

УДК. 543.544.942: 543.51: 66.092-977

ГЕРЦЮК М.М., КОВАЛЬЧУК Т<sup>1</sup>, КАПРАЛ К<sup>1</sup>, ЛИСИЧЕНКО Г.В., СОБОТОВИЧ Е.В.**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН МЕТОДОМ ДВОМІРНОЇ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ.**

Розвиток технологій переробки відходів є однією з актуальних завдань сучасності. Вирішення цього завдання сприяє очищенню й оздоровленню навколишнього середовища, а також дозволяє розширити сировинну базу для промисловості. Використання піролізу органічних відходів може виступати як джерело альтернативного палива. Одним з видів таких відходів є відпрацьовані автопокришки. Піроліз гумових шин призводить до отримання газоподібних горючих продуктів, піролізної рідини і твердого залишку - вуглецю з адсорбованими на ньому продуктами піролізу. Методом двомірної газової хроматографії в поєднанні з мас-спектроскопією проаналізовано склад піролізної рідини. Ідентифіковано близько 6500 органічних сполук: насичених, ненасичених, ароматичних вуглеводнів, похідних тіофену, циклічних аміносполук. За вмістом сполук піролізна рідина близька до дизельного палива і може використовуватись як альтернативне паливо.

**Ключові слова:** двомірна газова хроматографія, мас-спектроскопія, піроліз, автошини

Развитие технологий переработки отходов является одной из актуальных задач современности. Решение этой задачи способствует очистке и оздоровлению окружающей среды, а также позволяет расширить сырьевую базу для промышленности. Использование пиролиза органических отходов может выступать в качестве источника альтернативного топлива. Одним из видов таких отходов являются отработанные автопокрышки. Пиролиз резиновых шин приводит к получению газообразных горючих продуктов, пиролизной жидкости и твёрдого остатка - углерода с адсорбированными на нём продуктами пиролиза. Методом двумерной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектроскопией проанализирован состав пиролизной жидкости. Идентифицировано около 6500 органических соединений: насыщенных, ненасыщенных, ароматических углеводородов, производных тиофена, циклических аминосоединений. По содержанию веществ пиролизная жидкость близка к дизельному топливу и может использоваться в качестве альтернативного топлива.

**Ключевые слова:** двумерная газовая хроматография, мас-спектроскопия, пиролиз, автопокрышки

The development of the technologies of processing by-products is one of the urgent tasks of the present. Solution of this problem is instrumental in cleaning and sanitation of environment, and also it makes it possible to enlarge raw-material base for the industry. Pyrolysis of organic wastes can come out as the source of alternative fuel. The finished tire covers are one of the forms of such wastes. The pyrolysis of rubber tires leads to obtaining of gaseous combustible products, pyrolytic liquid and solid residue, which is carbon with the adsorbed products of pyrolysis. By the method of two-dimensional gas chromatography in combination with mass-spectroscopy we analyzed the composition of pyrolytic liquid. About 6500 organic compounds have been identified: the saturated, unsaturated, aromatic

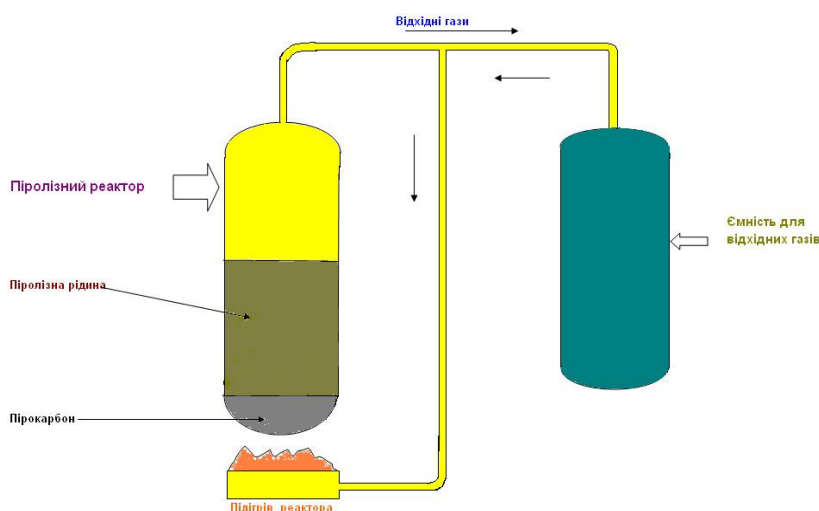
hydrocarbons, the derivatives of thiophene, cyclic aminocompounds. By its composition pyrolytic liquid is close to the diesel fuel and can be use as the alternative fuel.

