

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-6-66-73

УДК 502.504

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА  
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**  
**STUDY OF THE COMPOSITION OF RUBBER WASTE PYROLYSIS PRODUCTS  
BY IR-SPECTROSCOPY**

**Макаревич Евгения Анатольевна**,  
старший преподаватель, e-mail: evgeniyamakarevich@mail.ru  
**Evgeniya A. Makarevich**<sup>1</sup>, Senior Lecturer,  
**Папин Андрей Владимирович**,  
канд. техн. наук, доцент, e-mail: papinandrey@rambler.ru  
**Andrew V. Papin**<sup>1</sup>, C. Sc. in Engineering, associate professor,  
**Черкасова Елизавета Викторовна**,  
канд. хим. наук, доцент, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru  
**Elizaveta V. Cherkasova**<sup>1</sup>, C. Sc. in Chemistry, associate professor,

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН» (ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН); Россия, 650000, г. Кемерово, пр-т Советский, 18

<sup>1</sup>Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Federal Research Centre of Coal and Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Science; Russia, 650000, Kemerovo, Soviet Avenue, 18

<sup>2</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>2</sup>T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Аннотация:**

*Исследование состава продуктов пиролиза резинотехнических отходов является актуальной исследовательской задачей. В настоящей работе приведено исследование продуктов пиролиза резинотехнических отходов: твердого углеродного остатка и различных фракций пиролизной жидкости. Установлено высокое содержание сернистых соединений во всех фракциях пиролизной жидкости. Рассмотрены возможности улучшения качественных характеристик твердого углеродного остатка и снижения серосодержащих веществ во фракциях пиролизной жидкости, что позволит использовать их в качестве адсорбентов и моторных топлив.*

**Ключевые слова:** пиролиз, сорбент, углеродный остаток, отработавшие резинотехнические изделия.

**Abstract:**

*The study of the composition of rubber waste pyrolysis products is an urgent research task. This paper presents a study of rubber waste pyrolysis products: solid carbon residue and various fractions of pyrolysis liquid. A high content of sulfur compounds in all fractions of the pyrolysis liquid was found. The possibilities of improving the quality characteristics of the solid carbon residue and reducing sulfur-containing substances in the pyrolysis liquid fractions are considered making it possible to use them as adsorbents and motor fuels.*

**Key words:** pyrolysis, sorbent, carbon residue, used rubber products.

Количество наименований и объемы используемой резинотехнической продукции во всем мире и, в частности, в России стремительно

увеличиваются. Вместе с тем ежегодно растет количество резинотехнических отходов.

В различных странах уровень переработки

отработавших резинотехнических изделий колеблется в пределах от 10-15% до почти 100% в Германии, Японии и скандинавских странах; средний уровень переработки данного вида отходов в государствах – членах ЕС составляет 82%. В России большинство выведенных из эксплуатации резинотехнических изделий не перерабатывается, не восстанавливается, а складывается, хранится на полигонах, предназначенных для отработавших автошин, на смешанных свалках с другими отходами, загрязняя окружающую среду [1-2].

Известны различные технологии утилизации, переработки и регенерации отработавших автомобильных шин и других отходов резины – механическое измельчение; криомеханическая переработка; сжигание с целью получения тепловой и электрической энергии; термическая деструкция в бескислородной среде (пиролиз) и т.д. [1-11].

Из перечисленных методов утилизации и переработки резинотехнической продукции пиролиз является наиболее экологичным. В отличие от сжигания, при котором образуется огромное количество загрязняющих атмосферу выбросов, требуются крупные капиталовложения, очистка дымовых газов, высокие эксплуатационные расходы, невозможно восстановить материалы, преимуществом пиролиза является возможность переработки резинотехнической продукции в товарные продукты, такие как олефины, химические вещества и поверхностно-активированный уголь. [7-17].

Для повышения экономической эффективности и расширения областей применения продуктов пиролиза необходимы дальнейшие исследования в области технологических условий, оптимизации, характеристики и обработки продукции из пиролизных продуктов.

