

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛИПКО ЮРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 66.092-977:665.63(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА МЕТОДІВ ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ
ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ
ШИН

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ / Ю.В. Липко /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Пиш'єв Сергій Вікторович, д.т.н., професор

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів – 2024

АНОТАЦІЯ

Липко Ю. В. Розробка методів застосування рідких продуктів термічної деструкції відпрацьованих автомобільних шин. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2024.

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню актуальної проблеми – розробці нових ефективних методик застосування рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин (РППВАШ).

Відпрацьовані автомобільні шини (ВАШ) становлять значну загрозу для навколишнього середовища. З іншого боку, вони є потенційною сировиною для виробництва енергії. Піроліз є одним з найбільш перспективних методів утилізації ВАШ у циркулярній економіці.

Метою досліджень було встановлення можливості застосування РППВАШ або їх окремих фракцій у якості палив для двигунів внутрішнього та/або зовнішнього згорання без використання дефіцитного водню та дорогих каталізаторів.

Піроліз відпрацьованих шин проводився на пілотній промисловій установці продуктивністю до 15 т/добу сировини (ВАШ).

Показано, що методом конденсації або ректифікації з РППВАШ можна отримати фр. > 200 °С, яка відповідає нормативним вимогам ДСТУ 4058-2001, PN-C-96024:2011 та ISO 8217:2017 до паливних мазутів, а також бензинові фракції з незадовільними експлуатаційними властивостями.

Подальші дослідження полягали у детальному вивченні складу бензинових фракцій (п.к.-140 °С, 140-200 °С, п.к.-200 °С), отриманих під час піролізу відпрацьованих автомобільних шин, та пошуку ефективних методів їх застосування/переробки.

Одержані бензинові фракції (БФ) були проаналізовані за допомогою стандартизованих методик, ІЧ-спектроскопії та хроматографії. Доведено, що БФ

не можна використовувати як товарний бензин через високий вміст ненасичених та ароматичних вуглеводнів.

З бензинових фракцій синтезовано модифікатори для покращення адгезійних властивостей бітумів. Встановлено, що отримані рідкі продукти (залишок після отримання модифікаторів бітуму) містять меншу кількість ароматичних та ненасичених сполук порівняно з вихідними БФ, що, своєю чергою, дозволить зменшити вміст цих шкідливих компонентів при їх подальшому використанні. Додавання отриманих модифікаторів до дорожнього бітуму марки БНД 70/100 у кількості 1% мас. дозволяє отримати бітум з покращеними адгезійними властивостями.

З метою відокремлення ароматичних сполук було проведено екстракційне розділення бензинових фракцій п.к.-140 °С, 140-200 °С. В результаті, одержані вуглеводні проаналізовано за допомогою методу ІЧ-спектроскопії та хроматографії. Встановлено, що одержаний рафінат містить менше аренових структур та потенційно може використовуватися як компонент бензинів. Екстракт є концентратом ароматичних і ненасичених вуглеводнів.

Доведено, що недоцільно розділяти БФ на окремі частини, оскільки вихід модифікаторів практично однаковий для обох бензинових фракцій (фр.140-200 °С і фр. <140 °С), а склади і фізико-хімічні показники рафінатів і екстрактів даних бензинових фракцій подібні.

Для аналізу вмісту вуглецю в окремих структурах (ароматичних, алканових та олефінових) на основі модельних сумішей методом математичного моделювання розроблено залежності вищевказаних функцій відклику від фізико-хімічних показників бензинових фракцій та рідких продуктів їх переробки. Отримані рівняння виявилися адекватними для вихідних модельних сумішей та дали змогу у більшості випадків прогнозувати вміст вуглецю в окремих структурах, що містяться у фр. п.к.-200 °С та продуктах її переробки.

Вивчено вплив складу сировинної суміші на процес поліконденсації формальдегіду з фр. п.к.-200 °С з метою одержання смол, які використовувалися як адгезійні добавки до бітумів. Дослідження показало, що найоптимальнішими

умовами отримання модифікатора є вміст формаліну 7,5 % мас., а каталізатора – 3% мас.

Встановлено, що отримана смола суттєво покращує адгезійні властивості дорожніх бітумів. Продукт, у складі якого є 1 % мас. модифікатора, відповідає вимогам до товарного бітуму марки БНДА 60/90.

З використанням N-метилпіролідону та діетиленгліколю (ДЕГ) вивчено вплив співвідношення сировина : розчинник на процес екстракційного розділення фракції п.к.-200 °С з метою видалення ароматичних і частково ненасичених сполук. Обрано наступні об'ємні співвідношення сировини та розчинника: 1:0,5; 1:1; 1:1,5 і 1:2 – для N-метилпіролідону, а для ДЕГу – 1:5; 1:10; 1:15 і 1:20, відповідно. Доведено, що найкращими фізико-хімічними властивостями з точки зору їх подальшого використання характеризуються рафінати та екстракти, які були одержані за об'ємного співвідношення сировини до розчинника 1:2 в присутності N-метилпіролідону, та 1:20 – у присутності ДЕГу. Встановлено, що за використання N-метилпіролідону у співвідношенні 1:2 відбувається зниження густини та бромного числа рафінату відповідно на 2,62 та 10,77 % у порівнянні з вихідною фракцією, а за використання ДЕГу в співвідношенні 1:20, відбувається зниження густини та бромного числа рафінату, відповідно, на 1,43 та 12,00 % у порівнянні із вихідною фракцією.

Загалом використання поліконденсації з формальдегідом та екстракційного розділення з допомогою полярних розчинників дає змогу зменшувати вміст ароматичних і ненасичених структур у кінцевому продукті (рафінаті), який може застосовуватися як компонент товарних бензинів.

Було запропоновано методику отримання товарних бензинів, що включає в себе метод поліконденсації, екстракції та компаундування з газовим конденсатом. Отримано бензин, що за основними показниками відповідає нормативним вимогам до марки «Євро 4» відповідно до ДСТУ 7687:2015.

На основі результатів досліджень були запропоновані напрямки реконструкції та вдосконалення пілотної установки піролізу ВАШ, які дадуть змогу одержувати котельні палива, товарні бензини, сировину для отримання

ароматичних вуглеводнів і бітумів марки БНДА 60/90.

Ключові слова: термічна деструкція, альтернативне паливо, поводження з відходами, піроліз шин, відпрацьовані автомобільні шини, бензин, бензинові фракції, модифікатор бітуму, рідкі продукти піролізу, хроматографія, котельне паливо, екстракційне розділення, продукти піролізу, бітум, ІЧ-спектроскопія, екстракція, формальдегідні смоли, адгезійні властивості, гумова крихта, переробка гумових відходів.

SUMMARY

Lypko Y.V. Development of methods for the use of liquid products of thermal destruction of waste tires. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD) Degree in specialty 161 – Chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

The dissertation is dedicated to solving the current problem - the effective methods of development for using liquid pyrolysis products of waste automobile tires (LPPWAT).

Waste automobile tires (WAT) pose a significant threat to the environment. On the other hand, they are a potential raw material for energy production. Pyrolysis is one of the most promising WAT disposal methods in a circular economy.

The research aimed to study the possibility of using LPPWAT or their fractions as fuels for internal and/or external combustion engines without using scarce hydrogen and expensive catalysts.

Pyrolysis of waste tires was carried out on a pilot-scale industrial unit with a productivity of up to 15 tons/day of raw material (WAT).

It is shown that the method of condensation or rectification makes it possible to obtain a fraction > 200 °C from LPPWAT, which meets the requirements of DSTU 4058-2001, PN-C-96024:2011, ISO 8217:2017 for fuel oils, and gasoline fractions with unsatisfactory operational properties.

Further research was aimed at a detailed study of gasoline fractions (b.p.-140 °C, 140-200 °C, b.p.-200 °C) obtained during the pyrolysis of waste automobile tires, and the search for effective methods of their application/processing.

The obtained gasoline fractions (GF) were analyzed using standardized methods, IR spectroscopy and chromatography. It has been proven that GF cannot be used as commercial gasoline due to the high content of unsaturated and aromatic hydrocarbons.

Modifiers were synthesized from gasoline fractions to improve the adhesive properties of bitumen. It was found that the produced liquid products (the residue after

obtaining bitumen modifiers) contain a lower amount of aromatic and unsaturated compounds compared to the initial GF, which, in turn, will reduce the content of these harmful components during their further use. Addition of the obtained modifiers to road bitumen of BND 70/100 brand in the amount of 1% wt. allows to obtain bitumen with improved adhesive properties.

In order to separate aromatic compounds, extraction separation of gasoline fractions was carried out at 140 °C, 140 - 200 °C. As a result, the obtained hydrocarbons were analyzed by IR spectroscopy and chromatography. It was found that the resulting raffinate contains fewer arene structures and can potentially be used as a component of gasoline. The extract is a concentrate of aromatic and unsaturated hydrocarbons.

It is proved that it is inexpedient to divide the GF into separate parts, since the yield of modifiers is almost the same for both gasoline fractions (140-200 °C and <140 °C), and the composition and physico-chemical indicators of raffinates and extracts of these gasoline fractions are similar.

To analyze the carbon content in individual structures (aromatic, alkane, and olefin) based on the model mixtures, the dependences of the response functions on the physico-chemical parameters of gasoline fractions and liquid products of their processing were developed using mathematical modeling. The resulting equations were acceptable for the initial model mixtures and allowed in most cases to predict the carbon content in the individual structures of the fr. 200 °C and its processing products.

The influence of the raw material mixture composition on the polycondensation process of formaldehyde from the fr. 200 °C for the resins' production, which were used as adhesive additives to bitumen, was studied. The study showed that the most optimal conditions for obtaining the modifier are 7.5% wt. formalin content and 3% wt. catalyst content.

It was found that the obtained resin significantly improves the adhesive properties of road bitumen. The product with 1% wt. modifier content meets the requirements for commercial bitumen brand BNDA 60/90.

Using N-methylpyrrolidone and diethylene glycol (DEG), the influence of the ratio of raw material: solvent on the extractive separation process of the fr. 200 °C to remove aromatic and partially unsaturated compounds. The following volume ratios of raw materials and solvent were chosen: 1:0.5; 1:1; 1:1.5 and 1:2 – for N-methylpyrrolidone, and for DEG – 1:5; 1:10; 1:15 and 1:20, respectively. It is proved that the best physical and chemical properties in terms of their further use are characterized by raffinates and extracts at a volume ratio of raw material to solvent of 1:2 in the presence of N-methylpyrrolidone, and 1:20 in the presence of DEG. It was established that the use of N-methylpyrrolidone in a ratio of 1:2 leads to a decrease in the density and bromine number of the raffinate by 2.62 and 10.77%, respectively, compared to the initial fraction, and the use of DEG in a ratio of 1:20 leads to a decrease in the density and bromine number of the raffinate - by 1.43 and 12.00%, respectively, compared to the initial fraction.

In general, the use of polycondensation with formaldehyde and extractive separation using polar solvents makes it possible to reduce the content of aromatic and unsaturated structures in the final product (raffinate), which can be used as a component of commercial gasoline.

A method for obtaining commercial gasoline was proposed, which includes polycondensation, extraction and compounding with gas condensate methods. Gasoline with the requirements "Euro 4" brand in terms of basic indicators by DSTU 7687:2015 was obtained.

Based on the research results, directions for the reconstruction and improvement of the WAT pyrolysis pilot unit were proposed, which will allow the production of boiler fuel, commercial gasoline, raw materials for the production of aromatic hydrocarbons and bitumen of the BNDA 60/90 brand.

Key words: alternative fuel, waste management, pyrolysis of tire, waste automobile tires, gasoline, gasoline fractions, bitumen modifier, liquid pyrolysis products, chromatography, pyrolysis liquid products, boiler fuel, extractive separation,

extractive separation, pyrolysis products, bitumen, IR spectroscopy, extraction, formaldehyde resins, adhesive properties, crumb rubber, waste rubber processing.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних

(Scopus та Web of Science)

1. Application of tyre derived pyrolysis oil as a fuel component / Pyshyev S., **Лупко Ю.**, Chervinsky T., Fedevych O., Kułazyński M., Pstrowska K. // South African Journal of Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 43. – P. 342–347. (*Scopus*)
Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.
2. Study on the composition of gasoline fractions obtained as a result of waste tires pyrolysis and production bitumen modifiers from it / Pyshyev S., **Лупко Ю.**, Korchak B., Poliuzhyn I., Hurbii Z., Pochapska I., Rudnieva K. // Journal of the Energy Institute. – 2024. – Vol. 114. – P. 101598 (1–16). (*Scopus*)
Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.

Статті у наукових фахових виданнях України

3. Одержання і дослідження складу рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин / Пиш'єв С. В., **Липко Ю. В.**, Шляхова А. О., Корчак Б. О. // ВуглеХімічний журнал. – 2022. – № 1. – С. 21–28. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
4. Дослідження екстракційного розділення бензинових фракцій, одержаних внаслідок піролізу вживаних шин / Пиш'єв С. В., **Липко Ю. В.**, Корчак Б. О., Нявкевич М. В., Руднева К. Є. // ВуглеХімічний журнал. – 2023. – № 6. – С. 28–37. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*

Тези доповідей та матеріали конференцій

5. Склад рідких продуктів піролізу автомобільних шин / **Липко Ю. В.**, Пиш'єв С. В., Присяжний Ю. В., Полюжин І. П. // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції, 15–16 квітня 2021 р.: матеріали конф. – Харків, 2021. – С. 65–68. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
6. Застосування рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин / **Липко Ю. В.**, Присяжний Ю. В., Пиш'єв С.В. // Problems of chemmology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuels & lubricants : book of abstracts of the VIII International scientific-technical conference, June 21–25, 2021: materials. – Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021. – P. 90–91. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
7. Дослідження структурно-групового складу рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин за допомогою інфрачервоної спектроскопії / Пиш'єв С. В., **Липко Ю. В.**, Присяжний Ю. В., Полюжин І. П. Хом'як С. В. // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції, 14–15 квітня 2022 р.: матеріали конф. – Харків, 2022.– С. 75-78. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
8. Застосування рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин для одержання адгезійних добавок до дорожніх нафтових бітумів / **Липко Ю. В.**, Пиш'єв С. В. // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції, 16–20 травня 2022 р.: матеріали конф. – Львів, 2022. – С. 36–38. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
9. Дослідження складу та напрямків переробки бензинових фракцій, що отримуються внаслідок піролізу вживаних шин / Корчак Б. О., Пиш'єв С. В.,

- Липко Ю. В.** // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції, 11–12 квітня 2023 р.: матеріали конф. – Харків, 2023. – С. 145–148. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
10. Дослідження рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин за допомогою атомно-флуоресцентного аналізу / **Липко Ю. В.**, Пиш'єв С. В., Стаднік В. Є., Нявкевич М. В. // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції, 11–12 квітня 2023 р.: матеріали конф. – Харків, 2023. – С. 148–151. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
 11. Methods of used tire recycling with the aim of commercial fuels obtaining / Pyshyev S., **Lypko Y.**, Kukhar O., Korchak B. // Catalysis, chemical engineering and green chemistry: book of abstracts [International conference], 22–23 May 2023: materials. – Tokyo, Japan, 2023. – P. 91–92. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні результатів та підготовці матеріалів до публікації.*
 12. Особливості мас-спектрометричної ідентифікації піків в газовій хроматографії бензинових фракцій, отриманих внаслідок піролізу вживаних автомобільних шин / **Липко Ю. В.**, Руднєва К. Є., Полюжин І. П., Пиш'єв С. В. // Modern achievements in food, organic and polymer chemistry : book of abstract of the international scientific conference, dedicated to the bright memory of professor Stanislav Voronov, October 24–26, 2023: materials. – Lviv, 2023. – P. 29. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*
 13. Аналіз та шляхи використання продуктів, одержаних в результаті процесу піролізу вживаних шин / Корчак Б. О., **Липко Ю. В.**, Пиш'єв С. В., Кухар О. // Сталий розвиток – стан та перспективи : збірник матеріалів IV Міжнародного наукового симпозіуму в рамках Еразмус+ Модуль Жан Моне «Концепція екосистемних послуг: Європейський досвід» («EE4CES»), 13–

16 лютого 2024 р.: матеріали конф. – Україна, Львів – Славське, 2024. – С. 272–275. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень та підготовці матеріалів до публікації.*

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН І ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	26
1.1. Методи раціональної утилізації відпрацьованих автомобільних шин	28
1.1.1. Регенерація відпрацьованих автомобільних шин.....	29
1.1.2. Одержання гумової крихти та використання відпрацьованих автомобільних шин, як будівельних матеріалів.....	30
1.1.3. Термічні методи переробки відпрацьованих автомобільних шин...	31
1.1.3.1. Спалювання.....	31
1.1.3.2. Газифікація	31
1.1.3.3. Піроліз.....	32
1.2. Характеристики і застосування продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин	38
1.2.1. Характеристики та застосування газоподібних продуктів.....	38
1.2.2. Характеристики та застосування твердого (карбонізованого) залишку.....	39
1.2.3. Характеристики та застосування рідких продуктів	40
1.2.3.1. Характеристика рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин.....	40
1.2.3.2 Використання рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин як палива для двигунів внутрішнього/зовнішнього згоряння.....	44
1.2.3.3 Інші напрямки використання рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин	46
1.3. Висновки до розділу 1.....	47

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЗДІЙСНЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ.....	49
2.1. Характеристика вихідних речовин.....	49
2.2. Методики проведення експериментів.....	53
2.2.1. Одержання рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин.....	53
2.2.2 Дослідження рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин.....	53
2.2.3. Атмосферна перегонка.....	53
2.2.4. Синтез смол.....	55
2.2.5. Одержання модифікованих бітумів.....	56
2.2.6. Процес екстракції бензинової фракції.....	57
2.2.7. Визначення бромного числа.....	57
2.3. Методики аналізу вихідних речовин і продуктів.....	58
2.3.1. Визначення фізико-технологічних показників.....	58
2.3.2. Спектральні дослідження.....	58
2.3.2.1. Інфрачервона спектроскопія.....	58
2.3.2.2. Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	59
2.3.2.3. Хроматографічний аналіз.....	60
2.4. Методика проведення розрахунків.....	62
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА НАПРЯМКІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	65
3.1. Вибір методів, напрямків переробки і сировини	65
3.2. Вибір методів та напрямків переробки бензинових фракцій.....	75
3.2.1. Метод поліконденсації.....	76
3.2.2. Екстракція бензинових фракцій рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин.....	93
3.3. Вибір методів розділення рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин.....	96
3.4. Висновки до розділу 3.....	108

РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ЗАСТОСУВАННЯ БЕНЗИНОВИХ ФРАКЦІЙ, ОДЕРЖАНИХ З РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ.....	110
4.1. Розробка методик структурно-групового аналізу сировини та продуктів.....	116
4.2. Дослідження впливу чинників на процес отримання модифікатора бітумів та його застосування.....	125
4.2.1. Вплив масового співвідношення фр. п.к.-200 °С/формалін.....	125
4.2.2. Вплив масового співвідношення фр. п.к.-200 °С/каталізатор.....	129
4.3. Дослідження впливу чинників на процес екстракції.....	132
4.3.1. Екстракційне розділення фр. п.к.-200 °С в присутності <i>N</i> - метилпіролідону.....	132
4.3.2. Екстракційне розділення фр. п.к.-200 °С в присутності діетиленгліколю.....	135
4.4. Висновки до розділу 4.....	138
РОЗДІЛ 5. ПЕРЕРОБКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН.....	139
5.1. Матеріальні баланси переробки та застосування РППВАШ.....	139
5.2. Застосування одержаних продуктів.....	142
5.3. Застосування екстракту.....	144
5.4. Принципова технологічна схема установки піролізу ВАШ та переробки РППВАШ.....	146
5.5. Висновки до розділу 5.....	148
ВИСНОВКИ.....	150
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	152
ДОДАТОК А. Акт впровадження в навчальний процес.....	177
ДОДАТОК Б. Акт випробування.....	178

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

БНД	–	бітум нафтовий дорожній окиснений
БНДА	–	бітум нафтовий дорожній окиснений, модифікований адгезійними добавками
БФ	–	бензинові фракції
БЧ	–	бромне число
ВШ	–	відпрацьовані шини
ВАШ	–	відпрацьовані автомобільні шини
ГК	–	газовий конденсат
ГКр	–	гумова крихта
ДЕГ	–	діетиленгліколь
ЕСМ	–	експериментально-статистична модель
ІЧ	–	інфрачервоні спектри
к.к.	–	кінець кипіння
НПЗ	–	нафтопереробний завод
п.к.	–	початок кипіння
РППВАШ	–	рідкі продукти піролізу відпрацьованих автомобільних шин
ТЗ	–	твердий залишок
Фр.	–	фракція
NMP	–	N-метилпіролідон
ККД	–	Коефіцієнт корисної дії

Символи та позначення

°C	–	градуси Цельсія
%, мас	–	відсотки масові
НСІ	–	хлоридна кислота
Y_{ij}	–	спостережувані значення показників, отримані в експерименті

$Y_{ij}^{.pez}$	– значення функцій відклику, обчислені за рівняннями регресій
ε_i	– середня відносна похибка апроксимації
F_1	– критерій Фішера
F_{t_i}	– критерій статистики
R_1^2	– коефіцієнт детермінації
$S_{pez_i}^2$	– дисперсія експериментальних функцій відклику
$S_{зал_i}^2$	– залишкова дисперсія функцій відклику

ВСТУП

Актуальність роботи. Вживана гума, пластик, відходи біомаси тощо стали однією з найважливіших екологічних проблем, вагомо підриваючи стабільність довкілля. Серед різних категорій відходів, що спричиняють забруднення навколишнього середовища, особливе місце займають відпрацьовані автомобільні шини (ВАШ), які є суттєвою загрозою для різноманітності екосистем та здоров'я людини.

З іншого боку, враховуючи виснаження світових запасів нафти, використання альтернативних джерел енергії сьогодні також стає актуальною проблемою. Тобто, повторне використання промислових відходів для виробництва енергоресурсів може зменшити негативний вплив на навколишнє середовище і покращити ефективність енергетичної галузі, в цілому, за рахунок збільшення обсягу циркулярної економіки.