**Key words:** two-dimensional gas chromatography, mass-spectroscopy, pyrolysis, rubber tires

Впровадження нових технологій утилізації і переробки відходів є одним із актуальних завдань, що зараз стоять перед людством. Ці технології повинні бути ефективними і достатньо універсальними для переробки різноманітних за складом відходів, а продукти переробки мають бути придатними і безпечними для подальшого використання. До технологій, що зараз інтенсивно розвиваються відносяться і технологія піролізу органічних відходів. В результаті термічного розкладу органічних речовин утворюється суміш продуктів піролізу, що морже використовуватись, як альтернативне паливо. Слід зазначити, що проблема одержання енергетичних ресурсів в наш час набуває особливої актуальності в зв'язку з вичерпанням покладів і подорожчанням нафти та газу.

Серед органічних відходів особливу нішу займають вироби з гуми та інших синтетичних полімерних матеріалів. Вони відзначаються високою стійкістю до розкладу в умовах навколишнього середовища і можуть зберігатись невизначено довгий час забруднюючи його. До цього виду відходів відносяться відпрацьовані шини автомобілів. Враховуючи інтенсивний розвиток автотранспорту, кількість відпрацьованих автопокришок невпинно зростає. Використання піролізу є однією з найбільш перспективних технологій переробки авто шин

Принципова схема установки для піролізу, показана на рис.1, включає реактор, в якому проводиться термічний розклад, система підігріву реактора, трубопроводу для відхідних газів і ємності для їх накопичення.



**Рис.1** Принципова схема установки для піролізу авто шин.

При нагрівання реактора до 400 - 600<sup>0</sup>С подрібнені авто шини зазнають піролітичного розкладу . При цьому виділяється значна кількість газоподібних речовин, утворюється рідка фракція - піролітична рідина, а також твердий залишок, пірокарбон, який являє собою вуглець з адсорбованими на ньому органічними речовинами. Гази, що утворюються в процесі піролізу використовуються, як паливо, і частина з них - для підігріву реактора. Піролітична рідина також застосовується котельнях, як альтернативне паливо.

З метою ідентифікації органічних сполук, що входять до складу цієї рідини використовувалася двомірна газова хроматографія (ГХ x ГХ) в поєднанні мас-спектрометричним детектуванням.

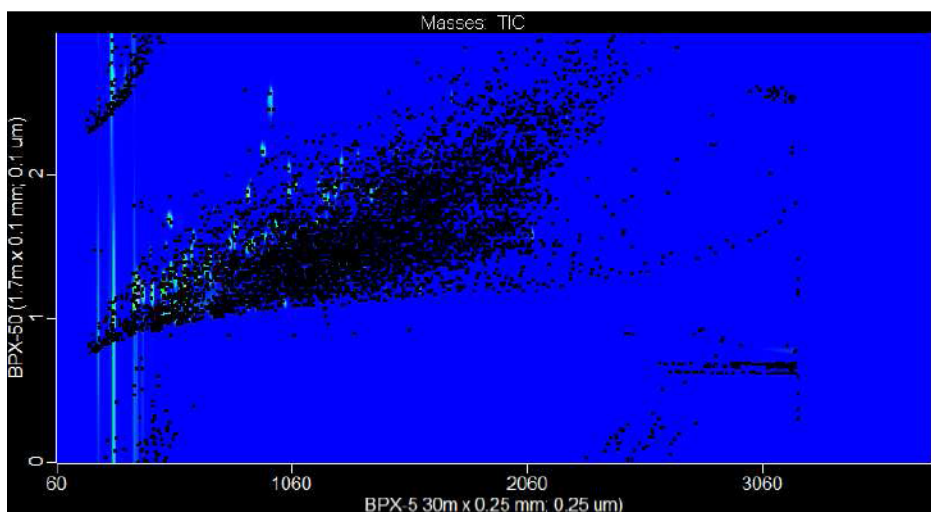
### **Експериментальна частина**

В дослідженнях використовувалась система для двомірної газової хроматографії "Pegasus 4D", виробництва фірми "LECO", яка включала газовий хроматограф Agilent 6890 GC з неполярною капілярною колонкою ВРХ-5 (30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм), полярною колонкою ВРХ-50 (1,7 м x 0.1 мм x 0.1 мкм), кріоскопічним модулятором, а також час-пролітний мас-спектрометр. Температура інжектора хроматографа - 340°C, розділення потоку - 1: 200. Програма зміни температури термостата колонок включала нагрів до 70°C (1 хв) з подальшим підняттям температури з швидкістю 5°C/хв до 330°C (10 хв); газ-носії – гелій. Мас-спектроскопічні визначення проводили методом електронно-ударної іонізації з енергією іонізації - 70 еВ. Для обробки даних досліджень використовували програмне забезпечення "ChromaTOF" з використанням алгоритму деконволюції [1].