Элементный анализ показывает, что резина

шин содержит около 80 мас.% С, 7 мас. % Н, 0,4 мас.% N, 1,5 мас.% S, 3 мас.% О и 8 мас.% неорганических веществ. При пиролизе изношенных шин получают три фракции: твердый остаток (30-40 мас.%), жидкая фракция (40-60 мас.%) и газовая фракция (5-20 мас.%). Выход каждой фракции зависит от условий процесса, таких как температура, давление, скорость нагрева, размеры частиц, система теплообмена, катализ [2].

Твердый остаток содержит технический углерод и неорганические вещества.

При повышении температуры процесса пиролиза происходит увеличение выхода жидких и газовых фракций. Жидкая фракция является наиболее важным продуктом процесса пиролиза шин. Полученные жидкости представляют собой сложную смесь органических соединений, содержащих большое количество ароматических веществ, азотсодержащих и кислородсодержащих соединений. Их теплотворная способность выше, чем у промышленных топочных масел, но содержание серы превышает предельное значение. Из жидкой фракции может быть получено значительное количество ценных легких углеводородов, таких как бензол, толуол, лимонен и т.д. Также присутствует значительная доля полициклических ароматических углеводородов, таких как нафталин, фенантрен, дифенил и др.; их концентрация, а также общее содержание значительно возрастает с ростом температуры.

Газообразная фракция состоит из неконденсируемых органических веществ и может использоваться в качестве топлива в процессе пиролиза[2].

В качестве объекта исследования были взяты продукты пиролиза автошин компании ООО «КЭК+» (г. Калтан, Кемеровская область, Россия).

Исследован состав твердого углеродного остатка. Проведен технический и элементный анализ. В результате анализа выяснено, что углеродный остаток имеет высокие значения зольности (8,9-20,40%), выхода летучих веществ

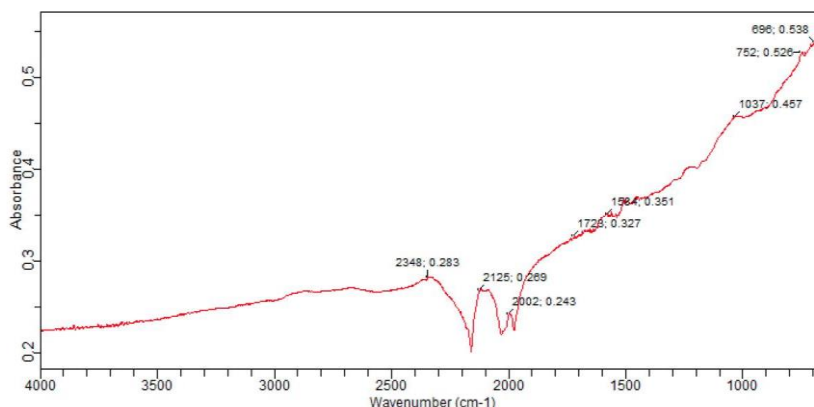


Рис. 1. ИК-спектр твердого углеродного остатка пиролиза автошин  
Fig. 1. IR spectrum of tires pyrolysis solid carbon residue

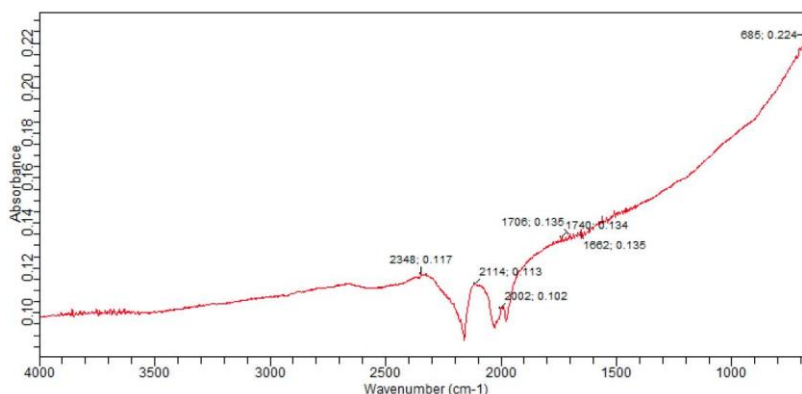


Рис. 2. ИК-спектр облагороженного твердого углеродного остатка пиролиза автошин  
Fig. 2. IR spectrum of refined solid carbon residue of tire pyrolysis

(7,50-16,55%), содержания серы (3-5 %). Результаты элементного анализа показали, что твердый остаток пиролиза содержит около 80 мас.% С, 1,5 мас.% Н.