Найбільш прогресивним методом переробки ВАШ у енергоносії вважається піроліз. У ході процесу утворюються гази піролізу, твердий залишок і рідкі продукти піролізу відпрацьованих автомобільних шин (РППВАШ). Останні є цінною сировиною для виробництва моторних палив, які можна одержувати з використанням гідрогенізаційних процесів, що існують на сучасних нафтопереробних заводах (НПЗ). У даному випадку доцільно будувати установки піролізу ВАШ на НПЗ. Проте, більш економічно вигідно впроваджувати такі установки піролізу в місцях масового зберігання сировини у вигляді малотонажних виробництв. В умовах війни в Україні це ще й буде набагато безпечніше, зважаючи на постійні атаки агресора на об'єкти енергетичної структури. У даному випадку будівництво вищезгаданих традиційних гідрогенізаційних технологій переробки вуглеводнів є економічно і технологічно неможливим (першочергово, через відсутність дефіцитного водню). Тому, актуальним є пошук альтернативних методів переробки і використання РППВАШ без застосування дорогих каталізаторів та дефіцитного водню.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дисертаційна робота відповідає науковому напряму кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» – «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Окремі частини роботи виконано в рамках науково-дослідної роботи «Розробка «зелених» технологій використання низькометаморфізованих горючих копалин України» (державний реєстраційний номер: 0124U000516).

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розроблення методів переробки і застосування рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин та окремих її компонентів без використання гідрогенізаційних технологій.

Для досягнення поставленої мети розв'язано низку завдань, а саме:

- встановлено можливість отримання котельного палива внаслідок відділення від РППВАШ бензинових фракцій (БФ);
- доведено можливість одержання смол методом поліконденсації бензинових фракцій і формальдегіду;
- досліджено вплив складу сировини (масове співвідношення фр. п.к. – 200 °С / формалін, вміст каталізатора) на процес поліконденсації компонентів бензинових фракцій та формальдегіду;
- встановлено доцільність використання одержаних смол, як додатку до дорожніх нафтових бітумів, що дає змогу покращити їх адгезійні властивості відповідно до вимог СОУ 45.2-00018112-067:2011 «Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови»;
- досліджено вплив кількості та типу розчинника на процес екстракційного розділення БФ;
- розроблено математичні емпіричні залежності, що дають змогу аналізувати вміст вуглецю у різних структурах БФ та продуктів їх переробки;

- детально досліджено склад БФ, непрореагованих рідких компонентів після отримання смоли, рафінатів та екстрактів екстракційного розділення;
- розроблено основи технології одержання з РППВАШ: котельного палива, товарних бензинів, бітумів, які модифікували формальдегідними смолами, ароматизованих пластифікаторів.

Об'єкт дослідження – технології піролізу відпрацьованих автомобільних шин.

Предмет дослідження – процеси одержання з РППВАШ товарних палив і супутніх продуктів без використання гідрогенізаційних технологій.

Методи дослідження. Смоли (адгезійну добавку до бітумів) синтезували методом поліконденсації з формальдегідом. Екстракцію здійснювали з допомогою N-метилпіролідону та діетиленгліколю (ДЕГ). Розділення РППВАШ здійснювали перегонкою з та без дефлегмації. Показники якості моторних палив (в'язкість, зольність, густину, вміст механічних домішок, вміст води, коксівність, температура спалаху у відкритому тиглі, температура застигання, показник заломлення, тиск насичених парів, випробування на мідній пластинці, наявність водорозчинних кислот і лугів, вміст сірки) та дорожніх бітумів (температура розм'якшення, зчеплюваність з поверхнею скла) визначали за стандартизованими методиками. Компонентний склад рідких продуктів піролізу ВАШ та окремих їх фракцій визначали за допомогою хроматографії з використанням хроматографів: Crystal 2000M, Кристалл-4000M-ЛЮКС та Shimadzu GC-MS-QP 2020. Для визначення металів, які присутні в РППВАШ, використовували рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз та прилад ElvaX Light SDD, Elvatech. Фур'є-інфрачервоні (FTIR) спектри зразків були зроблені на спектрометрі PerkinElmer FT-IR Spectrum Two з Universal Attenuated Total Reflectance Accessory (UATR).

Наукова новизна одержаних результатів. Дослідження за темою дисертації дозволили вперше отримати низку наукових результатів:

- за допомогою ІЧ-спектроскопії та хроматографії із застосуванням мас-спектрометричного детектора здійснено детальний якісний і кількісний аналіз

бензинових фракцій (БФ), що виділені з РППВАШ. Встановлено, що вони складаються, в основному, з ненасичених та ароматичних сполук, а саме: ароматичних – 29,90 % мас., парафінових – 10,14 % мас., ненасичених – 57,76% мас., нафтонових – 2,21 % мас. (в перерахунку на 100 %); водночас кількості ідентифікованих сполук, в середньому, становили 87,90 % мас. та 58,24 % мас. для фр. п.к.-140 та 140-200 °С,-відповідно;

- встановлено можливість з допомогою обробки формальдегідом та селективними розчинниками одержувати з БФ адгезійні добавки до дорожніх бітумів та ароматизовані пластифікатори. При цьому вдається зменшити вміст у БФ аренових і олефінових компонентів, тим самим покращити їх екологічні характеристики і стабільність у випадку подальшого їх застосування як компонентів товарних бензинів;

- вивчено вплив складу сировинної суміші на процес поліконденсації компонентів БФ і формальдегіду за присутності каталізатора (хлоридна кислота) та показано, що оптимальними, з точки зору виходу та подальшого застосування одержуваних смол, можна вважати вміст формаліну 7,5 % мас. на сировину, вміст каталізатора – 3% мас. на сировину;

- досліджено вплив співвідношення розчинник : сировина на процес екстракційного розділення БФ і показано, що оптимальним можна вважати відношення 1:1,5 у випадку застосування N-метилпіролідону та 1:15 для ДЕГу;

- розроблено експериментально-статистичні математичні залежності, що дають змогу розраховувати вміст вуглецю у аренових, алканових і ненасичених структурах БФ та продуктів їх переробки.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено основи технології отримання товарних бензинів, паливних мазутів та смоли на основі формальдегіду з рідких продуктів піролізу ВАШ без використання водню та дорогих гетерогенних каталізаторів.

Внаслідок відділення від РППВАШ, методом конденсації або ректифікації, БФ можна одержувати залишок > 200 °С, який повністю відповідає вимогам

вітчизняних, закордонних та міжнародних нормативних документів (ДСТУ 4058-2001, PN-C-96024:2011 та ISO 8217:2017) до паливних мазутів.

Шляхом обробки бензинових фракцій формальдегідом та селективними полярними розчинниками вдається отримати рафінат, після змішування якого з легким газовим конденсатом одержується бензин, що за основними показниками відповідає марці Євро-4 за ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови».

1. Смоли, отримані під час поліконденсації компонентів БФ рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин та формальдегіду, при додаванні до дорожнього бітуму покращують щепленість зі скляними пластинами з 54% до 83 %, що відповідає вимогам СОУ 45.2-00018112-067:2011 «Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними».

На основі здійснених досліджень запропоновано напрямки удосконалення і реконструкції «типової» установки піролізу ВАШ.

Особистий внесок здобувача полягає у вивченні літературних джерел, постановці завдань та їх розв'язанні, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці та узагальненні отриманих даних, а також у формулюванні ключових висновків дисертаційної роботи. Автор активно сприяв у реалізації завдань, що висувуються на захист.

Рентгенфлуоресцентний аналіз РППВАШ та їх фракцій проводився на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з к.х.н., асист. Стадніком В.Є. ІЧ-спектроскопічний аналіз РППВАШ та отриманих з них фракцій, проводився на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» спільно з к.х.н., доц. Хом'яком С.В. Хроматографічний аналіз бензинових фракцій, які отримали із РППВАШ, проводився на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» та у Національному науковому центрі «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса» спільно з к.т.н., доц. Полюжиним І.П., к.т.н., доц. Корчаком Б.О. та завідувачкою сектору фізичних, хімічних досліджень

лабораторії фізичних, хімічних, біологічних та ветеринарних досліджень Рудневою К.Є.

Визначення мети, завдань для її реалізації, планування етапів виконання роботи і послідовності проведення досліджень, обговорення отриманих результатів, написання статей та тез доповідей на конференціях здійснювалося разом з науковим керівником – д.т.н., проф. Сергієм Пиш'євим.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційного дослідження доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних наукових і науково-практичних конференціях, а саме: IV, V та VI Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» (м. Харків, Україна, 2021 р., 2022 р. та 2023 р.); Problems of Chemmology. Theory and Practice of Rational Use of Traditional and Alternative Fuels & Lubricants : book of abstracts of the VIII International Scientific-Technical Conference (Kyiv – Kamianets-Podilskyi, 2021); XI Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2022 р.); International conference «Catalysis, chemical engineering and green chemistry» (Tokyo, Japan, 2023); International Scientific Conference «Modern achievements in food, organic and polymer chemistry» is dedicated to the brighth memory of Professor Stanislav Voronov (Lviv, Ukraine, 2023); IV Міжнародного наукового симпозиуму в рамках Еразмус+ Модуль Жан Моне «Концепція екосистемних послуг: Європейський досвід» («EE4CES») «Сталий розвиток – стан та перспективи» (Львів – Славське, Україна, 2024 р.);

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 друкованих наукових праць, з яких: 2 статті входять до фахових видань України; 2 статті опубліковані у періодичних виданнях іноземних держав, що включені до наукометричних баз Scopus та/чи Web of Science, 9 тез доповідей опублікованих у збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 178 сторінок.

Дисертація містить 57 таблиць, 37 рисунків, 219 найменувань використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 87 сторінок.

РОЗДІЛ 1.

МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН І ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

З огляду на виснаження світових запасів нафти, використання альтернативних джерел енергії стає актуальним питанням сьогодення. Нафтопереробна промисловість поступово адаптується до більш дешевої та важкої сировини через виснаження дорогої та легкої нафти, що спонукає до поступового переходу на нетрадиційні види сировини, такі як відпрацьовані вуглеводневі матеріали (відходи) та біомаса [1].

Промислові відходи стали однією із найбільш суттєвих проблем екології, серйозно підірвавши стійкість навколишнього середовища. Тому проблема раціональної утилізації промислових відходів – вкрай актуальна та вимагає негайного й ефективного вирішення. З іншого боку, повторне використання промислових відходів (відпрацьованих шин, олив, пластику тощо) для виробництва енергоресурсів дає змогу зменшити негативний вплив на довкілля [1-4].

Серед різних категорій відходів, що спричиняють забруднення навколишнього середовища, особливе місце посідають відпрацьовані автомобільні шини (ВАШ), які є серйозною загрозою для різноманіття екосистем та здоров'я людей, а викинуті на звалище або накопичені відпрацьовані шини становлять потенційний ризик неконтрольованого згоряння [5].

Вживані шини не піддаються біорозкладу та водночас їх важко повторно використовувати або переробляти без будь-якої попередньої механічної чи термічної обробки, через їхні термомеханічні властивості [6]. До їх складу входить понад 200 різноманітних компонентів. Серед компонентів, що використовуються у виробництві шин, основними є каучук (як натуральний, так і синтетичний), сажа, інертні наповнювачі (аморфний осаджений діоксид кремнію, глинозем), сталь, текстильні та тканинні корди (нейлон, кевлар), сірка, оксид цинку, а також різні антиоксиданти та антиозонити [7]. У складі шин також

є металеві частини (металокорд) для забезпечення підтримки та міцності [8]. Кількості вищевказаних компонентів у рецептурі шин різняться залежно від вимог до шин.

За даними Європейської асоціації виробників шин і гуми (ETRMA) 289 мільйонів шин в Європейському Союзі продається щороку, що еквівалентно лише 20% світового ринку (приблизно 1,5 мільярда шин щороку у світі) [5, 6]. Середня кількість легкових автомобілів у Європейському союзі в розрахунку на 1000 населення становить 560 одиниць, згідно даних статистичного управління ЄС [9].

Відповідно до Закону України «Про відходи» відпрацьовані автомобільні шини є відпрацьованими матеріалами, які відносяться до четвертого класу небезпеки та потребують утилізації на спеціальних підприємствах [10]. В Україні кількість автомобілів станом на 2020 рік становила 245 одиниць на 1000 жителів, без урахування вантажного та спеціалізованого транспорту, і вона щорічно зростає [11]. На рис. 1.1 зображено дані, щодо кількості утворення ВАШ у різних країнах світу [12] станом на 2021 рік.

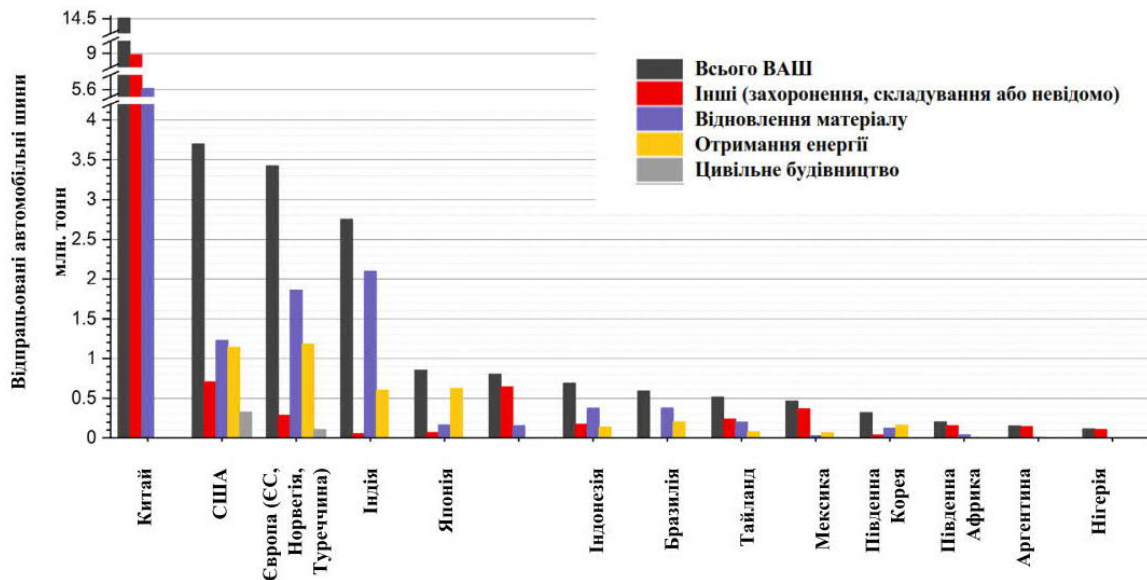


Рис. 1.1 Обсяги утворення та утилізації ВАШ у деяких країнах світу [12].

За даними Європейської асоціації виробників шин і гуми (ETRMA), у 2019 році 95% ВАШ було зібрано та перероблено. Ці дані охоплюють 32 країни (в т.ч. ЄС – 27, а також Великобританія, Норвегія, Сербія, Швейцарія та Туреччина).

Порівняно з показниками 2018 року відбулося відповідне зростання на 4%, при цьому кількість утилізованих ВАШ зростає з 3,26 мільйона тонн ВАШ у 2018 році до ~3,53 мільйона тонн у 2019 році [13]. За даними USTMA, в США у 2021 році було утилізовано 315 мільйон одиниць шин (~5,796 мільйон тонн) [14].

Водночас, в Україні відсутня система централізованого збору ВШ і лиш в деяких областях країни знаходяться приватні підприємства, що займаються утилізацією та/або переробкою ВШ [15]. Однією з найбільших організацій, яка займається переробкою відпрацьованих автомобільних шин в Україні є компанія Tire Recycling UA [16]. За даними компанії, кількість перероблених ВАШ становить 15 тис. тонн на рік, що становить ~ 8,3 % масових від загальної кількості.

Отже, ВАШ є доволі суттєвою екологічною проблемою, яку необхідно вирішувати. З іншого боку, вони можуть бути цінною вторинною сировиною для виробництва продуктів різноманітного призначення та нових енергоресурсів. Тому нижче розглянуто методи утилізації/застосування/переробки ВАШ

1.1. Методи раціональної утилізації відпрацьованих автомобільних шин

Основні напрямки утилізації відпрацьованих шин та продуктів їх переробки подано на рис. 1.2. Як видно із рис. 1.2, методи утилізації ВАШ можна розділити на 5 груп:

- подрібнення на гумову крихту і подальше їх застосування, як компонента дорожніх покриттів [18, 19];
- рециклінг – відновлення експлуатаційних характеристик автомобільних шин фізико-хімічними методами на певний час [18];
- складування на звалищі або на спеціалізованих майданчиках [21, 22]
- термічні методи – спалювання (найпростіший, але найбільш неекологічний метод), газифікація (для виробництва газів) і піроліз (один з найперспективніших методів) [17];

– використання, як будівельного матеріалу [20].

В середньому у світі ~47 % відпрацьованих шин піддаються відновленню, 20 % застосовуються для виробництва енергії, 2 % – використовуються як будівельні матеріали та/або наповнювачі і близько 31 % – йде на захоронення і відповідно подальше накопичення [23].

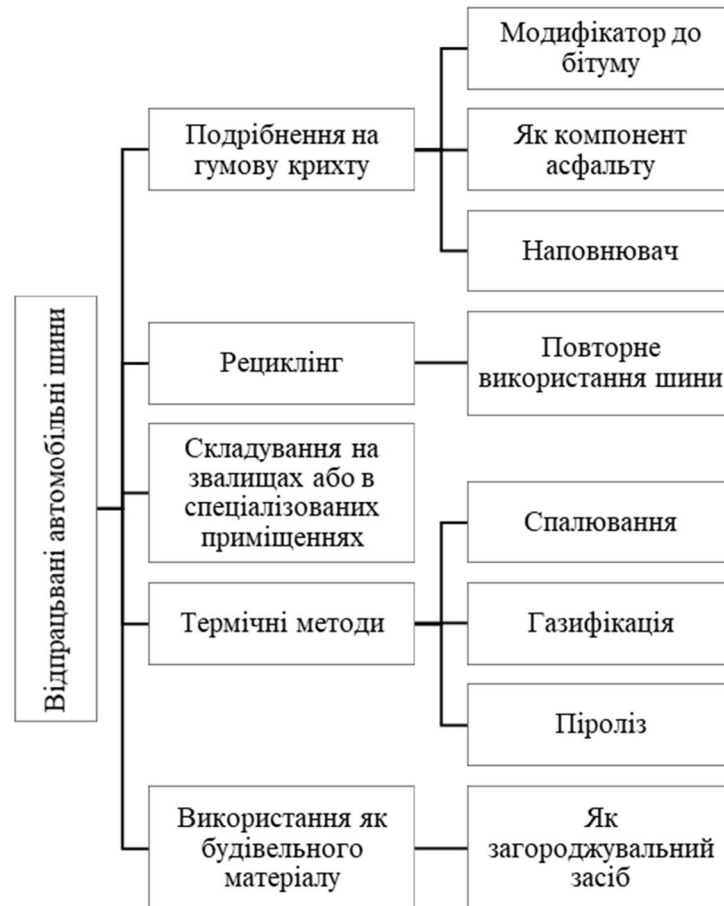


Рис. 1.2. Основні напрямки утилізації відпрацьованих шин [12, 17-22]

Нижче коротко розглянуто вищенаведені напрямки і методи утилізації ВАШ.

1.1.1. Регенерація відпрацьованих автомобільних шин. В більшості випадків під словами «регенерація шин» мається на увазі відновлення протектора, тобто зовнішньої частини автомобільної шини, яка призначена для контакту з дорожнім покриттям.

Процес відновлення, переважно, полягає у подрібненні, одержанні гуми та пластифікатора (олива, нафтопродукти тощо), а також формування гумових виробів протектора [24, 25].

В результаті використання даного методу вдається покращувати експлуатаційні характеристики шини, але до певного часу, тому рано чи пізно шину необхідно утилізувати.

1.1.2. Одержання гумової крихти та використання відпрацьованих автомобільних шин, як будівельних матеріалів. Уламки шин досить часто використовуються, як ізолятори в будівлях [26] та / або загороджувальний засіб. Однак, такий напрямок їх використання має обмеження, оскільки існують альтернативні сучасні більш якісні матеріали.

Більш перспективним напрямком утилізації ВАШ є їх застосування у вигляді гумової крихти (ГКр), технологія одержання, якої базується на механічному подрібненні шин з попереднім відокремленням гумової основи від корду, волокон та інших додаткових компонентів. В процесі розмелювання гумова крихта може бути представлена у вигляді гранул або гумового порошку [27].

До основні сфер застосування гумової крихти можна віднести наступні [26, 28-37]:

- будівництво та дорожнє господарство, тобто покращення властивостей бітуму для підвищення стійкості асфальтобетонних покриттів до стирання та руйнування; як наповнювачів та композитів з цементом для будівництва доріг, мостів тощо;
- виробництво гумових покриттів (тротуарів, у спортзалах тощо);
- звукоізоляція та амортизація – використання в будівельних конструкціях для зниження звукового та механічного впливу.

Основним напрямком застосування ГКр залишається модифікування нею дорожніх бітумів, яке має декілька позитивних моментів [35, 38, 39, 40]: покращення властивостей бітуму; зростання використання вторинних матеріалів для виготовлення асфальтного покриття і збільшення терміну його експлуатації.

Проте, як вказано вище, кількість ВАШ, що використовується в процесах модифікування бітумів в середньому не перевищує 2 % від їх загальної кількості,

що пов'язано із суттєвими недоліками [28, 29, 33, 34, 38, 41], оскільки даний модифікатор потрібно застосовувати з іншими модифікаторами; модифікований гумовою крихтою бітум може суттєво втрачати свої властивості з часом (старіти); використання ГКр може мати негативний вплив на навколишнє довкілля та здоров'я людей.

1.1.3. Термічні методи переробки відпрацьованих автомобільних шин. Термічні методи переробки ВАШ включають процеси, в яких безпосередньо потенційна енергія матеріалів шин перетворюється у кінетичну (спалювання), а також процеси виробництва палив (газифікація, піроліз).

Шляхи термохімічної переробки відпрацьованих шин і вторинних продуктів подано на рис. 1.3, розглянемо їх детальніше нижче.

