дослідити не вдалося, оскільки його неможливо повністю випарити в іонному джерелі мас-спектрометра. Ця фракція містить переважно більш високомолекулярні поліциклічні ароматичні вуглеводні (пірени, хризени, антрацени), а також кисне-сірковмісні сполуки та алкілфеноли. Це високополярний продукт окиснення органічних гетеросполук,

ненасичених та ароматичних вуглеводнів. В їх складі міститься більше ароматичних структур (3050, 1600, 1500, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ ) та карбонільвмісних сполук. Смолоподібні продукти виражені різними кисневмісними сполуками – складні ефіри, оксикислоти, кетони (1420  $\text{cm}^{-1}$ ).

Широка смуга 4000–3400  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням ОН-груп, що входять до складу багатоатомних спиртів, а також фенолів (1410–1310, 1140–1230, 1170–1110  $\text{cm}^{-1}$ ).

Зміщення смуги поглинання ОН-груп до 3400  $\text{cm}^{-1}$  характерно для міжмолекулярного водневого зв'язку в димерах та асоціатах.

### Оцінювання можливих напрямів реалізації піроконденсату

Без додаткового хімічного оброблення та з мінімальними витратами піроконденсат рекомендують використовувати як компонент для отримання малосірчистого пічного палива для теплогенераторів побутових опалювальних установок чи асфальтобетонних сумішей для дорожнього будівництва, оскільки для цих технологій невисока хімічна стабільність піроконденсату є прийнятною, хоча при цьому слід дотримуватися обмеження в температурі спалаху – не нижче 45° С. Також можливе використання у складі сузових малов'язких палив [9].

Практика реалізації піроконденсату в Україні передбачає його застосування передусім як пічне паливо. Але важливою умовою такої реалізації є додаткове технологічне доведення до нормативних вимог для відповідності нормам ТУ 38.10156-87 для пічного палива.

Слід попередньо виділити бензинову фракцію з рідкого продукту, вміст якої становить близько 30% об. Про це свідчить, насамперед, температура відгонки 10 % вуглеводного продукту, яка є досить низькою порівняно з нормою. Наявність бензинової фракції в пічному паливі може стати причиною пожежі чи вибуху [10; 11].

Для досягнення інших необхідних нормованих показників можна використовувати метод змішування рідких вуглеводнів з іншими нафтовими продуктами, але в разі додавання більш легких фракцій температура спалаху буде знижуватися. Можна використовувати спеціальні хімічні продукти як домішки та присадки.

Оскільки рідкі вуглеводні є переважно концентратом олефіно-нафтенно-ароматичних вуглеводнів (близько 94%), піроконденсат можуть використовувати як цінну сировину для отримання високоякісного палива циклопарафінової основи. Для цього здобутий продукт треба піддати процесу високо температурного гідрування та гідроочищення (масова частка загальної сірки становить 0,73%).

Окрім цього, використання методу атмосферної ректифікації дозволяє одержати фракцію вуглеводнів з температурними межами википання

38–180° С («бензинова»), але через підвищений вміст неграничних вуглеводнів в їх складі (близько 25%) рекомендується використовувати не більше 10% об'єму такої фракції як складовою високооктанового компонента товарного бензину.

Октанове число рідини становить 75–85 одиниць.

Завдяки підвищеному вмісту ароматичних вуглеводнів, рідка фракція характеризується задовільними антидетонаційними властивостями. Але наявність у них ненасичених вуглеводнів, особливо стирулу та сполучених дієнів, суттєво знижує їх хімічну стабільність.

Ненасичені (олефінові) вуглеводні, які містяться в продукті піролізу, рекомендують видаляти шляхом атмосферної чи азеотропної відгонки, які надалі можна використовувати для приготування композиційних сумішей селективних розчинників, які використовують для видалення нафтових асфальтосмолисто-парафінових відкладень, механічних домішок та шламів із донних відкладень ставків-накопичувачів нафтопереробних заводів, резервуарів для зберігання та перекачування нафти і нафтопродуктів.

Вміст лімонена та інших терпенових вуглеводнів не перевищує 1,5%.

Фракція 180–350°С, яка переважно містить ароматичні та ненасичені вуглеводні, є цінним матеріалом для отримання алкілбензолів, нафталіну, полімерів та інших видів хімічної сировини та напівпродуктів.

Оскільки в досліджуваному продукті містяться високосмолисті сполуки та механічні домішки, то в разі подальшого хімічного та технологічного перероблення доцільно виконувати попередню стадію вакуумного фільтрування та декантацію вказаного продукту за температури 50–60° С для зменшення вмісту таких сполук та домішок.