Методом ИК-спектроскопии исследованы структурные особенности соединений, входящих в состав углеродного остатка (рис. 1). Установлено, что имеются полосы поглощения при 2400-2300  $\text{см}^{-1}$  и 2150-1950  $\text{см}^{-1}$ , что обусловлено валентными колебаниями атомов углерода в алканах и алкильных фрагментах, колебаниями группы ( $\text{C}=\text{C}$ ) в алкинах, групп ( $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{SC}\equiv\text{N}$ ) в тиоцианатах.

Полосы поглощения в области 1750-1560  $\text{см}^{-1}$  могут соответствовать карбонильной группе ( $\text{C}=\text{O}$ ), группе ( $\text{C}=\text{C}$ ) алициклических соединений, группе ( $\text{C}-\text{C}$ ) ароматических углеводородов.

Полоса поглощения в области в интервале 1060-1040  $\text{см}^{-1}$  соответствует сульфоксиду, а полосы в интервале 800-690  $\text{см}^{-1}$  характеризуют другие серосодержащие соединения.

Высокая токсичность и резкий запах твердого углеродного остатка, обусловленные нарушениями технологического режима и отсутствием протекания реакций ароматизации и полициклизации, которые интенсифицируются при более высоких температурах, не позволяют использовать его в качестве адсорбента и топлива. Поэтому возникает необходимость облагораживания углеродного остатка для расширения области его возможного применения.

Облагораживание углеродного остатка осуществлялось специальной методикой. В результате улучшились качественные характеристики продукта, снизились значения зольности (6,5-10,0%), выхода летучих веществ (0,27-0,38%), содержания серы (0,25-0,5%). Таким образом, было получено качественное сырье для производства адсорбентов и бездымного топлива. Элементный анализ показал, что облагороженный углеродный остаток содержит 86 мас.% С, около 1,0 мас.% Н.

Проведено исследование структурных

особенностей соединений, входящих в состав облагороженного углеродного остатка методом ИК-спектроскопии (рис. 2). Установлено, что в результате облагораживания разрушаются кратные связи  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ , о чем говорит снижение интенсивности полос поглощения в области 1750-1560  $\text{см}^{-1}$ . Также происходит расщепление органических полисульфидных связей, это можно заметить по отсутствию полос поглощения в области 1060-1040  $\text{см}^{-1}$  и 800-690  $\text{см}^{-1}$ .

Исследована возможность использования облагороженного углеродного остатка в качестве адсорбента. Установлено, что облагораживание увеличивает удельную поверхность углеродного остатка.

Установлено, что при облагораживании суммарный объем пор увеличивается в два раза.

Адсорбционная активность твердого углеродного остатка по метиленовой сини характеризует количество макропор, так как большие и плоские молекулы метиленовой сини могут адсорбироваться преимущественно на макропорах. Установлено, что при облагораживании адсорбционная активность твердого углеродного остатка по метиленовой сини значительно возрастает.

При исследовании адсорбционной активности по йоду процесс сорбции протекает по всей поверхности адсорбента, как в макро-, так и в микропорах из-за небольшого размера молекул йода. Установлено, что адсорбционная активность твердого углеродного остатка по йоду зависит от крупности частиц адсорбента и времени проведения реакции.

Жидкая фракция имеет темно-коричневую окраску, резкий токсичный запах с характерным оттенком продуктов, содержащих сернистые соединения. Был определен фракционный состав жидкого продукта пиролиза автошин по ГОСТ Р 57036-2016 «Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении» с применением прибора АРН-ЛАБ-1. Начало кипения наблюдали при температуре 55°C.