1.1.3.1. Спалювання. Спалювання це найпростіший, але найменш екологічно-чистий метод утилізації шин, з метою одержання тепла та/або енергії. При спалюванні 1 тонни відпрацьованих шин виділяється ~ 450 кг токсичних газів (в т.ч. CO, SO₂, NO₂, HCl, бутадієн і ароматичні речовини) та 270 кг сажі, що створює проблеми для навколишнього середовища, а саме забруднення повітря та ґрунтових вод [42, 43]. З огляду на вищесказане, процес спалювання ВАШ не одержав широкого застосування, як раціональний метод утилізації ВАШ.

1.1.3.2. Газифікація. Газифікація ВАШ — це технологічний процес, в результаті якого відбувається перетворення гуми на синтетичний газ, що містить у своєму складі переважно метан, водень, оксид вуглецю. Ефективність процесу газифікації залежить від різних параметрів, зокрема властивостей вихідної сировини, типу газифікатора, робочих умов. До основних переваг можна віднести екологічність процесу та можливість виробництва водню, який можна спрямувати на інші гідрогенізаційні процеси, а до недоліків – великі затрати на

енергоресурси (температура процесу – більше 800 °С) та високовартісне обладнання [44, 45].

1.1.3.3. Піроліз. Під терміном піроліз відпрацьованих шин (ВШ), як правило, розуміють цілу гаму процесів термічної, термокаталітичної та гідрогенізаційної деструкції ВШ за високих температур без доступу кисню [46, 47]. Процес піролізу видається найбільш багатообіцяючим методом утилізації, який може відповідати трьом принципам переробки твердих відходів, а саме: скороченню відходів, відновленню ресурсів та зниженню викидів забруднюючих речовин. Порівняно з іншими методами утилізації (наприклад, спалювання, відновлення протекторів чи захороненням відходів) в результаті використання процесу піролізу відбувається зниження вторинного забруднення навколишнього середовища та підвищення економічної цінності продукції.

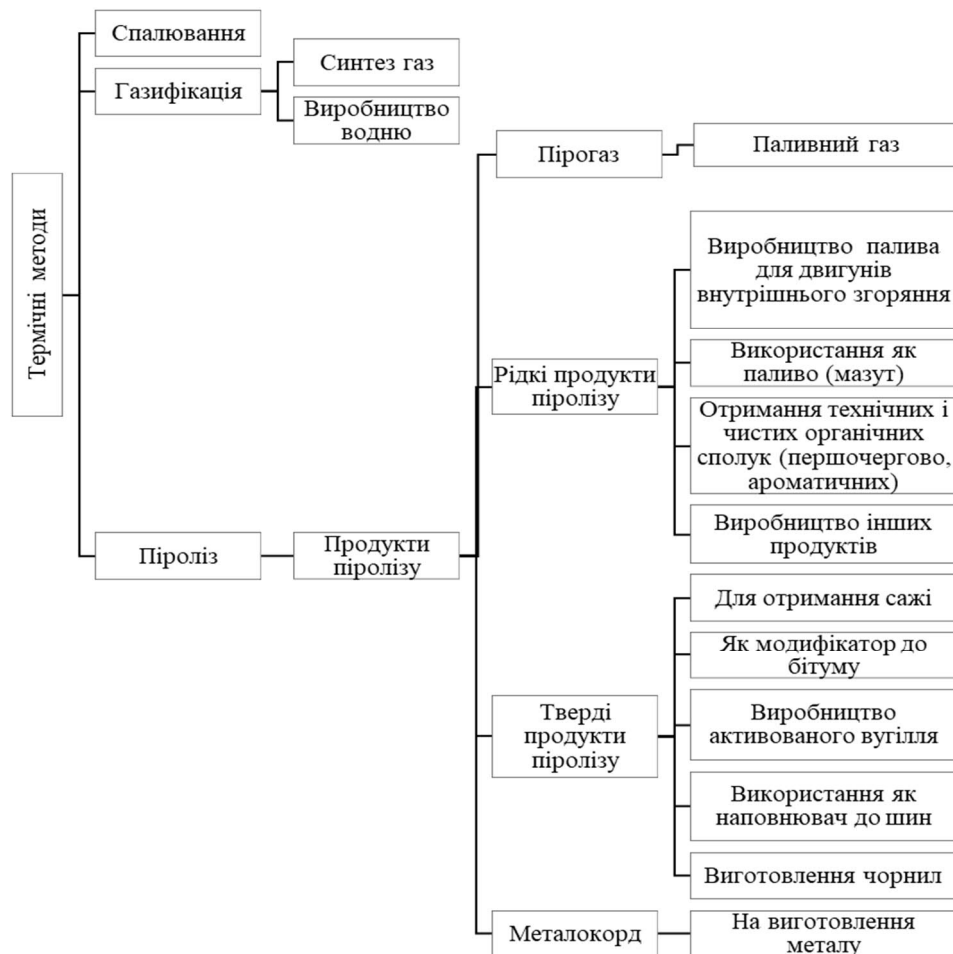


Рис. 1.3. Напрямки термічної утилізації ВАШ та застосування отриманих продуктів.

Як правило, сировиною піролізу є гумова крихта, що отримується внаслідок подрібнення ВШ та вилучення металокорду. У процесі піролізу органічні компоненти відпрацьованих шин розкладаються з утворенням газів, рідких продуктів піролізу і твердого (карбонізованого) залишку [48, 49].

Загалом, якість і кількість продуктів піролізу визначаються наступними чинниками [50-53]:

- типом реактора піролізу (з нерухомим, псевдозрідженим, конічним фонтануючим шаром і реактором з обертовою піччю);
- типом процесу (вакуумний, мікрохвильовий, гідрогенізаційний, ко-піроліз та каталітичний);
- чинниками (температура, тиск, час перебування, газ-носії, розмір частинок, каталізатор, наявність/кількість водню);
- вихідним складом шин.

В результаті процесу піролізу ВАШ, в середньому, утворюється 33-39 % мас. твердого залишку, 34-45 % мас. рідких продуктів, решта – гази (дані наведено у розрахунку на 100 % гумової крихти, яка, в середньому складає 85 % ВШ; решта – металокорд). Залежно від типу процесу, його чинників, складу вихідної сировини вихід продуктів може суттєво змінюватися.

Реактор з нерухомим шаром є популярним типом обладнання для піролізу ВШ, особливо в лабораторних дослідженнях, завдяки своїй простоті та доступності [54, 55]. Дані реактори зазвичай працюють у періодичному режимі, де матеріал нагрівається поступово, а леткі речовини виходять безперервно. Вони мають кілька переваг, до яких можна віднести ефективне виведення рідин та каталізатора [56], просту конструкцію [57], що робить їх гнучкими для використання в різних конфігураціях процесу піролізу, в т.ч каталітичного [58].

Реактор із псевдозрідженим шаром каталізатора дозволяє газу або рідині проходити через твердий зернистий шар, сприяючи реакціям газ-тверда речовина або рідина-тверда речовина. До його переваг можна віднести високу швидкість нагріву, роботу в умовах швидкого піролізу, ефективне використання тепла, короткий час перебування газу в реакційній зоні та безперервний робочий

процес з простим контролем [59-63]. Даний тип реактора широко застосовується у промислових процесах піролізу, забезпечуючи високий вихід рідких продуктів [64], хоча має недоліки, такі як велике енергоспоживання та тривалий час охолодження [65].

Реактор із конічним фонтанним шаром каталізатора – подібний до реактора із псевдозрідженим шаром, але водночас здатний ефективно працювати з липкими і нерівномірними твердими речовинами, такими як ВШ [66]. Він володіє двома важливими перевагами: коротким часом перебування продуктів процесу та зменшенням вторинних реакцій твердих частинок [67]. Конструкція даного реактора є простішою порівняно з традиційним реактором із псевдозрідженим шаром, що сприяє покращенню тепло- та масопередачі між газовою і твердою фазою, а також забезпечує високий вихід рідких продуктів піролізу за низьких температур, хоча якість твердого залишку покращується лише за високих температур [67-69].

Реактор з обертовою піччю широко використовується у процесах піролізу відпрацьованих шин, завдяки своїй здатності адаптуватися до різних форм і розмірів матеріалу. Барабани обертових печей зазвичай створюються у формі горизонтального або похилого циліндра, який обертається навколо своєї осі, що дозволяє ефективно контролювати параметри процесу, зокрема, час перебування матеріалу в реакторі [70-71].

Реактор шнекового типу все частіше використовується в процесах піролізу відпрацьованих шин через його переваги в ефективності теплопередачі та енергозбереженні. Малі габарити та мобільність реактора шнекового типу полегшують його транспортування та застосування там, де утворюються або концентруються відходи (відповідно маємо зниження витрат на логістику) [72-73].

З метою зміни розподілу продуктів, покращення їх якості чи одержання продуктів із кращими експлуатаційними властивостями, розроблено різноманітні процеси, альтернативні «типовому» термічному піролізу. До них можна віднести вакуумний піроліз, піроліз під тиском, мікрохвильовий піроліз,

плазмовий піроліз, гідрогенізуючий піроліз, ко-піроліз та каталітичний піроліз [52]. Одразу варто зауважити, що вищевказані процеси характеризуються високими енергозатратами, капітоловкладеннями та потребами в реагентах (водень), що доцільно за умови великотонажних обсягів переробки ВАШ та економічно недоцільно за умови переробки на малотоннажних міні-заводах, як це відбувається в Україні.

Процес вакуумного піролізу використовується для переробки пластику та нафтошламів, де завдяки вакууму можна відділяти леткі речовини та скорочувати час їх перебування у реакторі. Дана технологія не лише знижує можливість вторинних реакцій, а й покращує вихід і розподіл продуктів, а також знижує витрати інертного газу та прискорює деструкцію шин [74-75].

Піроліз ВАШ під тиском проводиться у реакторі, де тиск перевищує атмосферний. Даний процес пригнічує дифузійний рух летких речовин, збільшуючи час їх перебування у реакторі та ймовірність вторинного крекінгу. В результаті піролізу відпрацьованих шин під тиском, відбувається зростання виходу твердого залишку та смоли, а також зниження викидів забруднюючих речовин, що робить його пріоритетним методом переробки, якщо цільовими продуктами є твердий залишок та високоякісні рідкі продукти піролізу [76].

Процес мікрохвильового піролізу полягає у поглинанні мікрохвильової енергії матеріалами для перетворення її на теплову, володіє великою потенційною ефективністю та високою селективністю щодо компонентів. Він дозволяє однорідно розподіляти тепло та підходить для матеріалів з низькою теплопровідністю, таких як використані шини, зменшуючи витрати та час переробки, хоча вимагає високої вартості обладнання для виробництва мікрохвильової енергії [77-83].

Плазмова технологія піролізу використовує стійку електричну дугу, що пропускається через газ, для розкладання матеріалу на молекули. Вона має численні переваги, такі як швидкість обробки та відсутність необхідності у процесі конденсації рідких продуктів піролізу. Плазмовий піроліз є перспективним методом переробки відпрацьованих шин для відновлення енергії

та ресурсів, але має деякі недоліки, такі як нестабільність плазми та підвищення вартості обладнання, що потребує додаткових досліджень перед промисловим застосуванням [84].

Гідропіроліз – це простий та ефективний метод переробки ВШ. Він впливає переважно на якість рідких та газових продуктів, а не на твердий залишок піролізу. Однак цей процес вимагає вищих витрат на реакційне обладнання та інвестицій порівняно з традиційними методами піролізу шин [85].

Технологія ко-піролізу полягає в спільному піролізі матеріалів різного складу з метою покращення якості продуктів та забезпечення синергетичного ефекту. Даний процес вже досліджувався для відпрацьованих шин у поєднанні з вугіллям [86], харчовою олією [87], пластиком та біомасою [88]. В результаті процесу відбувається покращення якості рідких продуктів піролізу та зростання виходу смоли. Однак, різні комбінації матеріалів можуть мати різний вплив на процес та результат, що обмежує прогнозування одержаних продуктів за даною технологією [89, 90].

Порівняно з некаталітичним піролізом основними перевагами каталітичного піролізу є [91, 92]:

- підвищення ефективності;
- зниження температури реакції та енергії активації;
- підвищення якості продуктів та виходу цінних хімічних речовин.

У каталітичному піролізі, каталізатори, такі як цеоліти, лужні сполуки та благородні метали (Ni, Pd, Pt, Co) [93], сприяють перетворенню важкої сировини на бензинові фракції та підвищують селективність у виробництві цінних ароматичних сполук [94, 95]. Однак для повномасштабного застосування цієї технології необхідні процеси регенерації каталізатора, що можуть привести до зростання витрат, але забезпечити покращення якості та виходу продуктів порівняно із термічним піролізом [47].

Залежно від цільового продукту раціональний вибір відповідної технології піролізу та типу процесу може сприяти економії ресурсів, зниженню енергоспоживання та покращенню якості продукції.

Умови процесу піролізу є незамінним чинником, що впливає на якість та кількість одержаних продуктів. До важливих умов процесу піролізу можна віднести: якість сировини, розмір частинок шини, температуру, швидкість нагрівання, тиск та наявність каталізатора.

Склад продуктів піролізу залежить від типу та марки шин, а також від того, які компоненти використовуються в їх виробництві [96-98].

Розмір часток гуми шин має великий вплив на процес їх піролізу. Він може варіюватись від 0,5 мм до цілих нездрібнених шин, в залежності від технології та типу реактора. Більші частки можуть збільшити температурний градієнт всередині частки та сприяти більш ефективному піролізу. Однак, більші частки також можуть знизити швидкість нагрівання, що може призвести до зниження швидкості реакції.

Температура процесу піролізу відіграє ключову роль у визначенні якості та складу отриманих продуктів. Так, за нижчих температур може відбуватись неповний піроліз і відповідно, зростання виходу твердого залишку, тоді як за вищих температур можуть відбуватись вторинні реакції. Оптимальна температура процесу піролізу становить близько 500 °C та здатна забезпечувати повне випаровування каучуку, запобігати вторинним реакціям і дає змогу одержати максимальний вихід РППВАШ [99].

Швидкість нагрівання шин під час процесу піролізу впливає на вихід і характеристики продуктів, оскільки діє на швидкість теплопередачі та термічну деструкцію шин під час піролізу. Чим вище швидкість нагріву, тим більш ефективна температура піролізу [100].

Тиск відіграє важливу роль у процесі піролізу, оскільки він впливає на реакції вторинного крекінгу летких речовин. Підвищений тиск може перешкоджати видаленню летких речовин з сировини, збільшуючи їх час перебування у реакторі. Внаслідок чого може відбуватись розщеплення на менші органічні сполуки та реакції об'єднання між леткими продуктами та твердим карбонізованим залишком. Водночас, зниження тиску може призводити до зниження часу перебування летких речовин у реакторі, що сприяє високому

виходу газу та рідких продуктів піролізу, але знижує вихід твердого залишку піролізу [101, 102]. Робота в умовах вакууму може полегшити процес переробки шин, сприяти швидкій деструкції шин та зменшити реакції вторинного крекінгу летких речовин [103].

Не зважаючи на велике розмаїття процесів та їх умов, головним обмежувачем поширення застосування процесів піролізу ВАШ є низька якість одержуваних продуктів (першочергово, рідких) та складнощі їх застосування/переробки. Тому, нижче розглянуто власне дані питання.

1.2. Характеристики і застосування продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин

1.2.1. Характеристики та застосування газоподібних продуктів. В процесі піролізу ВАШ, одержується значна кількість газів піролізу шин (пірогаз), які в основному складаються із алканових вуглеводнів, водню (H_2), оксиду вуглецю (CO) і діоксиду (CO_2), ненасичених (першочергово, алкенів, дієнів) [104].

Як правило, пірогаз використовують безпосередньо на установках піролізу як паливо. Перед застосуванням пірогаз, залежно від умов його одержання, необхідно піддавати процесам очищення. Наприклад у [105-106], підкреслено необхідність очищення піролізного газу перед спалюванням через наявність в його складі сірководню (H_2S). Також у [107] зазначено, що для уникнення викидів кислих газів, установка для очищення пірогазу повинна бути включена в установку піролізу ВАШ. Видалення із пірогазу H_2S є важливим для запобігання корозії обладнання та трубопроводів, а також для задоволення потреб заводу у паливному газі. Крім того, зниження вмісту H_2S до дуже низького рівня є обов'язковим з екологічних причин [108, 109].

Іншим напрямом застосування пірогазу? може бути його використання, як сировини для процесів полімеризації або ж як зріджене паливо (LPG). Основною умовою для застосування даних методів є близьке розташування до

нафтопереробних заводів, що дасть змогу розділити пірогаз на окремі компоненти на установках ГФУ.

1.2.2. Характеристики та застосування твердого (карбонізованого) залишку. Процес піролізу дозволяє одержувати тверду речовину, багату на вуглець. У випадку шин, дана тверда вуглецева фракція, яку також називають твердим залишком (ТЗ), піролітичним вугіллям та/або карбонізованим залишком, за своїми властивостями схожа до технічного вуглецю, який використовується у виробництві шин [110-111]. Утворення ТЗ спричинене реакціями ущільнення, які перебігають у ході процесу піролізу, та наявністю у складі сировини (ВАШ) технічного вуглецю [112-119].

Відомо, що ТЗ може мати теплотворну здатність від 35 до 53 МДж/кг, що дозволяє його використовувати як тверде паливо [120-124].

Найбільш актуальним напрямком використання ТЗ, одержаного в процесі піролізу ВАШ, є його застосування у виробництві гуми. Близько 90 % виробленого в усьому світі ТЗ використовується, як еластомерний армуючий агент у гумі [125]. Однак, часто такі відходи не можна використовувати через значний вміст неорганічних домішок у їх складі [86]. Також, варто зауважити, що під час виробництва гуми для шин, із твердих продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин, існують вимоги до хімічного складу і активності поверхні, оскільки дані властивості визначають міцність взаємодії сажі з каучуком [110-126].

Близько 7% ТЗ може використовуватись у різноманітних галузях промисловості, наприклад для виробництва чорнил, покриттів, барвників, як агент електропровідності в батареях, як ультрафіолетовий (УФ) стабілізатор [127], а також як наноматеріали для вилучення важких металів.

З метою покращення якості твердого залишку піролізу та його повторного використання, як технічного вуглецю запропоновано різноманітні альтернативні підходи, такі як демінералізація [128]; активація водяною парою або CO_2 [129-132]; просочування хімічними реагентами (гідроксиди лужних металів

(NaOH/KOH), неорганічні кислоти (H_3PO_4 , HCl та H_2SO_4) або $ZnCl_2$), в результаті яких відбувається зростання діаметра пор, відносного вмісту вуглецю та питомої поверхні ТЗ.

1.2.3. Характеристики та застосування рідких продуктів. Залежно від типу шин, що використовуються у процесі піролізу, та параметрів процесу, вихід рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин (РППВАШ) становить, в середньому, 35-50 % мас. [133-134]. Склад рідких продуктів піролізу може суттєво залежати від цих же чинників [50, 52, 135-138]. Тому, в кожному конкретному випадку необхідно вивчати склад продуктів піролізу та на його основі визначати напрямки їх подальшого застосування.

1.2.3.1. Характеристика рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Рідкі продукти мають темно-бурий колір з характерним запахом. Густина рідкої фази становить 0,85-0,88 г/см³. РППВАШ являють собою суміш аліфатичних, ароматичних і гібридних полярних сполук з температурою кипіння приблизно від 70 до 400 (500) °С.

РППВАШ, в основному, складаються з суміші вуглеводнів C_6 - C_{24} аліфатичної будови (першочергово, ненасичені), ароматичних структур, а також містять деякі оксигеновмісні, азотисті та сірчисті сполуки [52, 135, 139], утворення яких відбувається внаслідок термічного розкладу вулканізуючих (зшиваючих) агентів та різноманітних кисне- і азотвмісних добавок [113].

Рідкі продукти піролізу характеризуються високим співвідношенням Н/С (близьким 1,5), що також може свідчити про високий вміст ароматичних та аліфатичних ненасичених сполук. Зростання кількості ароматичних сполук відбувається при зростанні температури процесу, в той же час спостерігається зниження кількості аліфатичних сполук [140].

В роботі [139] проведено перегонку при атмосферному тиску рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин, отриманих за температури 500 °С. Встановлено, що близько 20 мас. % рідких продуктів

піролізу можна класифікувати, як легку нафтову фракцію (<160 °C), водночас близько 10 % мас., як важкий бензин (160-204 °C). Авторами [141] встановлено, що близько 20 мас. % рідких продуктів піролізу (температура піролізу 510 °C, тиск 2-20 кПа) можна класифікувати, як легку бензинову фракцію (<160 °C), 6,8 % мас. як важкий бензин (160-204 °C), 30,7 % мас. – середній дистилат (204-350 °C) та 42,5 % мас. – залишок (>350 °C).

В рідких продуктах піролізу відпрацьованих автомобільних шин міститься велика кількість поліциклічних ароматичних вуглеводнів [120, 139, 142-144]. Наприклад, в роботі [143] встановлено, що рідкі продукти піролізу відпрацьованих автомобільних шин містять у своєму складі алкани, алкени та ароматичні сполуки, такі як бензен, толуен, ксилен, стирен, поліароматичні вуглеводні, які містять 2 - 6 кільця, їх алкільні похідні. Під час проведення процесу піролізу за температури 750 °C вміст в рідких продуктах піролізу відпрацьованих автомобільних шин нафталіну становить 0,85 % мас., флуорену 0,16 % мас., фенатрену 0,29 % мас. та пірену 0,21 % мас. [143].

Також, було проведено дослідження, які пов'язані з впливом температурного режиму на вихід поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Так, у роботі [145] встановлено, що в діапазоні температур 600-800 °C вихід нафталіну та фенатрену збільшується зі зростанням температури. Аналогічно, в роботі [144] проводили експерименти з піролізу відпрацьованих автомобільних шин у два етапи для вивчення вторинних реакцій, які відбуваються при утворенні поліциклічних ароматичних вуглеводнів в температурних межах від 500 до 720 °C. Так, зі зростанням температури, особливо в межах 640-700 °C загальний вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів зростає з 1,4 до 10,1 % мас. Автори стверджують, що зростання вмісту ароматичних вуглеводнів відбувається внаслідок ароматизації олефінових вуглеводнів за реакцією Дільса-Альдера [144].