## Висновки

1. Піроконденсат – рідка фракція вуглеводнів, що утворюється в процесі конденсації парогазової суміші під час термічної деструкції гумовмісних товарів. Це складна суміш індивідуальних вуглеводнів, композиційний склад якої залежить від умов перебігу процесу термічного оброблення, тому вона не має визначених фізичних констант. В умовах промислової утилізації шин рекомендується виконувати аналіз фізико-хімічних властивостей кожної нової партії піроконденсату (за основними показниками, експрес-методами).

2. У результаті дослідження піроконденсату – рідкого продукту піролізу відпрацьованих шин для транспортних засобів методами мас-спектрометрії та інфрачервоної спектроскопії встановлено, що рідкі вуглеводні містять в своєму складі дуже мало парафінових вуглеводнів – близько 4,5% мас., вміст циклопарафінових – 24,4% мас., а вміст ароматичних вуглеводнів складає близько 30% мас. (при цьому виявлено значну кількість гібридних парафіноциклічних

та нафто-ароматичних структур). Характерним є високий вміст ненасичених вуглеводнів, приблизно 35 % мас. у перерахунку на вихідний зразок.

3. Сумарний вміст фракцій в продукті становить 80% (64% мас.), в тому числі вуглеводнів, характерних для «бензинових фракцій» (з межами википання 38–180°С) – близько 22,59% мас. та для «дизельної фракції» (180–350°С) – близько 41,36% мас., смолотвірних речовин – 35% мас.

4. Важливим напрямом застосування рідкого продукту піролізу шинних відходів може бути його використання як альтернативного замітника пічного палива за умови доведення окремих показників до норм відповідного галузевого стандарту.

5. Іншими перспективними напрямками застосування піроконденсату є:

- як сировину для отримання високоякісного палива цикло-парафінової основи;
- як сировину для отримання алкіл бензолів, нафталіну, полімерів та інших видів хімічної сировини та напівпродуктів (фракція 180–350°С);
- як компонент для отримання малосірчистого пічного палива для теплогенераторів побутових опалювальних установок чи асфальтобетонних сумішей для дорожнього будівництва.

## Література

1. *Shulman Valerie L. Tire Recycling after 2000: Status and Options / Valerie L. Shulman – France, ETRA Publications, 2000. – 200 p.*
2. *Гуля В.Е. Регенерация и другие методы переработки старой резины: сб. ст. / В.Е. Гуля, П.Н. Орловский, И.А. Шохин. – М.: Химия, 1966. – 140 с.*
3. *Булавин А.В. Переработка автомобильных шин методом низкотемпературного пиролиза / А.В. Булавин, В.Н. Пашкевич. – Л., 1999. – 123 с.*
4. *Технологічний регламент експериментально-промислової установки УММ-01-005 для утилізації відпрацьованих шин та інших гумових відходів. – Кривий Ріг: ТОВ «ПромГідроСпецБуд», 2004. – 15 с.*
5. *Comparative Study on the Combustion and Emissions of Waste Tire Crumb and Pulverised Coal / Y.A. Levendis, A. Atal, J. Carlson, et all. // Environmental Science and Technology. – Vol. 30, No. 9. – 1996.*
6. *Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2001. – 193 с.*
7. *Полякова А.А. Масс-спектрометрия в органической химии / А.А. Полякова, Р.А. Хмельницкий. – Л.: Химия, 1972. – 386 с.*
8. *Полякова А.А. Масс-спектральный анализ в нефтепереработке и нефтехимии. Нестандартные методики / А.А. Полякова. – М.: ВНИИ НП, 1988. – 114 с.*
9. *Pettengale M. Successful Solutions to Scarp Tire Management and Recycling / M. Pettengale, E. Darwin // Environment Department, State of New Mexico, 1997.*

10. American Society for Testing and Materials «Standard Practice for Use of Scrap Tires in Civil Engineering Applications, Standard Method D 6270-98». – Vol. 09.02, ASTM, West Conshohocken, Pennsylvania, 1998.

11. *Blumenthal M.* Report of the Scrap Tire Management Council / M. Blumenthal, J. Serumgard. – Amsterdam. – 1998.

Стаття надійшла до редакції 19.02.10.