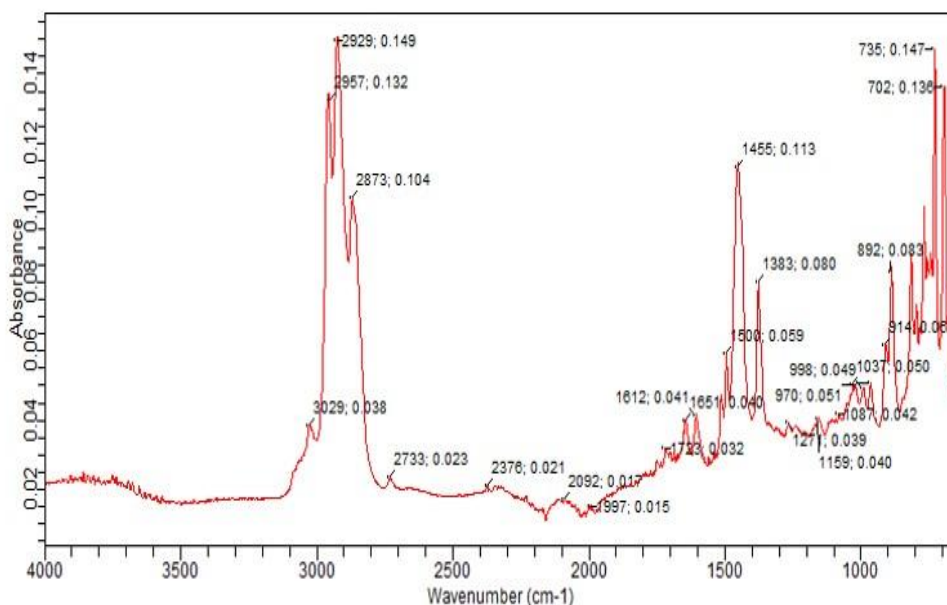


Рис. 3. ИК-спектр бензиновой фракции ( $t = 100-180^{\circ}\text{C}$ )  
Fig. 3. IR spectrum of the gasoline fraction ( $t = 100-180^{\circ}\text{C}$ )

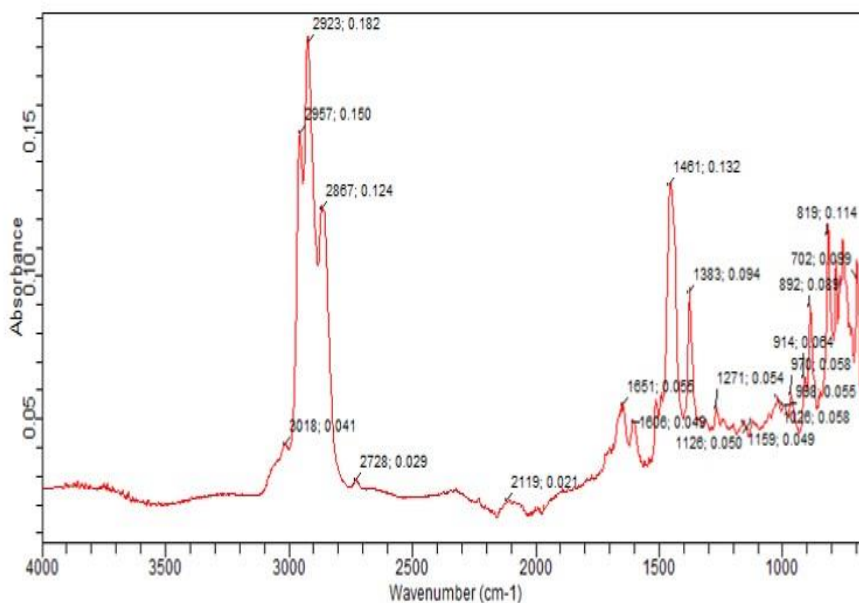


Рис. 4. ИК-спектр керосиновой фракции ( $t = 180-240^{\circ}\text{C}$ )  
Fig. 4. IR spectrum of the kerosene fraction ( $t = 180-240^{\circ}\text{C}$ )

Установлено, что в составе жидкого продукта содержатся петролейная фракция в количестве 4%, бензиновая фракция в количестве 21%, керосиновая фракция в количестве 18%, дизельная фракция в количестве 4%, мазут в количестве 10% [2–17].