Згідно з вищенаведеним, можна зробити висновок, що вміст ароматичних вуглеводнів збільшується при зростанні температури піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Однак, у роботі [139] не виявлено вмісту поліциклічних

ароматичних вуглеводнів. Цей факт автори пояснюють коротким часом перебування летких речовин в реакторі піролізу. Аналогічним чином, науковці [120] зауважили низький вихід поліциклічних ароматичних вуглеводнів, отриманих за температури 500 °С, що можливо пояснюється коротким часом перебування летких речовин у реакторі та ефективною роботою цього типу реактора в контексті тепло- і масообміну.

Варто відзначити, що склад сировини (шини) також має суттєве значення на вихід поліциклічної ароматики. В роботі [146] встановлено, що зростання вмісту ароматичних вуглеводнів в рідких продуктах піролізу відпрацьованих автомобільних шин залежить від вмісту СБК (стирол-бутадієновий каучук) в сировині. Вони також заявили, що циклізація за реакцією Дільса-Альдера не є домінуючою реакцією під час розкладання СБК.

Одним з найбільш цінних індивідуальних рідких продуктів піролізу шин, який доцільно відділяти у вигляді у вигляді чистих/технічних сполук, є лімонен. Лімонен існує у формі D,L-лімонену (дипентену) та D- і L-лімонену, рацемічної форми дипентену [110, 142]. На думку авторів [110, 141, 142, 147] бензинова фракція рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин містить до 25 % мас. лімонену. Утворення D,L-лімонену залежить від умов проведення піролізу відпрацьованих автомобільних шин (тиску, температури і часу перебування парів в реакторі), а також розміру та складу вихідної сировини [110, 142]. Вихід D,L-лімонену знижується з підвищенням температури через протікання вторинних реакцій. D,L-лімонен може перетворюватися в ароматичні сполуки, такі як триметилбензол, m-цимен та індан [110]. Однак, за нижчих значень тиску піролізу і часу перебування летких речовин, виникнення вторинних реакцій мінімізується, а отже, вихід D,L-лімонену зростає. Внаслідок цього, концентрація лімонену при вакуумному піролізі є вищою, ніж при піролізі за атмосферного чи підвищеного тиску [110, 112 147]. Вміст лімонену залежить також від температури. У роботі [112] наведено, що за тиску 3,5-4,0 кПа вміст лімонену в рідкій фракції знижується з 11,97 до 4,72 % мас. при підвищенні температури піролізу з 450 до 550 °С. При температурі піролізу 500 °С вміст

лімонену знижується з 11,73 до 7,8 % мас. при зростанні тиску піролізу з 3,5 до 10 кПа. У дослідженнях [142] встановлено, що вихід лімонену становив 3,1 % мас. при 450 °С і знижувався до 2,5 % мас. від загальної кількості рідини за температури 600 °С. В роботі [120] спостерігали, що вихід лімонену в рідких продуктах піролізу відпрацьованих автомобільних шин становив 5,4 % мас. за температури 450 °С, а за температури процесу 650 °С вихід знижувався до 0,07 % мас.

В таблиці 1.1 наведено усереднені елементні склади, а у табл. 1.2 – основні властивості рідких продуктів піролізу відпрацьованих шин

Таблиця 1.1

Елементні склади та калорійність РППВАШ

Вміст світлих фракцій, % мас.	Елементний склад, % мас.						Температура процесу піролізу, °С	Посилання
	С	Н	N	S	O	H/C		
53,10	87,90	10,10	0,50	1,30	0,10	-	600	[142]
45,00	86,50	10,80	0,50	0,80	2,20	1,50	520	[126]
43,00	87,90	11,20	0,70	1,00	0,20	1,53	485	[126]
38,00	85,60	10,10	0,40	1,40	2,10	1,42	500	[140]
44,60	84,55	9,59	0,64	1,26	3,96	1,36	550	[120]
38,00	84,90	9,60	0,40	1,60	3,50	1,36	550	[122]
48,40	87,57	10,35	<1,00	1,35	-	1,42	650	[148]
43,20	85,27	10,35	1,01	0,99	-	1,46	600	[71]
46,10	85,40	11,40	0,40	0,60	-	1,60	550	[149]

Таблиця 1.2

Основні властивості РППВАШ

Густина при 15°С, кг/м ³	Кінематична в'язкість при 40°С (сСт)	Калорійність, МДж/кг	Цетанове число	Співвідношення Н/С	Температура спалаху, °С	Температура процесу піролізу, °С	Посилання
-	-	42,10	-	1,44	15	500	[142]
910	6,30	42,10	-	1,28	20	-	[150]
950	9,70	43,70	-	1,50	28	520	[126]

Продовження табл. 1.2

941	2,87	41,90	-	1,55	27	450	[120]
943	4,62	41,60	-	1,42	<30	650	[148]
957	4,75	42,00	40	1,27	<32	475	[54]
871	1,70	45,78	-	-	36	450	[151]
900	2,81	43,27	-	1,60	20	550	[149]
945	3,80	43,34	44	-	50	500	[152]
904	2,16	40,90	<40	-	60	-	[153]

1.2.3.2 Використання рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин, як палива для двигунів внутрішнього/зовнішнього згорання. Виходячи з вищенаведеного різноманіття складу, наявності великої кількості ненасичених і ароматичних структур, можна спрогнозувати, що важко знайти можливі застосування РППВАШ, наприклад, як компоненту бензину чи дизельного палива без етапу очищення чи розділення, окрім безпосередньо їх спалювання [154].

В результаті проведеного аналізу бензинової фракції встановлено, що октанове число її вище, ніж октанове число бензинової фракції нафтового походження [141]. Також встановлено, що до складу бензинових фракцій входить близько 45 % мас. ароматичних сполук, що дозволяє відділити та використовувати їх у різноманітних галузях промисловості [155].

Фракцію C_6-C_{24} можна використовувати, як сировину для одержання палив для двигунів внутрішнього згорання. Для покращення її експлуатаційних властивостей та зниження викидів забруднюючих речовин, деякі автори досліджували поведінку даних сумішей з дизельним паливом [156-160].

Дизельне паливо, отримане з традиційної сировини характеризується цетановим числом від 40 до 55 [161], тоді як у рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин воно коливається в межах від 40 до 44 [152]. Низьке цетанове число (<40) означає, що паливо матиме велику затримку займання, а отже, в циліндр буде поступати більше палива, ніж бажано, до того, як спалахнуть перші частинки палива. Таким чином, досягається швидке і значне

підвищення тиску на початку займання палива. Таке явище призводить до низького теплового ККД і нерівномірної роботи двигуна, а також зростання викиду вихлопних газів та шкідливих викидів [151].

В роботі [152] встановлено, що при використанні РППВАШ як палива для дизельних двигунів спостерігається зростання викидів CO та SO₂, ніж при застосуванні традиційного дизельного палива. Автори пояснили таку поведінку РППВАШ поганим розпиленням і низьким цетановим числом [146]. Крім того, висока густина призвела до впорскування більшої кількості палива, що спричиняє утворенню так званої «багатої» суміші. Також автори дійшли висновку, що РППВАШ в суміші з дизельним паливом до 75 % мас. можна ефективно використовувати в дизельних двигунах без будь-якої модифікації двигуна. Аналогічно в роботі [162] спостерігали зростання викидів NO_x, HC і CO при встановленні впливу співвідношення РППВАШ до дизельного палива (до 70 % об. РППВАШ). Автори пояснили дану залежність підвищеним вмістом ароматики, вищою в'язкістю та нижчою летючістю палива. За даними [161] ароматичні сполуки РППВАШ мають низьку займистість.

Висока в'язкість РППВАШ може призвести до проблем в довгостроковій перспективі, серед яких відкладення вуглецю [151], що впливатиме на прокачуваність палива і, відповідно, на продуктивність і пришвидшений знос паливного насоса [120]. Також окрім високого вмісту сірки, РППВАШ можуть містити тверді частинки піску або лужних металів [163], які можуть спричинити проблеми зі зносом деталей двигуна.

В роботі [151] також вказують на наявність деяких полімерів і смолистих сполук у РППВАШ, що свідчить про можливий ефект нагароутворення в камері згоряння, випускних клапанах, а також у канавках поршневих кілець. З цієї причини, перед використанням такого палива рекомендується додатково провести процес повторного очищення [151, 161]. Для вирішення таких проблем науковці [151] провели модифікування РППВАШ з ціллю зниження в'язкості та вмісту сірки. Процес модифікування складався з трьох етапів, а саме: видалення вологи, знесірчення та вакуумної дистиляції. Як наслідок, модифіковане паливо

мало приблизно на 7% вищу калорійність, ніж вихідне паливо. Автори зауважили, що двигун був здатний працювати до 90 % об. модифікованого палива і 10 % об. дизельного палива, при цьому було виявлено зниження теплової ефективності приблизно на 1-2 % порівняно з дизельним паливом. Водночас, викиди CO були вищими, ніж у звичайного дизельного палива (через наявність ненасичених вуглеводнів), а викиди NOx були нижчими приблизно на 18% у порівнянні з дизельним паливом. Зазвичай, використання РППВАШ, без змішування з традиційним паливом, не дозволяється до застосування у двигуні внутрішнього згорання. Аналогічно, вивчався вплив сумішей РППВАШ з дизельним паливом на продуктивність двигуна та викиди відпрацьованих газів немодифікованого дизельного двигуна з прямим впорскуванням при повному навантаженні та чотирьох різних швидкостях обертання колінчастого валу (1400, 2000, 2600 та 3200 хв⁻¹). Процес піролізу ВАШ проводився під вакуумом, а РППВАШ були попередньо оброблені перед використанням у двигуні. Обробка складалася з процесу очищення та знесірчення наступним чином: обробка сульфатною кислотою, обробка активованим бентонітом (оксидом кальцію), вакуумна дистиляція, окислювальне знесірчення та сушіння. Автори не виявили значного впливу на вихідний крутний момент двигуна, потужність двигуна, питоме споживання енергії та теплову ефективність порівняно з вихідним дизельним паливом (вміст модифікованого палива складав 90 % об.). При використанні 100 % об. РППВАШ спостерігалися збої в роботі двигуна на більш високих обертах.

Крім того, завдяки високій теплотворній здатності 41-44 МДж/кг [164], фракцію вуглеводнів C₆-C₂₄ можна використовувати, як котельне паливо. Дана фракція має вищу теплоту згорання, ніж мазути нафтового походження. Водночас, можливий високий вміст сірки (подекуди 1-1,4%) у даній фракції обмежує її використання без додаткової підготовки.

1.2.3.3 Інші напрямки використання рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Лімонен (у випадку відділення у чистому

або технічному вигляді) використовується у виробництві промислових розчинників, смол, клеїв, косметики та як диспергатор пігментів [165].

В роботі [126], фракцію з температурою википання до 204 °С автори пропонують використовувати, як пластифікатор до каучуків, що сприяє скороченню часу затвердіння, що, у свою чергу, буде пришвидшувати час вулканізації каучука.

Виходячи з високого вмісту ненасичених і ароматичних сполук, рідкі продукти піролізу можуть використовуватися, як первинна сировина для виробництва пластмас, смол, поверхнево-активних речовин і фармацевтичних сполук [166-168].

У роботі [169], встановлено можливість застосування рідких продуктів піролізу, як сировини для одержання коксу. В результаті процесу коксування рідких продуктів піролізу шин можна одержати рідку фракцію та висококалорійний горючий газ. Одержану, під час процесу коксування, рідку фракцію можна розділити на високоароматичну бензинову фракцію (п.к.-205°С), середній дистилят (температура кипіння 205-350°С) і важку газойлеву фракцію (температура кипіння >350 °С), яка містить значну кількість асфальтенів.

Отже, дані продукти можна застосовувати, як сировину для отримання як ароматичних речовин так і олефінів [170]. Фракція C₆-C₂₄ може бути важливим джерелом для одержання індивідуальних ароматичних вуглеводнів (суміш бензолу, толуолу, ксиленолу, етилбензолу, ксилолу та лімонену) [171-173].

1.3. Висновки до розділу 1

Динаміка накопичення відпрацьованих автомобільних шин у світі щорічно зростає і тому актуальним питанням є застосування перспективних, екологічних та економічно-рентабельних методів їх переробки. З усіх переставлених методів переробки/утилізації ВАШ, найбільш екологічним та рентабельним виглядає процес піролізу, оскільки він дає змогу переробляти будь-яку сировину в достатньо великих кількостях. Процес піролізу є дуже «гнучкий»: за допомогою

зміни типу сировини, конструкції апарату, методів і умов здійснення – можна регулювати кількісний та якісний склад одержуваних продуктів.

Газоподібні продукти піролізу переважно застосовують, як паливо на установках піролізу ВАШ з метою забезпечення температурних умов процесу.

Тверді залишки піролізу можна застосовувати без або з додатковою переробкою як технічний вуглець, чорнило, модифікатор до бітумів та паливо.

Рідкі продукти піролізу відпрацьованих автомобільних шин можуть бути альтернативою паливам для двигунів внутрішнього і/або зовнішнього згоряння, які одержані з традиційної нафтової сировини

Однак, рідкі продукти піролізу відпрацьованих автомобільних шин є сумішшю вуглеводнів, першочергово ароматичних та олефінових, з широкими температурними межами, що обмежує її пряме використання в двигунах.

Для приведення властивостей РППВАШ до стандартів, встановлених, першочергово, для бензину та дизельного палива, необхідно використовувати «класичні» процеси переробки нафти (гідроочищення, гідрування тощо). Логічно, що економічно вигідніше встановлювати малотоннажні підприємства по переробці ВАШ в місцях масового зберігання сировини. Варто зауважити, що у випадку малих підприємств з утилізації ВАШ, будівництво вищезазначених установок очищення палив та необхідність використання значних обсягів водню роблять виробництво світлих нафтопродуктів за допомогою процесів гідрування економічно не вигідним [174, 175]. Тому актуальним є пошук альтернативних простих методів переробки РППВАШ без використання дорогих каталізаторів і дефіцитного водню.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЗДІЙСНЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І АНАЛІЗІВ

2.1. Характеристика вихідних речовин

Сировиною для дослідження, слугували рідкі продукти піролізу, які одержували при піролізі відпрацьованих автомобільних шин (ВАШ), на малотоннажній дослідно-промисловій установці компанії ТОВ «ВЕСТ ГРІН ЕНЕРДЖІ» (Дрогобицький р-н, Львівська обл.). Для одержання РППВАШ використовували суміш відпрацьованих автомобільних шин різних марок та видів. В основному використовували наступні марки: Continental, Bridgestone, Goodyear, Pirelli, Hankook, Nokian, Kumho, Lassa, Michelin, Rosava.

Характеристики рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин та фракційний склад подано, відповідно, у таблиці 2.1 та 2.2

Для модифікування використовували бітум марки БНД 70/100, який відібрали на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Полтавська обл.). Основні характеристики бітуму подано у таблиці 2.3.

Таблиця 2.1

Характеристики РППВАШ

Показник	Значення
В'язкість умовна за температури 80°C, умовні градуси	1,2
Зольність, % мас.	0,03
Масова частка механічних домішок, % мас.	0,34
Масова частка води, %	0,4
Коксивність, %	0,021
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	17
Температура застигання, °C	-20
Густина за температури 20 °C, кг/м ³	927

Таблиця 2.2

Фракційний склад РППВАШ

Широка фракція	Температура перегонки °С
Початок кипіння, °С	47
10%, °С	120
20%, °С	150
30%, °С	185
40%, °С	210
50%, °С	235
Кінець кипіння, °С	235
Залишок, % мас.	49
Втрати, % мас.	1

Таблиця 2.3.

Характеристики бітуму БНД

Показник	Бітум БНД 70/100
Температура розм'якшення за «кільцем та кулею», °С	51
Дуктильність при 25 °С, см	66
Пенетрація при 25 °С, 0,1 мм	76
Адгезія з поверхнею скла, %	54

Для компаундування бензинів використовували газовий конденсат (ГК), отриманий на Пролетарській тимчасовій замірно-сепараційній установці (Магдалинівський р-н, Дніпропетровська обл.). Фізико-хімічні характеристики та фракційний склад газового конденсату наведено у таблицях 2.4 та 2.5, відповідно.

Таблиця 2.4

Характеристики ГК та його фракції п.к.-180 °С

Назва показника	Газовий конденсат	фр. п.к.-180 °С	Вимоги до бензинів марки «Євро 4» [176]
Тиск насиченої пари, кПа	75	70	50-90
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , в межах	723	715	720-775
Випробування на мідній пластинці, клас	1	1	1
Визначення наявності водорозчинних кислот і лугів за допомогою індикаторів	-	-	не нормується
Вміст сірки, (мг/кг)	16	15	50
Показник заломлення, n_d^{20}	1,4088	1,4066	не нормується

Таблиця 2.5

Фракційний склад ГК та його фр. п.к.-180 °С

Показник	Температура перегонки °С	
	Газовий конденсат	Фр. п.к.-180 °С
Початок кипіння (п.к.)	37	40
10% °С	70	73
20% °С	83	80
30% °С	92	87
40% °С	99	92
50% °С	107	98
60% °С	115	104
70% °С	126	110
80% °С	144	118
90% °С	187	134
95% °С	-	149
97% °С	-	161

Продовження табл. 2.5

98% °С	-	165
Кінець кипіння (к.к.)	240	165
Залишок, % об.	2	1
Втрати, % об.	3,5	1

Для проведення експериментів, синтезів та аналізів використовували наступні реактиви:

- формалін стабілізований: масова частка формальдегіду 37 %, вміст кислот в перерахунку на мурашину 0,1%;
- концентрована хлоридна кислота: вміст HCl - 37% та d_4^{20} - 1,19 кг/м³ (каталізатор процесу);
- N-метилпіролідон (NMP) – марки «хч»;
- диетиленгліколь (ДЕГ) – технічний;
- тетрахлорометан – марка «чда»;
- оцтова кислота (льодяна) – марка «чда»;
- калій бромат-бромід – стандарт-титр;
- натрій тіосульфат – стандарт-титр;
- калій йодит (20% розчин) – марка «чда»;
- гептан – марка «чда»;
- стирол – марка «чда»;
- толуол – марка «чда»;
- циклогексан – марка «чда»;
- бензол – марка «чда»;
- крохмаль.

Для використання пластифікаторів на основі екстракту використовували поліуретановий полімер у вигляді однокомпонентної поліуретанової гідроізоляційної мастики поліуретан-полісечовинного типу. Основні характеристики поліуретанового полімеру: густина – 1,412 г/см³, відносне подовження при розриві до 400 %, водопоглинання 0,9 %, час висихання 120 хвилин.

2.2. Методики проведення експериментів.

2.2.1. Одержання рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Піроліз ВАШ здійснювали на промисловій установці, нагріванням стаціонарного шару суміші за температури в межах 430-450°C. Робоча температура процесу піролізу досягалася через 4-5 год після завантаження сировини, тобто швидкість нагріву складала приблизно 80 °C/год (1,3 °C/хв). При досягненні робочої температури, процес піролізу проводили впродовж 5-6 год. Загальна тривалість процесу – до 10 год. Продуктивність установки становить 15 тонн на добу (за сировиною). Процес піролізу ВАШ проводився в реакційних ретортах.

Реторти працюють в періодичному режимі, тоді як вся установка піролізу, в цілому працює, в безперервному режимі.

Принципова схема промислової установки процесу піролізу ВАШ наведена на рисунку 2.1.

Процес піролізу здійснюється у ретортах Р-1-2/1. Реторти працюють у періодичному режимі, а установка, загалом, – у безперервному. Газоподібні продукти надходять у сепараційні відділення реторт Р-1-2/2, де процес піролізу зупиняється, внаслідок часткового охолодження. Надалі газоподібні продукти охолоджуються і розділяються у холодильнику-сепараторі Х-1. Гази піролізу поступають у ресивер РС-1, після чого з допомогою компресора Кр-1 потрапляють у газозбірник ГЗ-1. Надалі гази піролізу застосовуються, як паливо для реторт піролізу. Сконденсовані РППВАШ збираються у ємностях С-1, С-2, звідки відвантажуються споживачу.

2.2.2 Дослідження рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Експерименти проводилися за схемою, яка подана на рисунку 2.2.

2.2.3. Атмосферна перегонка. Атмосферну перегонку з дефлегматором проводили, з метою відділення легкокиплячих компонентів від рідких продуктів

піролізу, на лабораторній установці, яка подана на рисунку 2.3. У цьому випадку відтворювали можливість розділення рідких продуктів на промисловій установці піролізу ВАШ з допомогою ректифікації. Для моделювання розділення РППВАШ на промисловій установці піролізу ВАШ методом конденсації застосовували лабораторну установку без дефлегматора.