**А.И. Запорожец, О.О. Вовк, Ю.С. Никитченко**

### **АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПИРОКОНДЕСАТА И ЕГО ПРОДУКТОВ**

Национальный авиационный университет

**абсорбционная хроматография, алканы, бензол, нафтенy, отработанные покрышки, пиропродукты**

Характеристики физико-химических свойств пироконденсата, например, присутствие бензиновой фракции пиропродукта не отвечают нормам действующих стандартов на нефтепродукты, поэтому применение его без технологического доведения невозможно с точки зрения технической и экологической безопасности. Большинство исследований свойств пироконденсата проводятся не для определения достоверных лабораторных показателей, поскольку коммерческая цель сознательно ограничивает и сужает спектр результатов. Независимые результаты и заключения необходимы для изучения безопасного и экологического применения пиропродукта. Для выполнения лабораторных исследований было использованы метод ускоренной жидкой абсорбционной хроматографии для изучения химического состава продукта, метод ИК- та масс-спектрометрии для изучения структурно-группового состава и метод газожидкостной хроматографии для изучения свойств фракции 38–180° С, полученной при атмосферной ректификации пиропродукта. Детальное изучение особенностей химического строения компонентов, входящих в состав жидкого продукта пиролиза, было выполнено за счет его разделения на несколько отдельных фракций методом жидкой адсорбционной хроматографии. Без дополнительной химической обработки и с минимальными расходами пироконденсат рекомендуется использовать как компонент для получения малосернистого печного топлива для теплогенераторов бытовых отопительных установок или асфальтобетонных смесей для дорожного строительства. Жидкие углеводороды в основном состоят из концентрата олефино-нафено-ароматических углеводородов, поэтому пироконденсат может быть ценным сырьем для получения высококачественного топлива циклано- парафиновой основы. Использование метода атмосферной ректификации позволяет получить фракцию углеводородов с температурными границами вскипания 38–180° С, но из-за повышенного содержания неграничных углеводородов в их составе рекомендуется использовать не больше 10% такой фракции в качестве составляющего компонента товарного бензина. Таким образом, пироконденсат является перспективным компонентом для замены традиционных нефтепродуктов, а исследование его свойств необходимо для поиска новых источников альтернативных энергоносителей.

**Oleksandr I. Zaporozhets, Oksana O. Vovk, Yulia S. Nikitchenko**

### **RESEARCH OF GROUP AND CHEMICAL COMPOSITION OF PYROCONDENSATE AND ITS PRODUCTS**

National Aviation University

**adsorption chromatography, alkanes, benzenes, naphthenes, pyro-products, scrap tires, treatment**

Identity of physical-chemical properties of pyrocondensate with properties of oil-derived products is a reason of erroneous assumption about possible spheres of its application. For example, most spreaded application is like a substitution of heating oil or mazut, but petrol fraction (ab. 30 % of mass) makes this use risky. And some others characteristics don't correspond to the norms of legacy standards on oil-derived products. That's why direct using without any technological operations is impossible basing on the technological and ecological safety. Main reason of pyrocondensate incorrect use is connected with insufficient level of investigations and lack of independent and true data of laboratory tests. As far as most laboratory investigations on characteristics and properties of pyro-product are conducted without aim to obtain true information, as real (commercial) goal of similar tests contributes supraliminal limitation and restrict of results, which could be get without any commercial understanding of possibilities of realization. That's why the receiving of independent results and conclusions is a first-priority task during study of possible spheres of safety and ecological friendly use of pyrocondensate. There were used few methods for laboratory tests, namely: method of accelerated liquid adsorption chromatograph to study a chemical composition of the product, method of infrared and mass-spectrometry to determine a group composition and method of gas fluid chromatograph to investigate a properties of fraction 38°–180° C, obtained at the atmospheric refraction of pyrocondensate. Detailed study of components chemical structure, which are contained in pyro-product, was conducts due to its separation on some narrow fractions by the method of liquid adsorption chromatography. On the base of results of laboratory tests there was established, that without additional chemical treatment and with minimum economics this product, obtained from scrap tires, can be use like a component for production of low-sulfur heating oil, low-viscous watercraft fuel or asphalt mixtures. Since pyro-condensate is a concentrate of olefins- naphthenes-aromatic hydrocarbons (approx. 94%), it can be use as a raw-material for production of high-quality fuels of naphthenes-parafins base. Method of atmospheric rectification allows obtaining a fraction of hydrocarbons with final boiling point 38–180° C (gasoline fraction), but because of high content of unsaturated hydrocarbon use only 10% of this fraction as a component for high-octane fuel. Generically pyrocondensate is a perspective component for substitution of traditional oil products and investigation of its properties is actual task on the way for looking of new sources of alternative energy-carriers.