Исследовано строение молекул каждой полученной фракции методом инфракрасной спектроскопии (рис. 3-6). Установлено, что в составе всех фракций присутствуют нециклические предельные и непредельные углеводороды, ароматические соединения.

Имеются полосы поглощения при 2950, 2930-2925, 2860-2853, 2840  $\text{cm}^{-1}$  и вблизи 1470-1465, 1370  $\text{cm}^{-1}$ , что обусловлено колебаниями метильных и метиленовых групп, входящих в состав алканов. Хорошо заметны полосы поглощения, которые характеризуют присутствие алканов, в области 2950-2840  $\text{cm}^{-1}$  (четыре полосы), при 1465 и 1375  $\text{cm}^{-1}$ . Полосы поглощения в области 3100-3010, 1800-1790  $\text{cm}^{-1}$ , 1510, 1430-1410, 670  $\text{cm}^{-1}$ , возможно, соответствуют бензолу или его замещенным соединениям, но область 3100-3010  $\text{cm}^{-1}$  также может соответствовать области

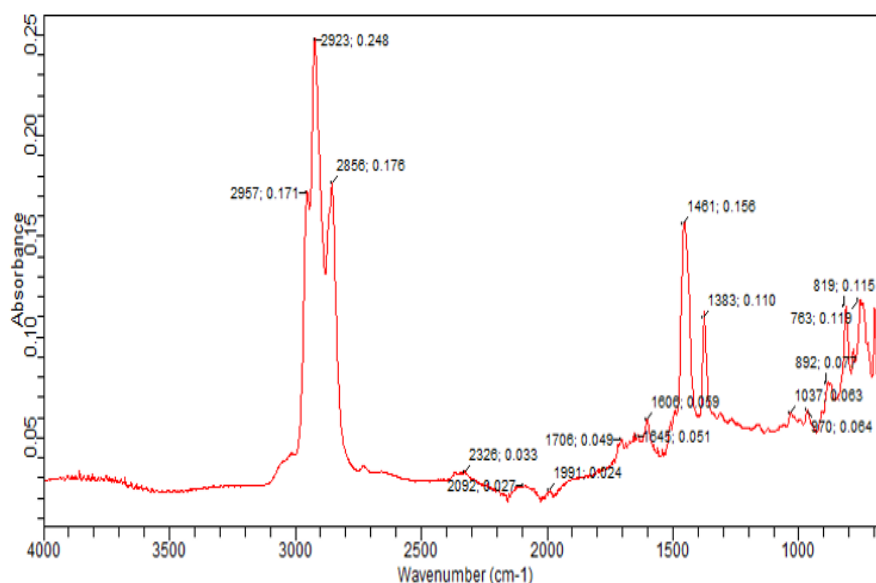


Рис. 5. ИК-спектр дизельной фракции ( $t = 240-350^{\circ}\text{C}$ )  
Fig. 5. IR spectrum of diesel fraction ( $t = 240-350^{\circ}\text{C}$ )