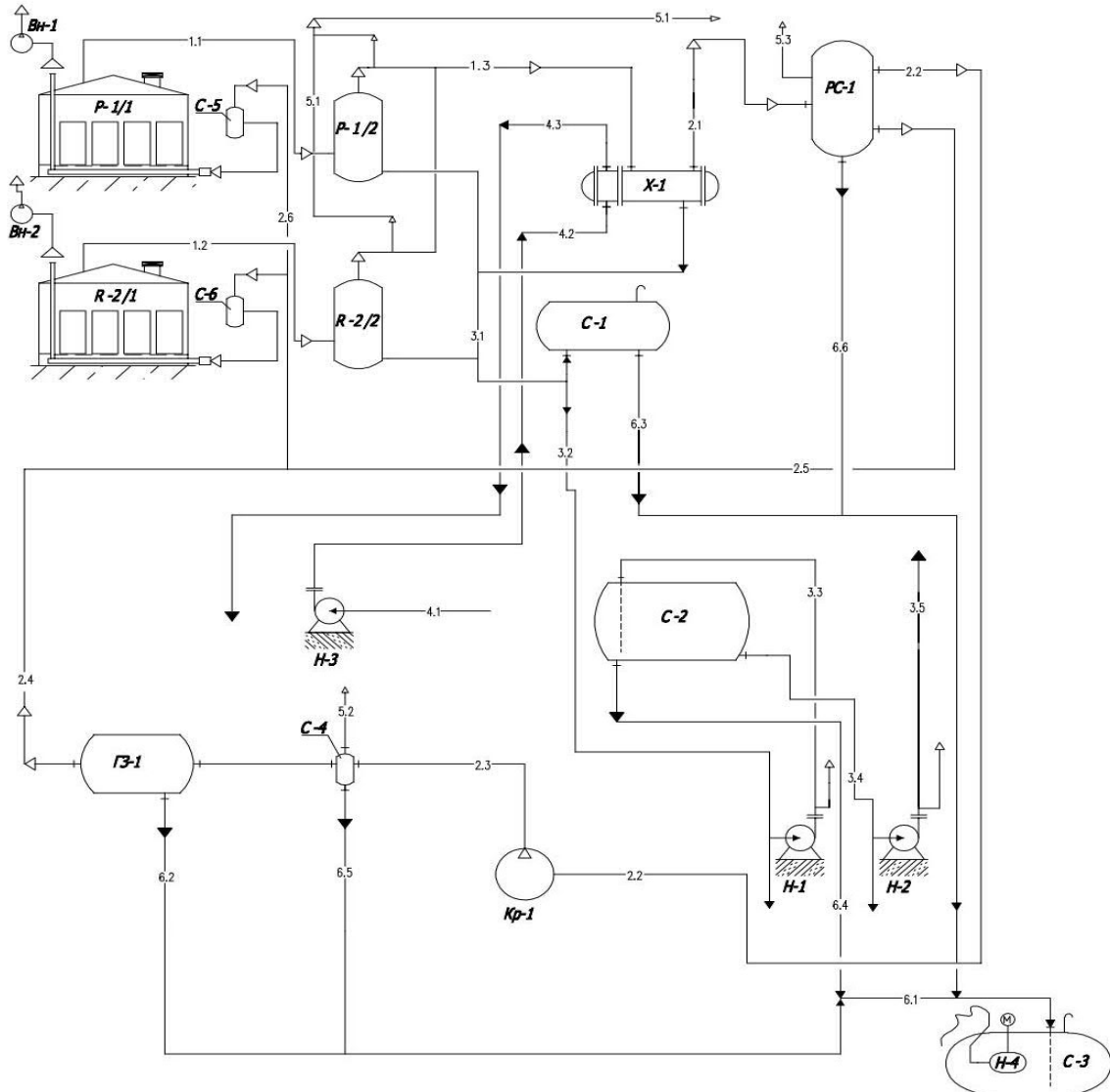


Рис. 2.1. Принципова схема промислової установки піролізу ВАШ:
 P-1-2/1 – реторта (реакційна частина); P-1-2/2 – реторта (сепараційна частина);
 X-1 – холодильник-сепаратор; С-1-6 – ємності; РС-1 – ресивер;
 ГЗ-1 – газобірни́к; Н-1-3 - насоси; Н-4 –насос дренажний; Кр-1- компресор;
 Вн-1, 2 – вентилятори.
 1.1-3 – паро-газові продукти піролізу; 2.1-6 – газ; 3.1-5 – РППВАШ;
 4.1-3 – вода; 5.1-3 – газ на факел; 6.1-6 – дренаж.

2.2.4. Синтез смол. Синтез смол здійснювали за методом поліконденсації формальдегіду з бензиновими фракціями в присутності каталізатора, а саме хлоридної кислоти.

Умови процесу: температура синтезу – 100 °С, тривалість – 120 хв. Вміст формаліну становив від 3,8 до 15,2 % мас., а каталізатору – від 0,75 до 4,5 % мас.

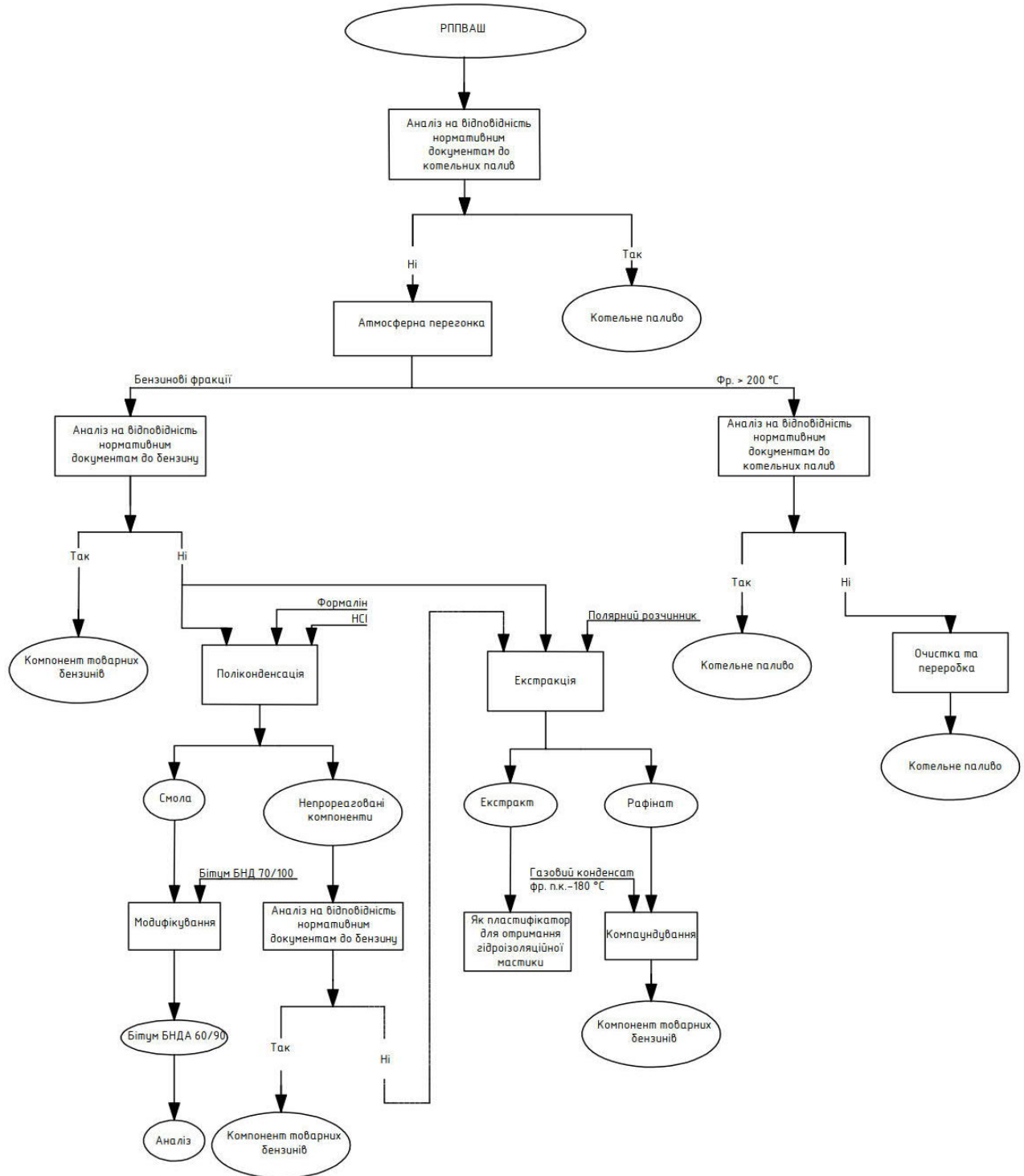


Рис. 2.2. Схема проведення досліджень

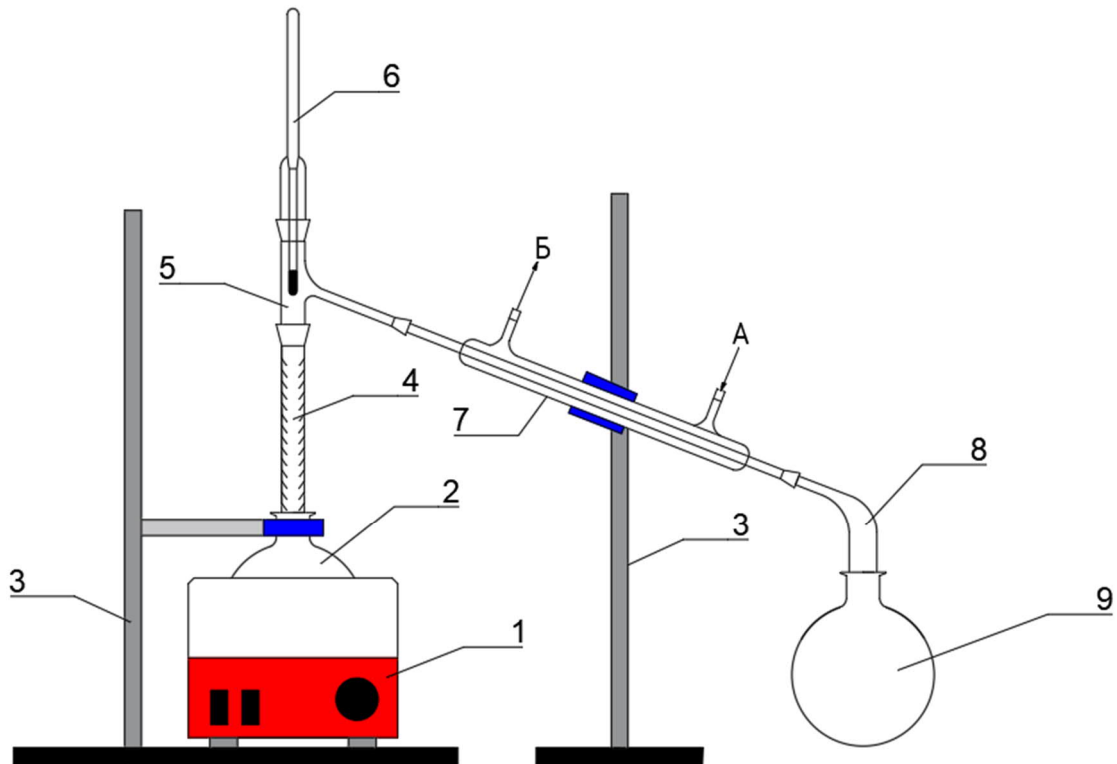


Рис. 2.3. Лабораторна установка атмосферної перегонки РППВАШ:

1 – колбонагрівач, 2 – колба для дистиляції, 3 – штатив, 4 – дефлегматор, 5 – алонж під термометр, 6 – термометр, 7 – холодильник, 8 – алонж, 9 – круглодонна колба-приймач. А – вхід холодної води, Б – вихід холодної води.

Вихідну фракцію наливали у металевий реактор. Далі додавали заздалегідь підготовлену суміш: хімічний реагент (формалін) і каталізатор в необхідному співвідношенні. Ємність герметично закривали, поміщали у нагріту масляну баню і фіксували початок синтезу. Після завершення процесу ємність охолоджували до кімнатної температури. Одержану продуктову суміш з метою видалення води та непрореагованих компонентів, спершу направляли на атмосферну перегонку, а потім обробляли у вакуумній шафі впродовж 1,5 год за температури 150 °С. Вихід одержаних смол розраховували за результатами зважування сировини та смоли піролізу вживаних автомобільних шин.

2.2.5. Одержання модифікованих бітумів. Задану масу бітуму нагрівали за постійного перемішування до температури процесу модифікування 170 °С. Далі

поступово, впродовж 30 секунд, додавали необхідну масу модифікатора та перемішували (інтенсивність перемішування відповідала модифікованому числу Рейнольдса 103,5 [177, 178]) впродовж 60 хв.

2.2.6. Процес екстракції бензинової фракції. Екстракційне розділення бензинової фракції проводили у ділильній лійці за температури 20 °С та постійного перемішування впродовж 10 хв. Впродовж 20 хв. суміш відстоювалась до чіткої лінії розділу фаз. За допомогою ділильної лійки відбирали нижній продукт – екстракт. Розчинник відділяли від екстракту та рафінату внаслідок його розчинення у воді. Одержані рафінати та екстракт просушували у присутності кальцій хлориду для видалення залишків води.

2.2.7. Визначення бромного числа. Наважку 0,05-0,1 мл досліджуваної речовини поміщали в колбу. Додавали 5 мл CCl_4 в досліджувану речовину і окремо в порожню колбу (холоста проба). В обидві колби додавали по 10 мл льодяної оцтової кислоти і ставили в льодяну баню на 5 хвилин. Після цього додавали 20 мл $KBr+KBrO_3$ 0.1 н в кожну колбу. Ставили 2 колби на 20 хв. в темне місце і льодяну баню. Додавали 5 мл концентрованої хлоридної кислоти, перемішували і ставили на 20 хв. в темне місце і льодяну баню. В подальшому додавали по 5 мл 20% розчину KI . Титрували $Na_2S_2O_3$ 0,1н в присутності 6-7 капель 2 % розчину крохмалю.

Бромне число розраховували за формулою:

$$BP = \frac{(V_1 - V_2) * 0.008 * 0.99 * 100}{m} \quad (2.1)$$

де V_1 – витрати $Na_2S_2O_3$ на титрування холостої проби;

V_2 – витрати $Na_2S_2O_3$ на титрування досліджуваної проби;

m – маса досліджуваної проби.

2.3. Методики аналізу вихідних речовин і продуктів

2.3.1. Визначення фізико-технологічних показників. Визначення фізико-технологічних показників рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин та їх фракцій здійснювали за стандартизованими методиками: в'язкості - згідно [179]; зольності - згідно [180]; масової частки механічних домішок - згідно [181]; масової частки води - згідно [182]; коксивності - згідно [183]; температури спалаху у відкритому тиглі - згідно [184]; температури застигання - згідно [185]; густини - згідно [186]; показника заломлення - згідно [187]; тиску насичених парів - згідно [188]; випробування на мідній пластинці - згідно [189]; наявності водорозчинних кислот і лугів за допомогою індикаторів - згідно [190]; вмісту сірки - згідно [191]; фракційного складу - згідно [192].

Визначення фізико-технологічних показників дорожніх та модифікованих бітумів проводили за стандартизованими методиками: температури розм'якшення за методом «кільця та кулі» - згідно [193]; penetрації - згідно [194]; дуктильності - згідно [195]; адгезії (зчеплення зі склом) - згідно [196].

Визначення фізико-технологічних показників поліуретанових полімерів проводили за стандартизованими методиками: твердість по Шору - згідно [197], густина з використанням гідростатичного методу - згідно [198], відносне подовження при розриві - згідно [199], водопоглинання - згідно [200].

2.3.2. Спектральні дослідження

2.3.2.1. Інфрачервона спектроскопія. Фур'є-інфрачервоні (FTIR) спектри зразків були зроблені на спектрометрі PerkinElmer FT-IR Spectrum Two з Universal Attenuated Total Reflectance Accessory (UATR) і з кристалом алмазу в діапазоні від 4000 до 400 cm^{-1} .

В ІЧ-спектрі досліджуваних продуктів, було виділено три ділянки в межах хвильових чисел 3050-2750 cm^{-1} , 1650-1300 cm^{-1} та 950-650 cm^{-1} та проведено для них базові лінії, відносно яких були визначені висоти смуг поглинання ІЧ-

випромінювання. Для приблизної кількісної оцінки при порівнянні спектрів проводили нормалізацію висот смуг поглинання до відносних величин, вважаючи, що сума висот усіх смуг відповідає 100 %. Поміж 20 смуг було вибрано 13-14 смуг, для яких можна було здійснити впевнену інтерпретацію (віднесення певної смуги до відповідного типу коливань певних зв'язків між атомами). Сума відносних висот для цих 13-14 смуг складала 67-72 %.

2.3.2.2. Рентгенофлуоресцентний аналіз. Для визначення елементного складу РППВАШ використовували рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз. Аналізи проводили на приладі ElvaX Light SDD, Elvatech. Основні характеристики аналізатора подані у таблиці 2.6.

Таблиця 2.6.

Технічні характеристики рентгенофлуоресцентного аналізатора

Основні характеристики користувача	
Діапазон виявлення елементів	від Na (Z = 11) до U (Z = 92)
Час збору даних	3 – 100 с
Джерело рентгенівського випромінювання (Moxtek Inc., USA)	
Рентгенівська трубка (Rh78082)	Rh anode; 150 μm Be window; повітряне охолодження
Напруга рентгенівського генератора	4 – 50 кВ, регулюється кроком 100 В струм: 0 – 100 мкА, регулюється з кроком 0,2 мкА максимальна потужність: 5 Вт
Стабільність	0,1% за 8 годин
Рентгенівський детектор (КЕТЕК GmbH, Німеччина)	
Тип детектора	твердотільний SDD з термоелектричним охолодженням
Активна площа	25 мм ²
Енергетична роздільна здатність	140 eV при 5.9 keV (⁵⁵ Fe isotope)

Продовження табл. 2.6

Be window thickness	12 μm
Спектриметричний процесор	
Імпульсний процесор	цифровий імпульсний процесор; відторгнення нагромадження; селектор форми імпульсу; автоматичне налаштування швидкості підрахунку;
ADC	4096 каналів
Buffer RAM	4096 32-bit channels
Таймер	Таймери реального і «живого» часу
Фільтри (Elvatech, Ukraine)	
Ti (400 μm); Al (800 μm); Ni (100 μm); Ni (300 μm) with Al (300 μm).	
Software	
Алгоритми кількісного аналізу	фундаментальні параметри квадратична ступінчаста множинна регресія ручне порівняння спектрів

2.3.2.3. Хроматографічний аналіз. Хроматографічний аналіз визначення складу бензинових фракцій здійснювали з використанням хроматографів марок: Crystal 2000M (аналіз фракції фр. п. к. - 140 °C), Кристалл-4000М-ЛЮКС (аналіз фр. 140–200 °C) та Shimadzu GC-MS-QP 2020 (решту досліджуваних зразків)

Хроматограф Crystal 2000M складається із насадкової хроматографічної колонки довжиною 3 м, внутрішній діаметр якої становить 3 мм. Стаціонарна рідка фаза – це 15 % поліетиленглікольадипінату, який нанесено на Динохром-Н (фракція 0,25-0315 мм). Умови в колонці – ізотерма 50 °C тривалістю 3 хвилини, нагрівання від 50 °C до 190 °C з швидкістю 6 градусів за хвилину, ізотерма 190 °C (10 хвилини). Детектор спрацьовує за теплопровідністю. Температура детектора – 190 °C. Загальний час хроматограми – 36,33 хвилини.

Хроматограф Кристалл-4000М-ЛЮКС складається з капілярної хроматографічної колонки, довжина якої становить 50 м, а внутрішній діаметр – 0,32 мм. Стационарна рідка фаза – це моноестернітротерефталева кислота та поліетиленгліколь (молярне співвідношення 2:1) з товщиною плівки 0,5 мкм. Умови в колонці – ізотерма 40 °С тривалістю 5 хвилин, нагрівання від 40 °С до 160 °С з швидкістю 4 градуси за хвилину, ізотерма 160 °С (25 хвилин). Детектор спрацьовує за іонізацією у водневому полум'ї. Температура детектора – 200 °С. Загальний час хроматограми – 60 хвилин.

Газохроматографічний аналіз проводили на приладі Shimadzu GC-MS-QP 2020, оснащеному капілярною колонкою Rtx-5MS з поперечним зв'язком 5% дифеніл 95% диметилполісилоксан (довжина - 30 м, внутрішній діаметр - 0,25 мм, товщина плівки нерухомої фази - 0,25 мкм) фірми Restek. Як газ-носії використовували гелій зі швидкістю потоку через колонку 1,27 мл/хв. Потік продувки становив 3,0 мл/хв. Парову фазу над рідким зразком вводили шприцом об'ємом 1 мікролітр в режимі розділення у співвідношенні 1:30 при 250°C. Умови роботи МС: температура лінії переносу 270°C, температура джерела іонів 250°C, енергія електронів 70 еВ. Збір даних проводили за допомогою програмного забезпечення LabSolutions Insight™. Масовий діапазон m/z 30-400 Дальтон сканували кожні 1,0 с. Час витіснення розчинника становив 1 хв. Час запуску - 1,1 хв. Час події - 0,30 сек. Швидкість сканування - 1250. Максимальний тиск в колонці 65,2 кПа. Температура в колонці спочатку була встановлена на 32°C протягом 5 хвилин, потім запрограмована на 60°C зі швидкістю 2 градуси в хвилину, потім була запрограмована на 270°C зі швидкістю 30 градусів в хвилину і була встановлена на 270°C протягом 8 хвилин. Загальний час хроматографування становив 30 хв.

Через велику кількість ізомерних сполук у багатьох випадках мас-спектрометричним методом (МС) не вдалося провести однозначну ізомерно-специфічну ідентифікацію. У дисертації наведено лише найбільш вірогідні ізомерні структури, ідентифіковані за допомогою пошукової файлової системи МС з урахуванням індексів утримування з бази даних NIST [201] для неполярної

колонки. Отримані результати показують склад парової фази, яка знаходиться над рідким зразком.

2.4. Методика проведення розрахунків

Розрахунок відтворюваності експериментів та показників адекватності експериментально-статистичної моделі. Для оцінки адекватності рівнянь регресії, підставляли у них відповідні значення чинників експерименту (X_1 – X_3), та знаходили очікувані значення функцій відклику (Y_{ij}^{per}), згідно яких розраховували залишки:

$$\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{per} - Y_{ij}, \quad (2.2)$$

де Y_{ij} – отримані значення показників під час експериментів;

Y_{ij}^{per} – значення функцій відклику, які розраховані регресійними рівняннями;

i – номер функції відклику (критерію, чинника; ($i = \overline{1, 2, 3}$));

j – номер досліджу.

Оцінка адекватності моделей була проведена шляхом аналізу наступних параметрів: середніми відносними похибками апроксимації (ε_i), коефіцієнтом детермінації (R_i^2), критеріями Фішера (F_i) та статистики (F_i).

За формулою, яка подана нижче, розраховували показник середньої відносної похибки апроксимації:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{per}}{Y_{ij}} \right|, \quad (2.3)$$

де n – кількість експериментів, Y_{ij} – спостережувані значення показників, отримані в експерименті, Y_{ij}^{per} – значення функцій відклику, розраховані за рівняннями регресій, i – номер функції відклику, j – номер досліджу.