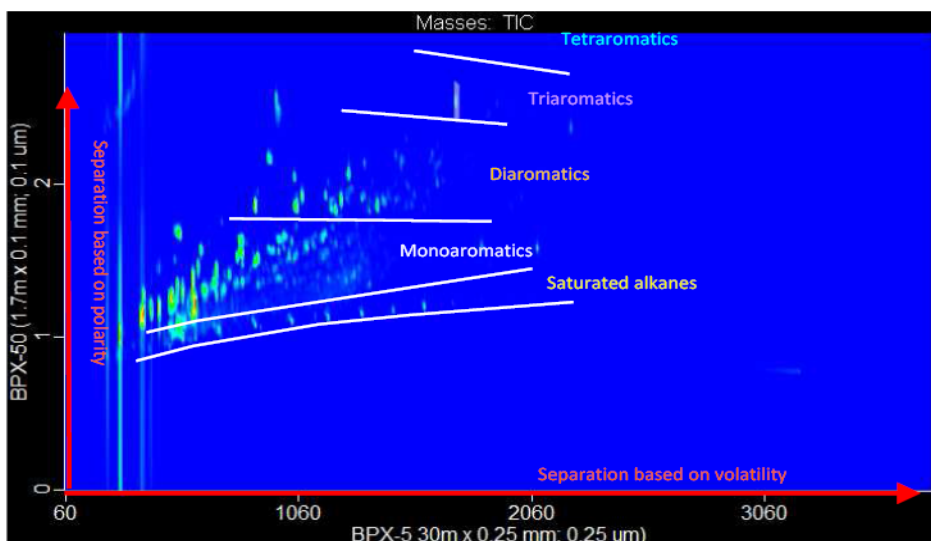
### **Обговорення результатів досліджень**

На хроматограмі, одержаній в результаті проведених досліджень визначено біля 6500 речовин (рис. 2). Ці речовини розміщуються в певному порядку, що визначається, при проходженні через першу неполярну колонку, молекулярною вагою і леткістю досліджуваних речовин, та їх полярними властивостями - при розділенні на другій полярній колонці (рис. 3).

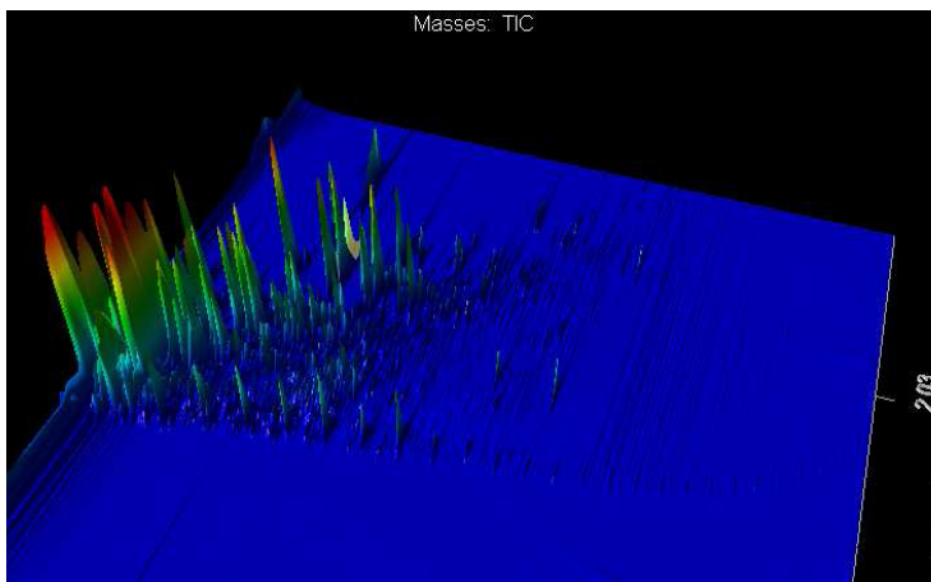
Леткі речовини з малою молекулярною вагою виходять раніше і розміщуються в лівому нижньому кутку хроматограми. З зростанням молекулярної ваги та полярності органічних сполук їх розташування зміщується в правий верхню частину хроматограми. Згідно з цим в нижній частині хроматограми розміщуються насичені і ненасичені вуглеводні. Достатньо широко представлені дієнові вуглеводні, що зумовлено структурою каучуків, що зазнали розкладу. Над цією зоною знаходиться ділянка моноароматичних сполук (бензол, тіофен та їх похідні), вище – діароматичні речовини (похідні нафталіну, бензофурану, бензотіофену, бензотіазолу, індолу, хіноліну). В верхній частині хроматограми лежать зони три- (похідні антрацену, фенантрени, флуорену, дібензофурану, дібензотіафену) і тетраароматичних сполук (похідні пірену, бензантрацену).