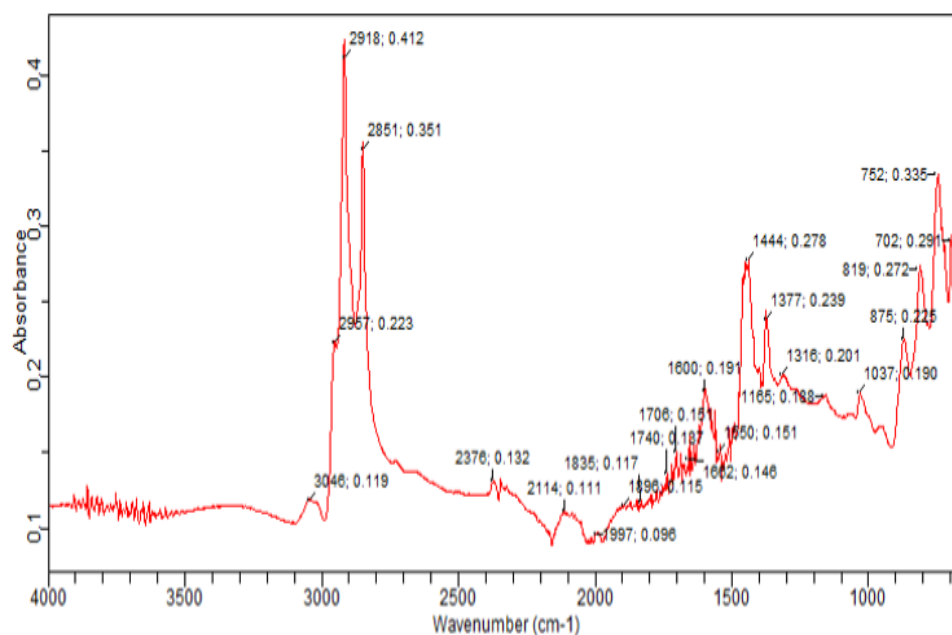


Рис. 6. ИК-спектр мазута ( $t > 350^{\circ}\text{C}$ )  
Fig. 6. IR spectrum of fuel oil ( $t > 350^{\circ}\text{C}$ )

колебаний связей в алканах. Идентификация групп по полосам поглощения  $1360$  и  $1090\text{ см}^{-1}$  не является надежной, возможно, они характеризуют колебания метильных групп в разветвленных алканах. Широкая полоса в интервале  $915-690\text{ см}^{-1}$  характеризует серосодержащие соединения. Количество серосодержащих соединений увеличивается при увеличении температуры отгонки. Наибольшее значение зафиксировано в мазуте.

Для сернистых соединений информативность

ИК-спектров очень ограничена. Связи S-S и C-S малоинтенсивные, не характеристичные, положение их сильно зависит от остальной части молекулы. Например, тиофен дает спектр, аналогичный ароматическому соединению (C-S связь  $\nu=720\text{ см}^{-1}$ ). При изучении сернистых соединений часто проводят окисление и превращают в сульфоксиды и сульфоны, которые имеют очень четкие характеристические полосы поглощения и высокую интенсивность полос поглощения (сульфоксид в интервале  $1060-1040$

см<sup>-1</sup>, сульфон – 1160-1120 см<sup>-1</sup>, 1350-1300 см<sup>-1</sup>)

В работе исследован состав продуктов пиролиза резинотехнических изделий: твердого углеродного остатка и различных фракций пиролизной жидкости.

Установлено, что полученный твердый углеродный остаток имеет низкие качественные характеристики, высокое содержание сернистых соединений, поэтому для расширения области возможного применения требуется обогащение. После обогащения твердого углеродного остатка улучшилось качество продукта, снизилось содержание серы, увеличилась адсорбционная активность.

В результате сравнительного анализа полученных спектров фракций, выделенных из пиролизной жидкости, со спектрами аналогичных фракций нефти установлено, что состав бензиновой, керосиновой, дизельной фракций и мазута, выделенных из пиролизной жидкости, отличается от состава аналогичных фракций нефти содержанием сероорганических соединений. Следовательно, для использования полученных продуктов в качестве моторных топлив требуется предварительное обессеривание.

Существует ряд методов обессеривания нефтяного сырья, используемых для удаления органических соединений серы из жидких топлив: демеркаптаназия, биодесульфуризация, гидроочистка, экстракционные и адсорбционные методы, окислительное обессеривание.

Целью удаления серы является снижение выбросов оксидов серы в атмосферу, которые образуются при сжигании сернистых соединений. Серу также необходимо удалять, так как она оказывает мешающее действие на катализаторы процессов нефтепереработки. Удаление серы ведет к улучшению качества товарных топлив.