Для оцінки адекватності багатofакторної регресійної моделі використовували критерій Фішера (F_i), що був обчислений згідно з наступною формулою:

$$F = \frac{S_{рег_i}^2}{S_{зал_i}^2}, \quad (2.4)$$

де $S_{рег_i}^2$ – дисперсія експериментальних функцій відклику відносно їх середнього значення; $S_{зал_i}^2$ – залишкова дисперсія функцій відклику.

$$S_{рег_i}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2, \quad (2.5)$$

де \bar{Y}_i – середнє експериментальне значення функції відклику.

$$S_{зал_i}^2 = \frac{1}{n-m_i} \sum_{j=1}^n (Y_{ij}^{рег} - Y_{ij})^2, \quad (2.6)$$

де m_i – число коефіцієнтів у рівнянні регресії.

За такою методологією обчислення, критерій Фішера повинен бути вищим за табличне значення при рівні значущості α та з використанням чисел ступенів свободи $(n-1)$ і $(n-m_i)$.

У цьому випадку він вказує на те, в скільки разів дисперсія результатів змінюється відносно лінії отриманого рівняння регресії порівняно з дисперсією відносно середнього значення[202].

Коефіцієнт детермінації (R^2), який характеризує значимість залежності функцій відклику від чинників процесу і набуває значень від 0 до 1, визначали за методиками [203].

Критерій статистики (F_{r_i}), який є мірою статистичної значимості R_i^2 , розраховували за формулою:

$$F_{r_i} = \frac{n - k_i - 1}{k_i} \cdot \frac{R_i^2}{1 - R_i^2}, \quad (2.7)$$

де k_i – кількість коефіцієнтів рівняння регресії без вільного члена.

Критерій статистики F_{f_i} порівнювали з критичним значенням F_{rkr_i} , визначеним за таблицями при рівні значимості α та числах ступенів свободи k_i і $(n-k_i-1)$. При $F_{f_i} \leq F_{rkr_i}$ – приймається нульова гіпотеза, тобто статистично незначуще рівняння регресії. При $F_{f_i} > F_{rkr_i}$ – відхиляється нульова гіпотеза, тобто приймається альтернативна гіпотеза про статистичну значущість рівняння регресії.

РОЗДІЛ 3.

РОЗРОБКА НАПРЯМКІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Вибір методів, напрямків переробки і сировини

Рідкі продукти піролізу відпрацьованих автомобільних шин за своїми фізико-хімічними характеристиками найбільше схожі на котельні палива. Порівнявши їх характеристики (див. розд. 2, табл. 2.1) з відповідними нормативними документами [204], можна стверджувати, що РППВАШ не відповідає вимогам до котельних палив через високий вміст низькокиплячих сполук. Для зміни фізико-хімічних властивостей РППВАШ було прийнято рішення відділити бензинові фракції від рідких продуктів піролізу. Враховуючи можливий розподіл ароматичних компонентів, бензинові фракції було розділені на дві окремі частини, а саме: п.к.-140 °С (бензол, толуол, ксилоли) і 140-200 °С (ксилоли та вищі ароматичні сполуки). Розділення відбувалося з допомогою перегонки без дефлегмації (моделювання розділення на виробництві методом конденсації).

Матеріальний баланс перегонки поданий у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Матеріальний баланс перегонки без дефлегмації РППВАШ

Стаття	Без дефлегмації
	%, мас.
Поступило	
РППВАШ	100,00
Всього	100,00
Отримано	
фр. п.к.-140 °С	14,86
фр. 140-200 °С	16,64
фр. >200 °С	68,50
Всього	100,00

З таблиці 3.1 видно, що в рідких продуктах піролізу міститься близько 31,5 % бензинових фракцій, що можуть використовуватись, як сировина для виробництва палива.

Порівняльні характеристики РППВАШ та фракції $> 200^{\circ}\text{C}$ подано у таблиці 3.2.

З таблиці 3.2 видно, що після вилучення бензинових фракцій, фр. $>200^{\circ}\text{C}$ відповідає вимогам нормативних вітчизняних і закордонних документів до товарних мазутів, а саме: ДСТУ 4058-2001 до мазутів марок «40» і «80», PN-C-96024:2011 до марки палива «Heavy fuel oil», а також ISO 8217:2017 – RMG 180, що дає змогу використовувати дану фракцію як котельне палива. Отже, можна стверджувати, що при двоступеневій конденсації парів продуктів піролізу шин можна отримувати товарні котельні палива.

Відомо, що рідкі продукти піролізу вживаних автомобільних шин містять певні кількості важких металів, які можуть бути потенційно шкідливими для здоров'я людини та довкілля. Для визначення важких металів був здійснений рентгенофлуоресцентний аналіз вихідної сировини та її окремої фракції. Експериментальні дані наведено у таблиці 3.3.

З таблиці 3.3 видно, що такі елементи, як V, Cr, Ni, Ba, Pb, Mn, Zn відсутні у вихідній сировині та у її фракції. Водночас, такі метали як Cu і Mo присутні в обох зразках в невеликій кількості. Варто зауважити, що елементи Ca і Fe сконцентровані у фр. $> 200^{\circ}\text{C}$, але також присутні і у РППВАШ.

Порівнявши характеристики фр. п.к.- 140°C і $140-200^{\circ}\text{C}$ з вимогами до бензинів марки «Євро 4» [176], які подані у таблиці 3.4, можна стверджувати, що відібрані фракції не відповідають нормативним документам по ряду вимог: за густиною, вмістом сірки (незначно для фр. $140-200^{\circ}\text{C}$). Також фракції характеризуються великим бромним числом, що дозволяє спрогнозувати високий вміст у них ненасичених сполук.

Основні фізико-хімічні показники фр. > 200°C

Показник	РППВАШ	фр. >200°C	Значення показника згідно [204]		Значення показника для мазуту [205]	Значення показника для мазуту [206]
			40	100	Heavy fuel oil	RMG 180
Густина 20°C, кг/м ³	927	976	-	-	-	≤ 991
В'язкість при 100°C, мм ² /с	1,219	2,4	-	-	≤55	-
Умовна в'язкість при 80°C, умовні градуси	1,04	1,2	≤8,0	≤16,0	-	-
В'язкість при 80°C, мм ² /с	1,38	2,97	-	-	-	-
В'язкість при 50°C, мм ² /с	2,15	7,41	-	-	-	≤ 180
Вміст сірки, %, мас.	1,17	1,48	≤2,00	≤2,00	≤2,00	-
Зольність, %, мас.	0,03	0,08	≤0,12	≤0,14	≤0,20	≤ 0,100
Масова частка механічних домішок, %, мас.	0,34	0,43	≤0,50	≤1,0	≤0,50	≤ 0,1
Масова частка води, %	0,4	0,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤0,50
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	17	115	≥90	≥110	≥62	≥60,0
Температура застигання, °C	-20	-10	≤10	≤25	≤40	≤30

Таблиця 3.3

Вміст важких металів у РППВАШ і фр. > 200°C

№	Елемент	РППВАШ		Фр. > 200°C	
		Інтенсивність	Концентрація, ч/млн	Інтенсивність	Концентрація, ч/млн
1	Cu	220	10,8 ± 0,3	208	10,8 ± 0,3
2	Fe	586	2,5 ± 0,8	951	4,2 ± 0,9
3	Ca	0	< 8,9	1161	83,7 ± 14,3
4	Cr	0	< 1,7	0	< 1,7
5	Zn	0	< 0,4	0	< 0,4
6	Ni	0	< 0,3	0	< 0,3
7	V	122	< 0,1	0	< 0,1
8	Mn	126	< 0,1	0	< 0,1
9	Ba	0	< 0,1	0	< 0,1
10	Mo	92	4,7 ± 0,7	0	4,7 ± 0,7
11	Pb	0	< 1,0	0	< 0,9

Таблиця 3.4

Характеристики фр. п.к.-140 °С і 140-200 °С

Назва показника	Значення показника		Вимоги до бензинів марки «Євро 4» [176]
	Фр. п.к.- 140 °С	Фр. 140- 200 °С	
Тиск насиченої пари, кПа	62	3	50-90
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , в межах	806	862	720-775
Випробування на мідній пластинці, клас	2	4	1
Визначення наявності водорозчинних кислот і лугів за допомогою індикаторів	-	-	не нормується
Вміст сірки, (мг/кг)	32	70	50
Показник заломлення, n_d^{20}	1,4568	1,4835	не нормується
Бромне число, Br ₂ /100г продукту	90,5	86,2	не нормується

Фракційний склад наведений у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Фракційний склад бензинових фракцій

Показник	Бензинові фракції	
	п.к.-140 °С	140-200 °С
Початок кипіння (п.к.)	57	134
10% °С	75	148
20% °С	85	154
30% °С	96	158
40% °С	106	162
50% °С	113	166
60% °С	122	170
70% °С	132	175
80% °С	148	183
90% °С	166	210
Кінець кипіння (к.к.)	166	211
Залишок, %, об.	9	9
Втрати, %, об.	1	1

З таблиці 3.5, видно, що кількість утвореного залишку при фракційному складі становить близько 9 %, об., що не відповідає нормативним документам [176].

Для аналізу розподілу вуглеводневих структур поміж бензиновими фракціями і залишком > 200 °С та порівняння їх зі складом сировини проведено хроматографічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження РППВАШ та відповідних фракцій.

На рис. 3.1-3.4, подано чотири ІЧ-спектри, а віднесення (ідентифікацію) спектральних смуг наведено у табл. 3.6.

Аналіз отриманих результатів дає змогу зробити наступні висновки. Відносний вміст окремих піків ІЧ (а, отже, і окремих структурних груп) сировини (РППВАШ) близький за значенням до фр. > 200 °С і знаходиться між значеннями бензинів та залишкової фракції. Наприклад (див. табл. 3.5), відносний вміст піку №1 (2956-2951

cm⁻¹) для РППВАШ становить 9,97 %. Дане значення знаходиться між 9,80 і 9,84 % (бензинові фракції) та 11,05 % (залишкова фракція). Все це, вказує на відносну точність запропонованого методу кількісного аналізу на основі ІЧ-спектрів.

Загалом можна стверджувати, що алканові та, можливо, циклоалканові структури зосереджуються у залишковій фракції. Тоді як ненасичені та ароматичні структури представлені більшою мірою низькомолекулярними сполуками, які зосереджуються у бензинових фракціях.

Отже, кількісний аналіз з допомогою ІЧ-досліджень підтверджує наявність достатньо великої кількості ароматичних і, можливо, ненасичених структур. Відносна кількість ароматичних і ненасичених структур серед 13 піків, які бралися до уваги у табл. 3.6, для фр. < 140 °С становить 42,7 %, для фракції 140-200 °С – 39,7 %.

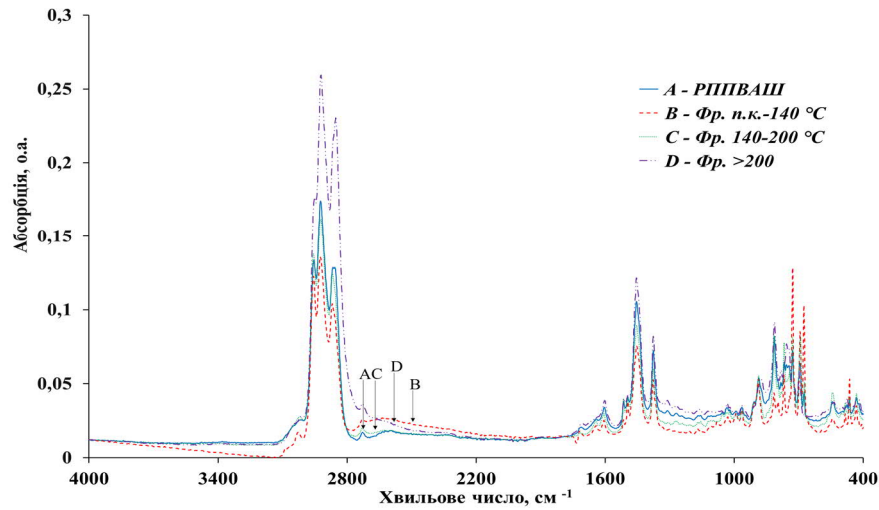


Рис. 3.1. ІЧ-спектри РППВАШ та його фракцій: п.к.-140°C, 140-200°C та > 200

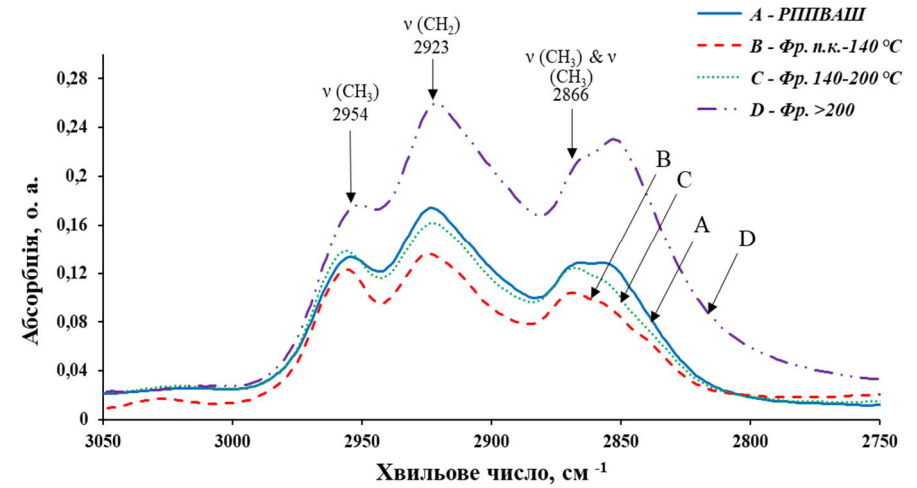


Рис. 3.2. ІЧ-спектри РППВАШ та його фракцій: п.к.-140°C, 140-200°C та > 200 на проміжку 3050-2750 см⁻¹

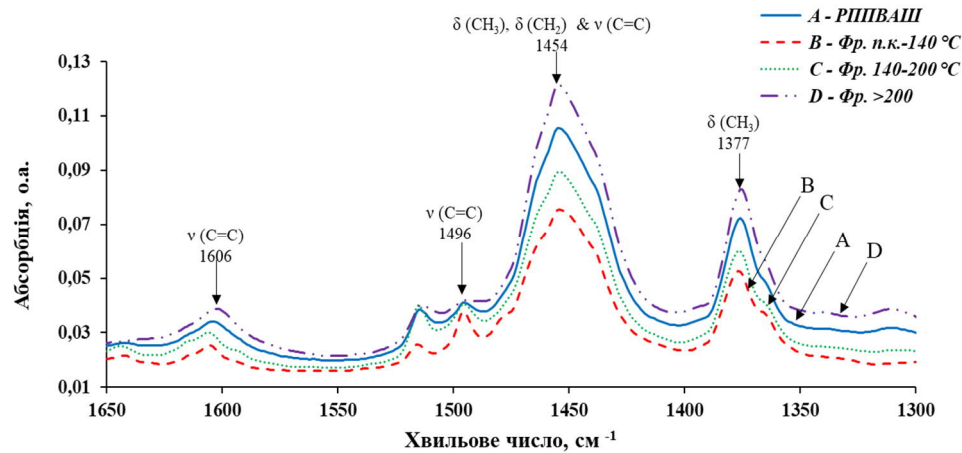


Рис. 3.3. ІЧ-спектри РППВАШ та його фракцій: п.к.-140°C, 140-200°C та > 200 на проміжку 1650-1300 см⁻¹

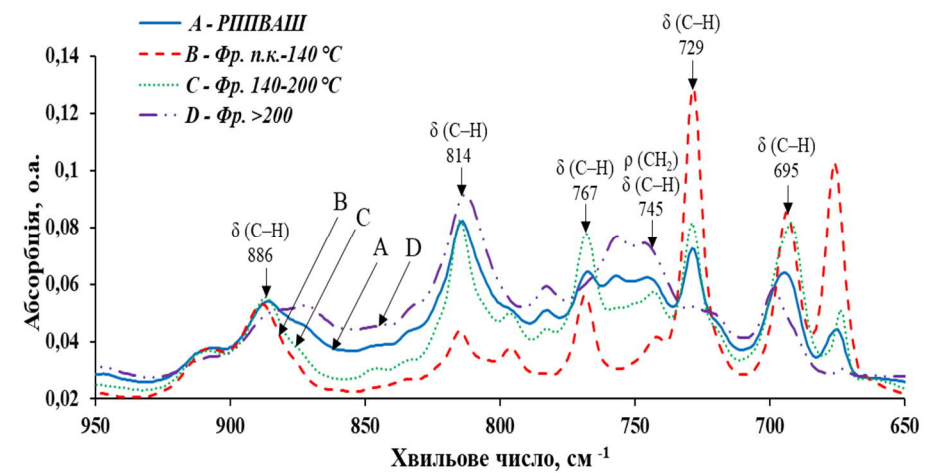


Рис. 3.4. ІЧ-спектри РППВАШ та його фракцій: п.к.-140°C, 140-200°C та > 200 на проміжку 950-650 см⁻¹

Таблиця 3.6

ІЧ-спектри РППВАШ та її фракцій: п.к.-140°C, 140-200 °C та > 200 °C

№	Хвильове число, см ⁻¹	РППВАШ		Фр. п.к.-140 °C		Фр.140-200 °C		Фр. > 200 °C		Структурний фрагмент молекули	Групи атомів
		Абсорбція, о. а.	%, відносні	Абсорбція, о. а.	%, відносні	Абсорбція, о. а.	%, відносні	Абсорбція, о. а.	%, відносні		
1	2956-2951	0,1111	9,97	0,1082	9,80	0,1147	9,84	0,1480	11.15	-C-H (CH ₃)	ν (CH ₃) асиметричні
2	2924-2922	0,1536	13,78	0,1206	10,92	0,1400	12,01	0,2304	17.36	-C-H(CH ₂)	ν (CH ₂) асиметричні
3	2869-2864	0,1110	9,96	0,0875	7,93	0,1051	9,02	0,1863	14.03	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂)	ν (CH ₃) симетричні ν (CH ₂) симетричні
4	1606-1602	0,0156	1,40	0,0105	0,95	0,0137	1,18	0,0196	1.48	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
5	1496-1494	0,0209	1,88	0,0228	2,06	0,0232	1,99	0,0205	1.55	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
6	1454	0,0848	7,31	0,0603	5,46	0,0717	6,16	0,0990	7.46	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂) або Ar	δ (CH ₃) асиметричні δ (CH ₂) асиметричні або ν (C=C) ароматичне кільце
7	1377-1376	0,0504	4,42	0,0372	3,37	0,0415	3,56	0,0589	4.44	-C-H (CH ₃)	δ (CH ₃) симетричні
8	888-872	0,0283	2,54	0,0332	3,00	0,0327	2,80	0,0252	1.90	RCH=CHR` або Ar	δ (C-H) в алкенах або δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
9	815-813	0,0567	5,09	0,0246	2,23	0,0602	5,17	0,0641	4.83		
10	768-767	0,0390	3,50	0,0371	3,36	0,0558	4,79	0,0000	0.00		
11	747-742	0,0370	3,32	0,0234	2,12	0,0356	3,06	0,0467	3.52	-C-H (CH ₂) або Ar	ρ (CH ₂) часто високомолекулярний або δ (C-N) поза зоною ароматичного кільця (за

											наявності 3 алкільних замісників)
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	-----------------------------------

Продовження табл. 3.6

12	729-728	0,0474	4,25	0,1102	9,97	0,0598	5,13	0,0247	1,86	Ar	δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 1-2 алкільних замісників)
13	699-692	0,0389	3,49	0,0668	6,05	0,0600	5,15	0,0307	2,31	Ar	
Всього		0,7946	70,89	0,7424	67,22	0,8140	69,86	0,9541	71,88	–	–
Решта ІЧ-діапазонів		0,3200	29,11	0,3621	32,78	0,3511	30,14	0,3733	28,12	–	–

* о. а. – одиниці абсорбції; δ – деформаційні коливання; ν – валентні коливання; ρ – крутильні коливання.

Для визначення складу легких фракцій було використано хроматографічний аналіз. Визначення складу фракції фр. п.к. - 140 °С проводили з використанням хроматографа марки Crystal 2000M, а для фр. 140–200 °С - Кристалл-4000М-ЛЮКС. Результати аналізу подано в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Результати хроматографічного аналізу бензинових фракцій

Компонент	Фр. п.к.-140 °С, % мас.	Фр. 140-200 °С, % мас.
Бензол	7,20	7,27
2,4-диметилгексан	-*	2,30
Тіофен	0,06	-*
Толуол	8,05	16,55
Етилбензол	0,24	2,37
мета-, пара-ксилоли	3,15	7,97
Лімонен	-*	3,03
1-етил-3-метилбензол	-*	3,31
Стирол	0,52	2,61
Псевдокумол	1,02	-*
1,2,4-триметилбензол	-*	2,38
Неідентифіковані	79,76	52,21
Всього	100,00	100,00

* компонент не визначався або не був виявлений.

Отже, як видно із табл. 3.7, легка бензинова фракція (з температурою кипіння <140°С) характеризується наявністю ароматичних сполук, а вміст бензолу перевищує 5 мас. %.

Піролізна фракція РППВАШ, що википає в діапазоні 140-200 °С, також складається переважно з ароматичних сполук (табл. 3.7). Високий вміст цінних лімонену (~ 3 мас. %) або стиrolу (~ 2,5 мас. %) робить зазначену фракцію потенційно цінним джерелом хімічних речовин.

Для аналізу фр. п.к. - 140 °С і фр. 140 - 200 °С використовували полум'яно-іонізаційний детектор у водневому полум'ї, що дозволяє визначити невелику

кількість сполук, які присутні у даних зразках, тому надалі вирішено проводити хроматографічний аналіз з використанням мас-спектрометричного детектору.

З огляду на вищесказане, можна стверджувати, що бензинові фракції не відповідають екологічним вимогам до бензинів (через високий вміст ароматичних сполук) та мають низьку стабільність (через відносно високий вміст ненасичених вуглеводнів). Тому, подальші дослідження будуть спрямовані на пошук ефективного та простого методу, який дозволить суттєво знизити вміст ароматичних та ненасичених вуглеводнів у бензинових фракціях.

3.2. Вибір методів та напрямків переробки бензинових фракцій

Як було зазначено вище, в попередньому підрозділі, бензинові фракції, а саме фр. п.к.-140 °C і 140-200 °C, характеризуються високим вмістом ненасичених та ароматичних сполук.