**Рис. 2** ГХ x ГХ хроматограма піролізної суміші.



**Рис. 3** ГХ x ГХ хроматограма піролізної суміші. Розміщення сполук.



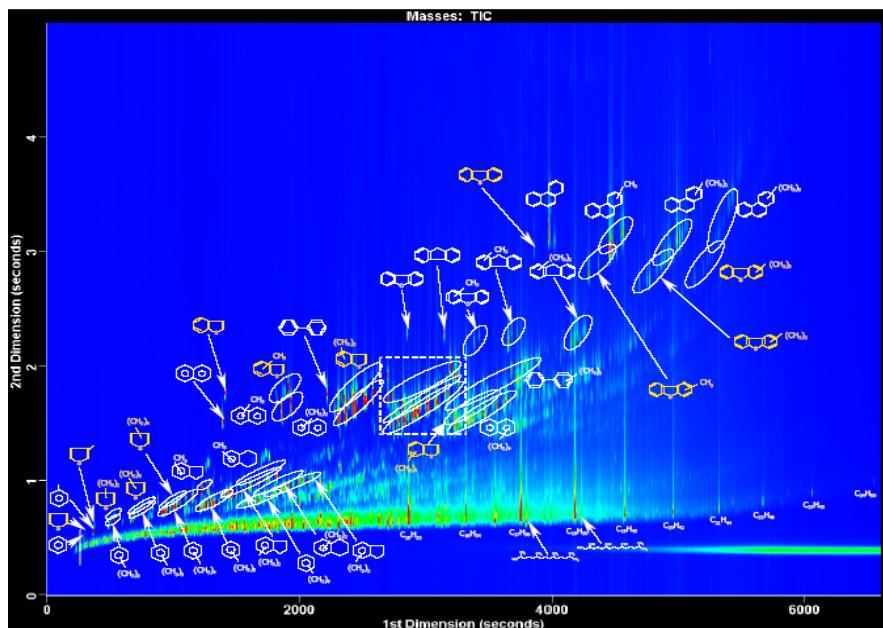
**Рис. 4** ГХ x ГХ хроматограма піролізної суміші в тримірному просторі

Як видно з рис. 4, що відображає цю хроматограму в тримірному просторі, інтенсивність піків в нижній правій частині значно більша, ніж в правій верхній частині. Це означає, що переважну частину піролізної суміші складають низькомолекулярні леткі фракції, які в значній мірі визначають споживчі якості піролізної суміші, як альтернативного палива.

Окрім вуглеводнів в піролізній рідині міститься значна кількість сполук до складу яких входять атоми азоту, сірки галогенів. Сполуки азоту представлені у вигляді органічних амінів, нітросполук, гетероциклічних сполук - похідних піридину, індолу, хіноліну, акридину

Сполуки сірки зустрічаються в основному як похідні тіофену (моноароматичні сполуки), дібензотіофену (ттароматичні сполуки). В суміші міститься незначна кількість галогеновмісних сполук, в основному, у вигляді похідних моноароматичних вуглеводнів.

Таким чином, піролітична рідина, що утворюється в результаті термічного розкладу автошин є складною сумішшю органічних сполук, значну частину з яких складають вуглеводні. За своїм складом ця суміш нагадує нафтопродукти, зокрема, дизельне паливо ( рис.5).



**Рис. 6** ГХ x ГХ дизельного палива [2 ].

На двомірній хроматограмі дизельного палива розміщення органічних сполук відповідає описаним вище закономірностям. Нормальні алкани у формі смуги розміщуються в нижній частині хроматограми. Група ароматичних сполук лежить вище і представлена похідними бензолу, тиофену. Над цією зоною дислокується група сполук нафталіну, індену і бензотіофену. Вище знаходиться група триароматичних сполук – похідних дібензофурану і флуорену. У верхній зоні справа розміщені похідні фенантрону і дібензотіофену.

Зважаючи на певну відповідність складу піролізної рідини, що утворюється при термічному розкладі автомобільних шин, до складу нафтопродуктів, використання піролізної суміші як альтернативного палива є достатньо виправдане.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Stein, S.E.; Scott, D.R** Optimization and Testing of Mass Spectral Library Search Algorithms for Compound Identification.// J. Amer. Soc. Mass Spectrom. -1994. Vol 5.- P. 859-866.
2. Automated characterization of a diesel sample using comprehensive two-dimensional GC (GCxGC) and time-of-flight mass spectrometry(TOFMS) detection (Pegasus 4D System) // LECO Corporation. Form No. 203-821-230 07/03-REV0

*Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України та МНС України  
<sup>1</sup>LECO INSTRUMENTE PLZEN spol. s r.o., Prague, Czech*

*Надійшло до редакції 26.05.2011*