Главным промышленным процессом, направленным на удаление серы, является каталитическое гидрообессеривание, в котором сернистые соединения разрушаются, образуя сероводород, а углеводородная часть молекул сырья восстанавливается и сохраняется в составе целевых жидких продуктов.

Наиболее надежными и доступными способами выделения сероорганических соединений являются окисление различными

окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, серноокислотная и щелочная экстракция, а также каталитические методы: гидроочистка и биодесульфуризация [11].

В настоящее время активно развивается экстракционная десульфуризация фракций смесей органических веществ для снижения содержания серы, особенно в дизельных топливах [11–17]. Экстракцию проводят в мягких условиях, экстракционные процессы не изменяют химическую структуру компонентов дизеля. В основу процесса экстракции положена лучшая растворимость серосодержащих веществ и ароматических углеводородов по сравнению с неароматическими в определенных полярных растворителях. Эффективность десульфуризации зависит от выбора растворителя, химической активности удаляемых серосодержащих компонентов и ряда других факторов. Экстракционная десульфуризация имеет также существенные недостатки. Проведение экстракции в промышленных масштабах, при определенных условиях, может сопровождаться потерями топлива, что приводит к уменьшению выхода ценного продукта переработки. При этом, происходит неполнота десульфуризации, что не позволяет использовать ее без использования других видов десульфуриационных методов.

В данной работе среди растворителей, используемых в процессах экстракционной десульфуризации, использовался диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил. Было установлено, что диметилформамид является хорошим растворителем. Использование диметилформамида для удаления соединений серы из фракций пиролизной жидкости позволяет добиться хороших результатов в экстракционной десульфуризации. Были получены экспериментальные результаты, показывающие, что диметилформамид позволяет удалять до 85,0% тиофена, 90,0% дибензотиофена и 65,0% диметилдибензотиофена. Также отмечена способность повторного использования в переработке без существенного уменьшения эффективности при удалении этих серосодержащих компонентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 54095-2010 Ресурсосбережение. Требования к экобезопасной утилизации отработавших шин
2. Кузнецов Б. Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соровский образовательный журнал. 1999. №12. С. 29 – 34.
3. Лукин В. Д. Регенерация адсорбентов / В. Д. Лукин, И. С. Анцыпович. – Л.: Химия, 1983. – 215 с.

4. Минхайдарова, Г. В. Экологические аспекты утилизации твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин // Дис. на соискание ученой степени кандидата наук – 2004 – Казань
5. Мухин В. М., Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клушин. – М.: Metallurgiya, 2000. – 352 с.
6. S. Murugan, M. C. Ramaswamy, G. Nagarajan The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines [Waste Management Volume 28, Issue 12, Pages 2743-2749 (December 2008)]
7. S. Murugan, M. C. Ramaswamy, G. Nagarajan A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends” [Fuel 87 (2008) 2111–2121]
8. Пичахчи О. Ю. Изучение возможности применения твердого продукта пиролиза автомобильных шин в процессе сорбции: // Автореф. дис. канд. техн. наук // URL: <http://masters.donntu.edu.ua/2004/feht/pichakhchi/diss/index.htm>
9. Позднякова, Е. П. Исследование физико-химических параметров продуктов утилизации автопокрышек методом пиролиза и их влияния на отрасли применения / Е. П. Позднякова, М. В. Статилко // Экология и промышленность. – 2007. – № 1. – С. 57-60.
10. Промышленные адсорбенты: учеб. пособие / М. Б. Алехина. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 116 с.
11. Современные технологические линии переработки изношенных автопокрышек. Основные направления использования активного порошка дискретно девулканизированной шинной резины / Никольский В. Г., Внукова Л. В., Вольфсон С. А., Дударева Т. В., Красоткина И. А. // Вторичные ресурсы – 2008. – № 3.
12. S. Hariharan, S. Murugan, G. Nagarajan Effect of diethyl ether on Tyre pyrolysis oil fueled diesel engine Fuel 104, 109-115.
13. A. Sharma, S. Murugan, Potential for using a tyre pyrolysis oil-biodiesel blend in a diesel engine at different compression ratios [Energy Conversion and Management 93, 289-297].
14. S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan, Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines [Fuel processing technology 90 (1), 67-74].
15. Nakamura D. N. Global ethylene capacity increases slightly in 2006 / D. N. Nakamura // Oil and Gas Journal. — 2007. — v. 105. — № 27.
16. Ali M. F., Al-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddiqui M. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. Fuel 2006,85:1354-1363.
17. Huo Q., Gong Y., Dou T. Novel Micro- and Mesoporous Composite Molecular Sieve Assembled by Zeolite L Nanocrystal and its Performance for the Hydrodesulfurization (HDS) of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Gasoline // Energy&Fuels. 2010. V. 24. № 7. P. 3764-3771.