Отже, як зазначалося вище в розділі 1, традиційні процеси гідрогенізації нафти та нафтових фракцій можуть бути використані для покращення характеристик бензинових фракцій РППВАШ до стандартів, встановлених для моторних палив. У цьому випадку доцільно будувати установки піролізу на нафтопереробних заводах. Однак економічно вигідніше встановлювати їх як малотоннажні виробництва в місцях масового зберігання сировини. Відповідно, будівництво вищезгаданих "традиційних" технологій переробки нафти є економічно і технологічно неможливим (в першу чергу через відсутність дефіцитного водню).

Враховуючи велику кількість ненасичених сполук, які утворюються в процесі піролізу, було запропоновано отримувати полімерні смоли на основі РППВАШ. Для цього, як каталізатор використовували $TiCl_4$ та сірчану кислоту. Умови: температура – 100 °C, час синтезу – 40 хв. Під час синтезу не вдалося отримати смоли у задовільних кількостях (вихід смол становив не більше 0,5 % мас. у розрахунку на сировину). Зважаючи на високий вміст ненасичених сполук у бензинових фракціях, пояснити це можна лише тим, що у сировині містяться інгібітори полімеризації. Тому подальші дослідження були спрямовані на пошук умов, за якими відбувався б процес поліконденсації та/чи полімеризації.

3.2.1. Метод поліконденсації. Отже, з бензинових фракцій необхідно видалити ненасичені та принаймні частину ароматичних сполук. Одним з відносно простих підходів може бути обробка формальдегідом за певних умов і в присутності каталізатора. Даний процес може призвести до реакції між ароматичними та оксигеновмісними сполуками з формальдегідом, в результаті чого утворюються ароматично-формальдегідні смоли [207].

Отримання бензинових фракцій відбувалося з допомогою перегонки без дефлегмації (моделювання розділення на виробництві методом конденсації).

Методом поліконденсації з формальдегідом з фр. п.к.-140 і 140-200 °С в присутності каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти) було одержано смоли піролізу відпрацьованих автомобільних шин (R-1-1, 1-2, 1-3, 1-4). Умови синтезу подано у таблиці 3.8.

Таблиця 3.8

Умови синтезу смол

Параметр	R-1-1	R-1-2	R-1-3	R-1-4
Середній вміст формаліну, % мас. на сировину	7,50	7,50	7,50	7,50
Середній вміст HCl, % мас. на сировину	3,00	3,00	3,00	3,00
Температура, °С	100	100	100	100
Тривалість процесу, хв.	120	120	120	120
Сировина	фр. п.к.-140 °С	фр. 140-200 °С	фр. п.к.-140 °С	фр. 140-200 °С
Спосіб відділення	Фільтрування	Фільтрування	Фільтрування+ вакуумна відгонка	Фільтрування+ вакуумна відгонка

Матеріальний баланс одержаних смол поданий у таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Матеріальні баланси синтезу модифікатора для бітуму

Стаття	R-1-1	R-1-2	R-1-3	R-1-4
	% мас. на сировину			
Поступило				
Сировина	100,00	100,00	100,00	100,00
Формалін (вміст формальдегіду в формаліні –37 % мас.)	7,63	7,56	7,60	7,58
Хлоридна кислота (конц.)	3,12	3,08	3,02	2,99
Всього	110,75	110,64	110,62	110,57
Отримано				
Смола	1,22	1,81	8,61	9,08
Непрореаговані компоненти	101,05	100,54	92,44	92,31
Втрати та вода	8,48	8,29	9,57	9,18
Всього	110,75	110,64	110,62	110,57
Стаття	% мас. на завантаження реактора			
Поступило				
Сировина	90,29	90,38	90,40	90,44
Формалін (вміст формальдегіду в формаліні –37 % мас.)	6,89	6,83	6,87	6,86
Хлоридна кислота (конц.)	2,82	2,78	2,73	2,70
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00
Отримано				
Смола	1,10	1,64	7,78	8,21
Непрореаговані компоненти	91,24	90,87	83,57	83,49
Втрати та вода	7,66	7,49	8,65	8,30
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00

Отже, як бачимо із табл. 3.9, вихід модифікатора, отриманого з фракції 140-200°C, дещо перевищує кількість модифікатора, отриманого з фракції п.к.-140°C, що свідчить про недоцільність розділення бензинових фракцій з метою одержання модифікатора.

Частина отриманих смол нерозчинна в компонентах, що не прореагували, і їх можна відокремити фільтрацією. Проте застосування перегонки відфільтрованого залишку значно підвищує вихід смоли: від 1,22 до 8,61% мас. для фракції п.к.-140°C і від 1,81 до 9,08% мас. для фр. 140-200°C. Це свідчить про те, що частина отриманих смол розчинна в рідких вуглеводнях.

В роботах [208-211] встановлено, що в аналогічних процесах отримання модифікаторів бітумів при використанні сировини, багатой на фенол та його похідні, вихід модифікатора становить від 15 до 58% мас. на завантаження реактора, відповідно. В той же час, згідно з отриманими результатами, представленими в табл. 3.8, вихід модифікатора при використанні фр. п.к. - 140°C та фр. 140-200°C, становить від 7,8 до 8,2% мас. на завантаження реактора, відповідно.

Автори [211] в процесах одержання модифікаторів бітумів використовували гудрон, який за структурно-груповим складом дещо подібний до досліджуваних фр. < 140°C та фр. 140-200 °C. Вихід модифікатора при використанні гудрону становив від 1 до 12% мас. на сировину [211]. У разі використання фр. <140°C та фр. 140-200 °C, то ці показники становлять від 8,6 і 9,1% мас. на сировину, відповідно.

Незважаючи на використання фр. п.к. - 140°C та фр. 140-200 °C в процесах виробництва модифікаторів бітумів, вихід самого модифікатора відносно невеликий, але можна отримати близько 1% мас. смол (в перерахунку на сировину піролізу – ВАШ). Одержані смоли, в тій же кількості (1% мас.), можна додавати до бітумів. Тобто, паралельно з піролізом шин можна отримувати дорожні бітуми в тій же кількості, що і використані відпрацьовані шини.

В подальшому, одержаними смолами модифікували окиснений нафтовий бітум БНД 70/100. Смоли додавали у кількості 1 % мас. на сировину, що є характерним для адгезійних добавок [178]. Модифікування здійснювали за методикою, що описана у розд. 2. Показники адгезії вихідного бітуму та бітумів, модифікованих одержаними смолами, подані в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

Адгезійні властивості вихідного окисненого та модифікованих бітумів

Бітумне в'язуче	Адгезія з поверхнею скла, %
БНД 70/100	54
БНД 70/100 +R-1-1	76
БНД 70/100 + R-1-2	72
БНД 70/100 + R-1-3	79
БНД 70/100 + R-1-4	75
Вимоги до БНДА 60/90 відповідно СОУ 45.2-00018112-067:2011	≥ 75

З табл. 3.10 видно, що додавання модифікатора в кількості 1% мас. на сировину призводить до зростання адгезії бітуму. Бітуми, модифіковані смолами, синтезованими з фракції 140-200°C, демонструють нижчу адгезію порівняно зі смолами, синтезованими з фракції п.к.-140°C. Серед смол R-1-3 демонструє найбільше покращення адгезійних властивостей БНД 70/100 (з 54% до 79%).

Іншими словами, в результаті модифікації вдалося отримати іншу марку бітуму, яка має кращі адгезійні властивості, а саме марку БНДА 60/90 [212].

Для кращого розуміння складу компонентів, що не прореагували, були визначені показники, що характеризують фізико-хімічні властивості сполук, які подано в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

Характеристики непрореагованих компонентів фр. п.к.-140 °C та фр. 140-200 °C

Назва показника	Фр. п.к.-140 °C			Фр. 140-200 °C		
	Фр. п.к.-140 °C	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-1-1	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-1-3	Фр. 140-200 °C	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-1-2	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-1-4
Густина за температури 15 °C, кг/м ³ , в межах	806	809	805	862	863	853

Продовження табл. 3.11

Показник заломлення, n_d^{20}	1,4568	1,4582	1,4551	1,4835	1,4825	1,4794
Бромне число, $Br_2/100g$ продукту	90,5	76,0	78,7	86,2	65,0	67,2

Компоненти, що не прореагували, отримані в результаті синтезу R-1-1 і R-1-2, мають вищу густину і показник заломлення, ніж у вихідній сировині, що підтверджує наявність у цих сполуках синтезованих органічно розчинних смол. Компоненти, що не прореагували, отримані в результаті синтезу R-1-3 і R-1-4, мають нижчу густину і показник заломлення, ніж вихідна сировина. Це свідчить про те, що при реакціях з формальдегідом і подальшому відділенні утворених смол шляхом фільтрації з вакуумною дистиляцією вміст ароматичних структур може частково зменшуватися.

Для порівняння складу вихідних фракцій бензину та відповідних їм компонентів, що не прореагували, їх досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії, а також проводили аналіз відносного вмісту окремих структур за методикою, описаною у розд. 2. Отримані ІЧ-спектри фракції п.к.-140°C наведені на малюнках 3.5-3.8, а їх аналіз подано в таблиці 3.12. ІЧ-спектри фракції 140-200°C та її непрореагованих компонентів наведені на малюнках 3.9-3.12. і подано в таблиці 3.13.

З аналізу вище одержаних результатів можна зробити наступні висновки. Співвідношення всіх груп компонентів у вихідній фракції та після обробки її формальдегідом змінюється незначно. У компонентах, що не прореагували, вміст алканових структур в цілому зростає, а кількість структур, що містять ненасичені зв'язки, знижується (очевидно, що піки в області 888-768 (815) cm^{-1} можна віднести до ненасичених фрагментів). Вміст ароматичних структур змінюється по-різному. Знижується кількість ароматичних вуглеводнів, які не містять бічних ланцюгів або мають один замісник (бензол і толуол). Ароматичні вуглеводні, що містять два і більше побічних замісників (характеризуються смугами поглинання в спектральних областях 3023, 729, 694-692 cm^{-1}), переважають в непрореагованих вуглеводнях порівняно з вихідними бензиновими фракціями.

На додаток до аналізу ІЧ-спектроскопії, було проведено хроматографічний аналіз непрореагованих компонентів із фракцій п.к.-140 °С і 140-200 °С, результати якого подано в таблиці 3.14. Методологія проведення хроматографічного аналізу та обробки результатів детально описана в розділі 2. Загалом можна стверджувати, що застосування газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням дозволяє отримати значно точніші результати та ідентифікувати більшу кількість сполук (див. табл. 3.13), порівняно з методами хроматографії з використанням полум'яно-іонізаційного детектора (див. табл. 3.6).

Отримані результати підтверджують, що компоненти, що не прореагували (як і вихідні фракції), переважно складаються з ароматичних і ненасичених сполук. Незважаючи на те, що дані в таблицях 3.7 і 3.14 отримані різними методами хроматографії, можна стверджувати, що обробка бензинових фракцій формальдегідом призводить до зниження вмісту бензолу і толуолу (у фракції 140-200 °С).

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що формальдегід дозволяє отримати смоли, в склад яких входить він сам та ароматичні й ненасичені компоненти сировини. Можна припустити, що формальдегід реагує з ненасиченими циклічними структурами та деякими ароматичними вуглеводнями. Його реакції з аренами, що мають 2-3 замісники, не відбуваються, тому що електрофільне заміщення в бензольному кільці спрямоване в орто- і/або пара-положення, які вже зайняті алкільними радикалами. Деяке зниження вмісту ненасичених внаслідок обробки бензинових фракцій формальдегідом можна також пояснити тим, що формальдегід реагує з інгібіторами полімеризації (наприклад, фенольними сполуками). Після цього, у присутності хлоридної кислоти (каталізатора) відбувається незначна полімеризація ненасичених сполук.

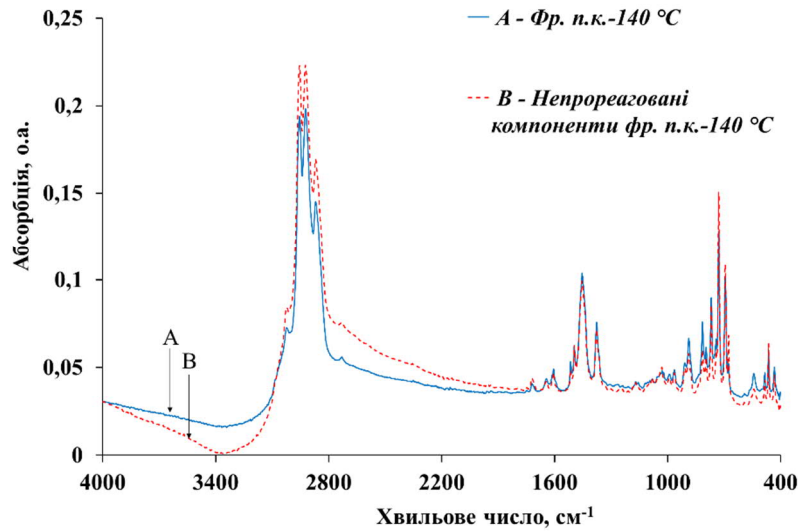


Рис. 3.5. ІЧ-спектри фракції п.к.-140°C та її непрореагованих компонентів

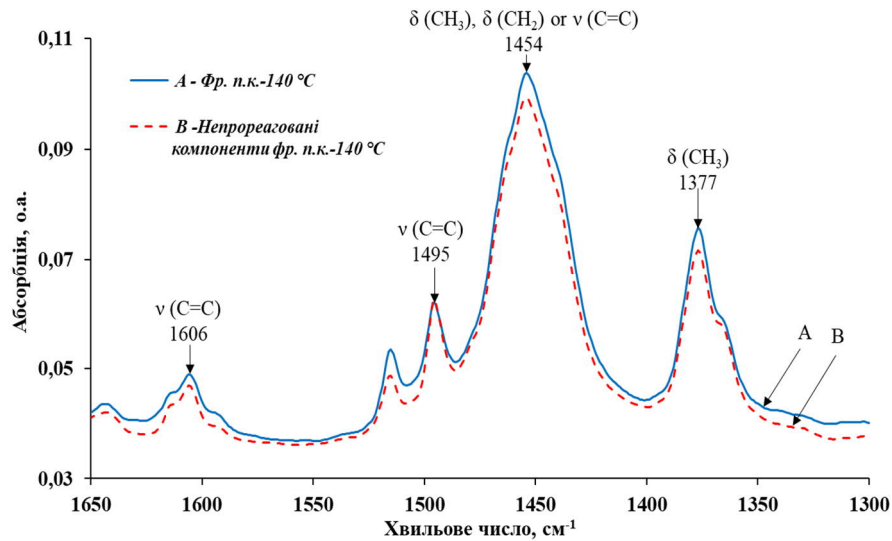


Рис. 3.7. ІЧ-спектри фракції п.к.-140°C та непрореагованих компонентів фракції п.к.-140°C на проміжку 1650-1300 cm^{-1}

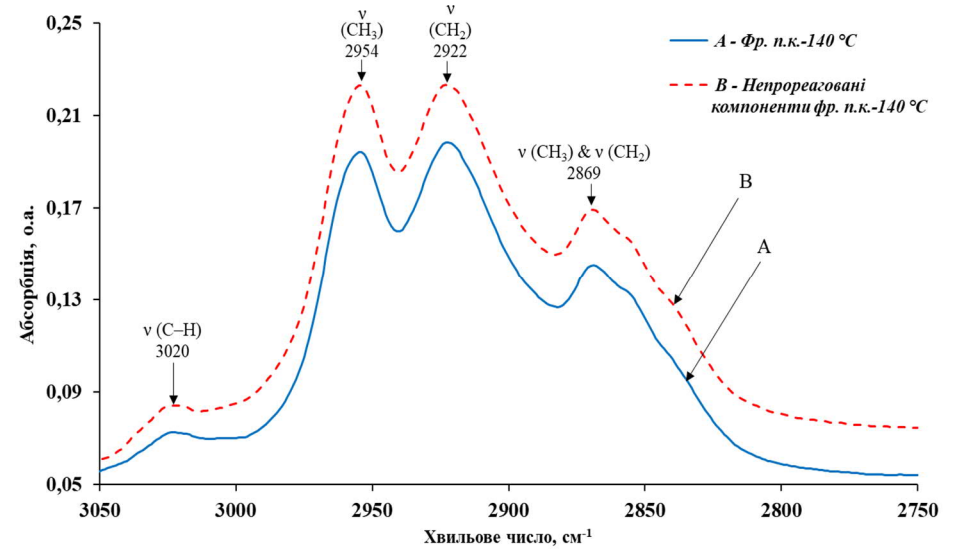


Рис. 3.6. ІЧ-спектри фракції п.к.-140°C та непрореагованих компонентів фракції п.к.-140°C на проміжку 3050-2750 cm^{-1}

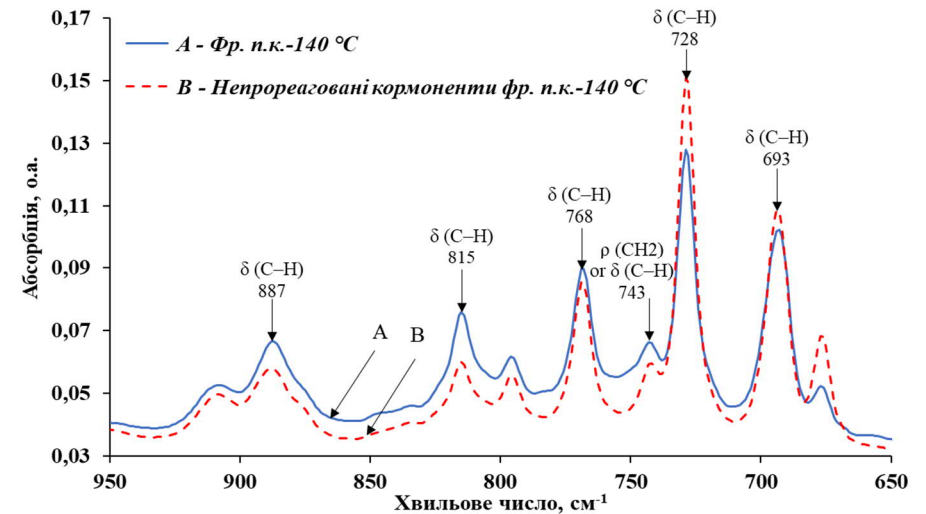


Рис. 3.8. ІЧ-спектри фракції п.к.-140°C та непрореагованих компонентів фракції п.к.-140°C на проміжку 950-650 cm^{-1}

Таблиця 3.12

ІЧ-спектри фр. п.к.-140°C та її непрореагованих компонентів

№	Хвильове число, см ⁻¹	Фр. п.к.-140 °С		Непрореаговані компоненти фр. п.к.-140 °С		Структурний фрагмент молекули	Групи атомів
		Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні	Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні		
1	3023	0,0020	0,18	0,0023	0,19	Ar	ν (C-H) за межами ароматичного кільця (переважно за наявності алкільних замісників)
2	2955-2954	0,1277	11,62	0,1433	12,20	-C-H (CH ₃)	ν (CH ₃) асиметричні
3	2923-2922	0,1339	12,19	0,1446	12,31	-C-H(CH ₂)	ν (CH ₂) асиметричні
4	2869	0,0841	7,66	0,0926	7,89	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂)	ν (CH ₃) симетричні ν (CH ₂) симетричні
5	1606	0,0123	1,12	0,0099	0,84	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
6	1496	0,0250	2,28	0,0260	2,22	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
7	1454	0,0621	5,65	0,0678	5,77	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂) або Ar	δ (CH ₃) асиметричні δ (CH ₂) асиметричні або ν (C=C) ароматичне кільце
8	1377	0,0353	3,22	0,0389	3,31	-C-H (CH ₃)	δ (CH ₃) симетричні
9	888-887	0,0285	2,60	0,0228	1,94	RCH=CHR` або Ar	δ (C-H) в алкенах або δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
10	815	0,0392	3,57	0,0267	2,27		
11	769-768	0,0538	4,90	0,0530	4,51		
12	743-742	0,0273	2,49	0,0299	2,54	-C-H (CH ₂) або Ar	ρ (CH ₂) часто високомолекулярний або δ (C-N) поза зоною ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
13	729	0,0927	8,44	0,1195	10,18	Ar	δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 1-2 алкільних замісників)
14	694-693	0,0678	6,17	0,0784	6,67	Ar	
Всього		0,7897	71,91	0,8534	72,66	-	-
Решта ІЧ-діапазонів		0,3085	28,09	0,3211	27,34	-	-

* о. а. – одиниці абсорбції; δ – деформаційні коливання; ν – валентні коливання; ρ – обертові коливання