## REFERENCES

1. GOST R 54095-2010 Resources conservation. Requirements for environmental recovery of used tyres.
2. Kuznecov B. N. Sintez i primeneniye uglerodnyh sorbentov // Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1999. №12. p. 29-34.
3. Lukin V. D. Regeneraciya adsorbentov / V. D. Lukin, I. S. Ancypovich. – L.: Himiya, 1983. – 215 p.
4. Mirhaydarov, G. V. Ecological aspects of utilization of solid carbon residue of pyrolysis of used tires //Diss. for the degree of candidate of Sciences – 2004 – Kazan.
5. Muhin V. M., Aktivnye ugli Rossii / V. M. Muhin, A. V. Tarasov, V. N. Klushin. – М.: Metallurgiya, 2000. – 352 p.
6. S. Murugan, M. C. Ramaswamy, G. Nagarajan. The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines [Waste Management Volume 28, Issue 12, Pages 2743-2749 (December 2008)].
7. S. Murugan, M. C. Ramaswamy, G. Nagarajan. A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyre pyrolysis oil–diesel blends” [Fuel 87 (2008) 2111-2121].
8. Pichahchi, O. Yu. Study of the possibility of using a solid product of pyrolysis of automobile tires in the process of sorption: / / autoref. dis. kand. Techn. sciences' // URL: <http://masters.donntu.edu.ua/2004/feht/pichakhchi/diss/index.htm>
9. Pozdnyakova, E. P. Study of physical and chemical parameters of products of utilization of tires by pyrolysis and their impact on the application industry / E. p. Pozdnyakova, M. V. Statilko // Ecology and industry. – 2007. – № 1. – p. 57-60.
10. Industrial adsorbents: studies. manual / M. B. Alekhina. – М.: RHTU im. D. I. Mendeleev, 2013. – 116 p.
11. Modern technological lines of processing of worn tires. The main directions of use of active powder discretely devulcanized tire rubber / Nikolsky V. G., Vnukova L. V., Wolfson S. A., Dudareva T. V., Krasotkina

I. A. // Secondary resources-2008. - № 3.

12. S. Hariharan, S. Murugan, G. Nagarajan. Effect of diethyl ether on Tyre pyrolysis oil fueled diesel engine Fuel 104, 109-115.

13. A. Sharma, S. Murugan, Potential for using a tyre pyrolysis oil-biodiesel blend in a diesel engine at different compression ratios [Energy Conversion and Management 93, 289-297].

14. S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan, Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines [Fuel processing technology 90 (1), 67-74].

15. Nakamura D. N. Global ethylene capacity increases slightly in 2006 / D. N. Nakamura // Oil and Gas Journal. — 2007. — v. 105. — № 27.

16. Ali M. F., Al-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddiqui M. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. Fuel 2006,85:1354-1363.

17. Huo Q., Gong Y., Dou T. Novel Micro- and Mesoporous Composite Molecular Sieve Assembled by Zeolite L Nanocrystal and its Performance for the Hydrodesulfurization (HDS) of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Gasoline // Energy&Fuels. 2010. V. 24. № 7. P. 3764-3771.

Поступило в редакцию 10.12.2020

Received 10 December 2020