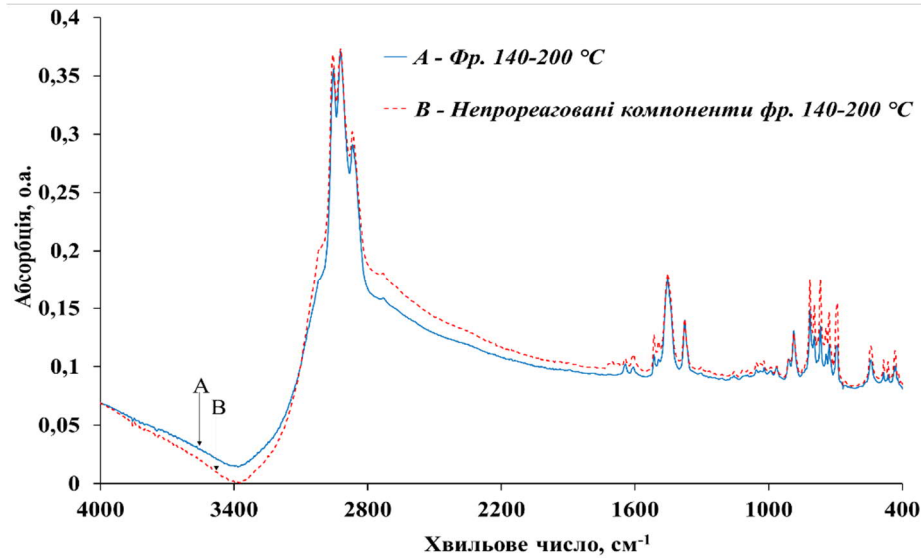


Рис. 3.9. ІЧ-спектри фракції 140-200 °C та непрореагованих компонентів

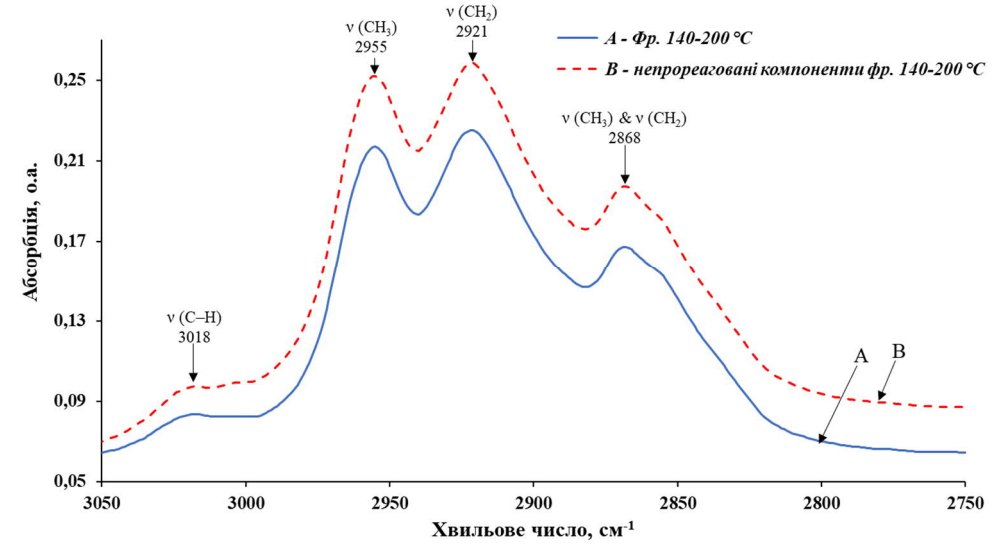


Рис. 3.10. ІЧ-спектри фракції 140-200 °C та непрореагованих компонентів фр. 140-200 °C на проміжку 3050-2750 cm^{-1}

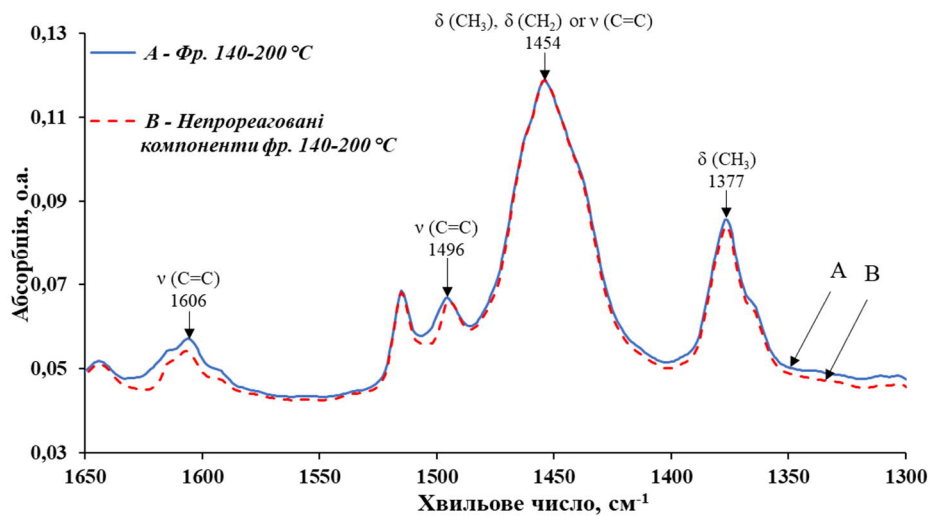


Рис. 3.11. ІЧ-спектри фракції 140-200 °C та непрореагованих компонентів фр. 140-200 °C на проміжку 1650-1300 cm^{-1}

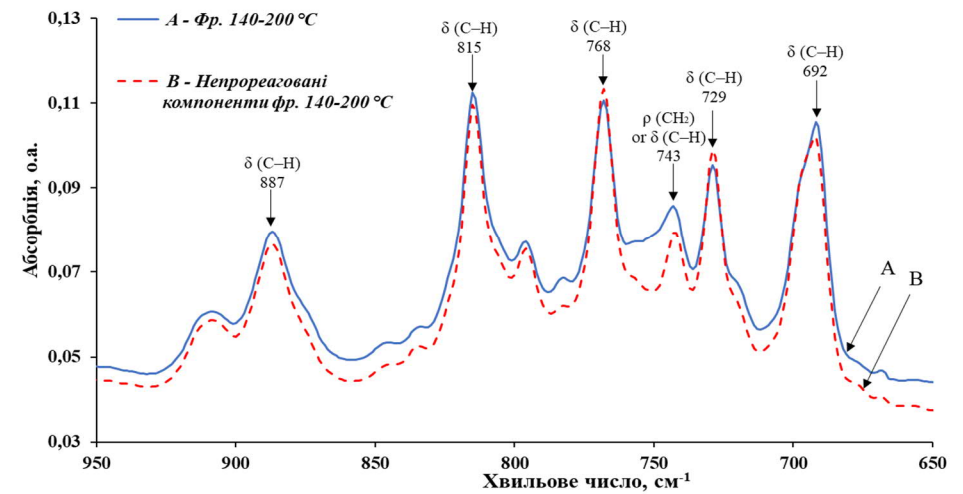


Рис. 3.12. ІЧ-спектри фракції 140-200 °C та непрореагованих компонентів фр. 140-200 °C на проміжку 950-650 cm^{-1}

Таблиця 3.13




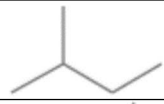





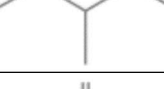

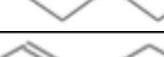

ІЧ-спектри фр. 140-200°C та їх непрореагованих компонентів

№	Хвильове число, см ⁻¹	Фр. п.к.-140 °С		Непрореаговані компоненти фр. п.к.-140 °С		Структурний фрагмент молекули	Групи атомів
		Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні	Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні		
1	3018	0,0004	0,04	0,0006	0,05	Ar	ν (C-H) за межами ароматичного кільця (переважно за наявності алкільних замісників)
2	2955	0,1385	11,56	0,1578	12,18	-C-H (CH ₃)	ν (CH ₃) асиметричні
3	2922-2921	0,1490	12,44	0,1657	12,78	-C-H(CH ₂)	ν (CH ₂) асиметричні
4	2868	0,0947	7,91	0,1069	8,25	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂)	ν (CH ₃) симетричні ν (CH ₂) симетричні
5	1607-1606	0,0151	1,26	0,0117	0,91	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
6	1496-1495	0,0240	2,01	0,0237	1,82	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
7	1454	0,0731	6,10	0,0798	6,16	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂) або Ar	δ (CH ₃) асиметричні δ (CH ₂) асиметричні або ν (C=C) ароматичне кільце
8	1377	0,0394	3,29	0,0441	3,40	-C-H (CH ₃)	δ (CH ₃) симетричні
9	887	0,0341	2,85	0,0347	2,68	RCH=CHR` або Ar	δ (C-H) в алкенах або δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
10	815	0,0677	5,65	0,0693	5,35		
11	768	0,0662	5,53	0,0741	5,72		
12	743-742	0,0393	3,28	0,0436	3,37	-C-H (CH ₂) або Ar	ρ (CH ₂) часто високомолекулярний або δ (C-N) поза зоною ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
13	729	0,0514	4,29	0,0605	4,67	Ar	δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 1-2 алкільних замісників)
14	692	0,0606	5,06	0,0662	5,11	Ar	
Всього		0.8532	71,24	0,9382	72,39	–	–
Решта ІЧ-діапазонів		1.1977	100,00	1,2961	100,00	–	–

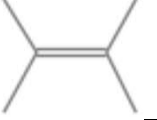
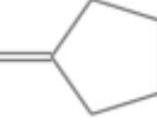
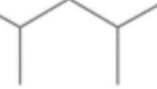
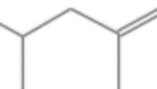
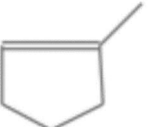


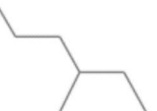

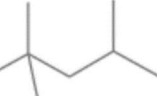


* о. а. – одиниці абсорбції; δ – деформаційні коливання; ν – валентні коливання; ρ – обертові коливання

Таблиця 3.14

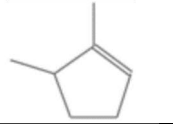
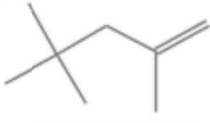
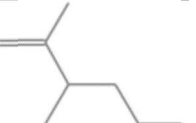
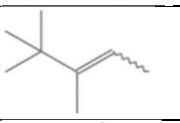
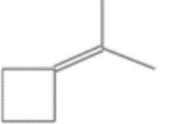
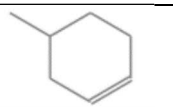
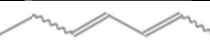

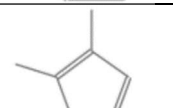

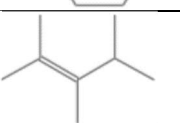
Результати хроматографії фр. п.к.-140 °С, 140-200°С та їх непрореагованих компонентів

№	Формула	Структурна формула	Назва компонента	Час затримки, хв.	Вміст, % мас., у			
					фр. п.к.-140	непрореагованих компонентах фр. п.к.-140	фр. 140-200	непрореагованих компонентах фр. 140-200
1.	C ₄ H ₁₀		н-бутан	1.270	2,4649	0,2553	0,1021	0,0059
2.	C ₄ H ₈		2-бутен	1.295	14,4409	0,2059	0,3224	-
3.	C ₅ H ₁₀		1,1-диметилциклопропан	1.395	1,4151	0,5306	-	0,0171
4.	C ₅ H ₁₂		2-метилбутан	1.430	1,9420	0,4024	0,3870	-
5.	C ₅ H ₁₀		2-метил-2-бутен	1.495	7,4605	0,6329	0,7667	0,0044
6.	C ₅ H ₁₀		транс-2-пентен	1.535	5,0870	0,3106	0,9694	-
7.	C ₅ H ₈		1,3-пентадієн	1.575	12,3644	3,8765	1,5127	-
8.	C ₆ H ₁₂		1-гексен	1.745	1,8464	0,5953	0,4914	-
9.	C ₆ H ₁₄		2-метилпентан	1.800	1,5744	1,0153	0,4913	0,0018
10.	C ₆ H ₁₄		3-метилпентан	1.895	0,3263	0,0902	0,4400	-
11.	C ₆ H ₁₂		3-метилпентен	1.950	1,0724	0,2220	0,7229	-
12.	C ₆ H ₁₄		н-гексан	2.020	0,3862	0,2120	0,2429	0,3516
13.	C ₆ H ₁₂		(Е)-3-метил-2-пентен	2.105	0,8308	0,3225	0,8730	0,0157

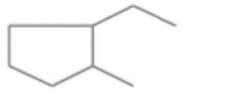

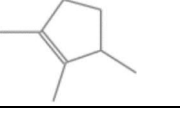
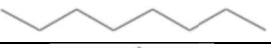
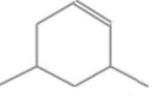
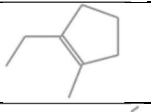
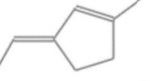
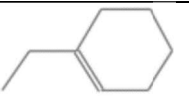
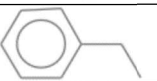
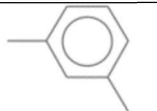

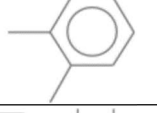

Продовження табл. 3.14

14.	C_6H_{12}		2,3-диметил-2-бутен	2.135	1,1394	0,3298	1,2104	-
15.	C_6H_{10}		Метиленциклопентан	2.235	0,9084	0,4420	1,0940	-
16.	C_7H_{16}		2,4-диметилпентан	2.295	0,8169	0,9432	0,9063	1,0289
17.	C_7H_{14}		2,4-диметил-1-пентен	2.520	0,3922	0,3238	3,0632	0,0252
18.	C_6H_{10}		1-метилциклопентен	2.605	1,4672	0,9142	1,9879	0,0340
19.	C_7H_{14}		2,4-диметил-2-пентен	2.635	0,5097	0,8053	0,8960	-
20.	C_6H_6		Бензен	2.740	2,0469	1,4925	2,9667	0,0446
21.	C_7H_{16}		3-метилгексан	2.775	-	0,6476	0,9544	0,9629
22.	C_6H_{10}		Циклогексен	2.820	0,1239	0,1298	-	0,0089
23.	C_8H_{18}		2,2,4-триметилпентан	2.940	0,1656	0,4982	0,5376	0,7103
24.	C_7H_{16}		Гептан	3.040	0,3649	0,4305	0,9545	1,0283
25.	C_7H_{12}		3,5-диметициклопентен	3.145	0,3688	0,7204	0,9867	0,0312

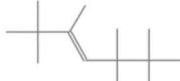
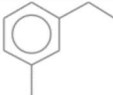




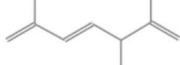

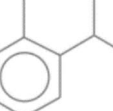
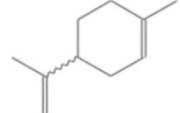


Продовження табл. 3.14

26.	C_7H_{12}		1,5-диметилциклопентен	3.190	0,2579	0,4975	0,6065	0,0252
27.	C_8H_{16}		2,4,4-триметил-1-пентен	3.410	0,2408	0,7286	0,5134	0,0284
28.	C_8H_{16}		2,3-диметил-1-гексен	3.470	0,1592	0,5299	0,5923	0,0270
29.	C_8H_{16}		3,4,4-триметил-2-пентен	3.660	0,2693	1,1931	0,5924	0,0904
30.	C_7H_{12}		1-метилетіледенциклобутан	3.730	0,3166	0,9899	1,0288	0,0497
31.	C_7H_{12}		4-метилциклогексен	3.935	0,5717	1,1299	1,4847	0,1309
32.	C_7H_{12}		2,4-гептадієн	4.140	0,1834	0,0958	0,2842	0,0916
33.	C_7H_{10}		1-метил-1,4-циклогексадієн	4.435	0,2784	0,8815	0,6676	0,0758
34.	C_7H_{10}		1,2-диметил-1,3-циклопентадієн	4.965	1,0738	3,0169	1,1414	0,4095
35.	C_7H_8		Толуєн	5.400	2,0520	3,2526	4,2023	2,9073
36.	C_8H_{16}		2,3,4-триметил-2-пентен	5.515	0,5860	0,7106	1,1736	0,6205

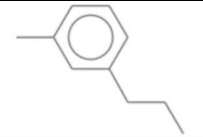

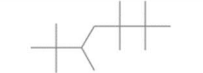
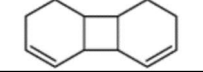

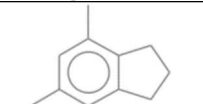
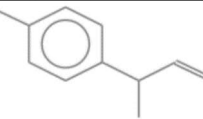
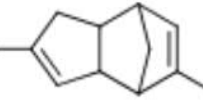
Продовження табл. 3.14

37.	C_8H_{16}		1-етил-2-метилциклопентан	5.805	0,4059	0,7521	0,2682	0,2282
38.	C_8H_{16}		2-метил-1-гептен	6.335	-	0,5195	0,2744	0,1096
39.	C_8H_{14}		1,2,3-триметилциклопентен	6.525	-	0,3513	-	0,1263
40.	C_8H_{18}		Октан	6.935	-	0,4327	-	0,1402
41.	C_8H_{14}		3,5-диметилциклогексен	7.090	0,1214	0,5301	0,2085	0,1751
42.	C_8H_{14}		1-етил-2-метилциклопентен	7.370	-	0,9485	0,2884	0,2516
43.	C_8H_{12}		3-етиліден-1-метилциклопентен	8.075	-	2,0280	0,5413	1,1701
44.	C_8H_{14}		1-етилциклогексен	8.880	-	0,1440	0,4947	0,2825
45.	C_8H_{10}		Етилбензен	10.200	0,6342	0,9657	0,7626	3,1035
46.	C_8H_{10}		м-Ксилен	10.680	6,5026	8,6928	4,8823	5,5287
47.	C_9H_{20}		3-метилоктан	11.045	-	0,4515	0,3518	0,3612
48.	C_8H_{10}		о-Ксилен	12.175	0,7230	1,9521	0,9764	2,6237
49.	$C_{10}H_{22}$		2,2,3,3-тетраметилгексан	12.975	-	0,4389	0,3111	0,5680

Продовження табл. 3.14

50.	C ₁₄ H ₂₈		2,2,3,5,5,6,6-гептаметил-3-гептен	15.820	-	0,4361	0,2812	0,7498
51.	C ₉ H ₁₂		1-етил-3-метилбензен	17.160	-	1,0800	0,1753	2,7945
52.	C ₁₀ H ₁₆		7,7-диметил-2-метиленбіцикло(2.2.1)гептан	17.235	-	2,0388	0,4444	4,8429
53.	C ₁₀ H ₁₈		3,7,7-триметилбіцикло(4.1.0)гептан (Карен)	18.830	-	0,3862	1,0977	0,7107
54.	C ₉ H ₁₂		1,3,5-триметилбензен	19.375	0,4287	0,8843	0,6566	2,3294
55.	C ₁₀ H ₂₂		Декан	19.860	-	0,2512	1,0591	1,1296
56.	C ₁₀ H ₁₆		2,5,6-триметил-1,3,6-гептатрієн	20.055	-	0,4646	0,2374	0,3999
57.	C ₁₀ H ₁₈		1-метил-4-(1-метилетил)-циклогексен	20.335	0,2088	1,1678	0,8621	3,4963
58.	C ₁₀ H ₁₄		1-метил-2-(1-метилетил)-бензен	20.440	0,1158	1,0256	4,4915	5,5939
59.	C ₁₀ H ₁₆		1-метил-4-(1-метилетеніл)-циклогексен (D - лімонен)	20.525	0,0115	0,6316	4,3437	6,4950
60.	C ₁₀ H ₁₄		1-метил-3-(1-метилетил)-бензен	20.625	-	0,5188	0,2081	0,9814
61.	C ₁₀ H ₁₄		1-метил-4-(1-метилетил)-бензен	21.010	-	0,3209	0,1784	0,6196

Продовження табл. 3.14

62.	C ₁₀ H ₁₄		1-метил-3-пропілбензен	21.145	-	0,4081	0,2399	0,6445
63.	C ₁₀ H ₁₆		1-метил-4-(1-метилетиліден)-циклогексен	21.565	-	0,4936	0,1081	0,9910
64.	C ₁₄ H ₃₀		2,2,3,3,5,6,6-гептаметилгептан	21.795	-	0,3525	0,1816	0,5316
65.	C ₁₂ H ₁₆		1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-октагідробіфенілен	22.230	-	0,5007	0,2108	0,2828
66.	C ₁₀ H ₁₀		3-метил-1H-інден	22.360	-	0,2995	0,1498	0,7156
67.	C ₁₁ H ₁₄		2,3-дигідро-4,6-диметил-1H-інден	22.535	-	0,2179	0,1236	0,3969
68.	C ₁₁ H ₁₄		1-метил-4-(1-метил-2-пропеніл)-бензен	22.745	-	0,4764	0,2350	0,3776
69.	C ₁₂ H ₁₆		3a,4,7,7a-тетрагідродиметил-4,7-метано-1H-інден	22.840	-	0,1858	0,2406	0,3448
Ідентифіковані, в тому числі:					74,6559	59,7228	60,0513	57,8236
Арени					12,5031	21,2878	20,0987	27,9456
Алкани					8,0412	6,4216	6,9197	6,8203
Ненасичені аліфатичні вуглеводні					47,8073	15,7734	17,3441	7,0551
Насичені аліциклічні вуглеводні					1,8210	1,6689	1,3659	0,9560
Ненасичені аліциклічні вуглеводні					4,4834	14,5711	14,3229	15,0466
Неідентифіковані					25,3441	40,2772	39,9487	42,1764
Всього					74,6559	59,7228	60,0513	57,8236

*- компонент не виявлено або його вміст надто малий.

Як було зазначено у розділі 2.3, якісний аналіз здійснювався на основі ідентифікації хроматографічних піків, використовуючи бібліотеки мас-спектрів вуглеводнів та баз даних індексів утримування. Для хроматографічного аналізу використовували метод газової екстракції, який полягає в аналізі суміші повітря з парою, що знаходиться в рівновазі з рідиною. Внаслідок такого ведення проби, величина площ хроматографічних піків більш летких компонентів будуть більшими, ніж для компонентів з меншою леткістю за тієї ж концентрації. Для переходу від складу парової фази до складу рідкої необхідно мати коефіцієнти розподілу для кожної речовини, що у випадку складних сумішей є, практично, неможливим. Крім того, склад парової фази буде залежати не тільки від леткості речовин а й від концентрації їх в рідині. На основі вищенаведеного можна стверджувати, що оцінка кількісного складу рідини за хроматограмою рівноважної парової фази є приблизною.

Не зважаючи на вказані обмеження методу газової хроматографії парової фази для кількісного аналізу визначення складних вуглеводневих сумішей, результати цього методу можуть бути корисні для орієнтовної оцінки протікання певних технологічних процесів.

З даних таблиці 3.13 видно, що вміст низькокиплячих сполук в непрореагованих компонентах знизився (особливо це стосується фр. п.к.-140 °C). Також зменшився вміст відносно низькокиплячих ненасичених і ароматичних вуглеводнів. В цілому кількість ненасичених сполук знизилась під час процесу поліконденсації БФ з формальдегідом. На основі даних хроматографічного аналізу можна припустити, що у ході обробки БФ формаліном відбуваються наступні перетворення:

- випаровування і втрати найбільш легкокиплячих компонентів;
- реакції бензолу і толуолу з формальдегідом з утворенням смол;
- реакції формальдегіду з можливими інгібіторами йонної полімеризації ненасичених (наприклад, фенолом і його похідними), які можуть міститися у сировині в невеликих кількостях;

- термічна та/або йонна полімеризація найбільш реакційноздатних ненасичених сполук з утворенням смол.

3.2.2. Екстракція бензинових фракцій рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Відокремлення ароматичних і ненасичених сполук від інших компонентів фракцій < 140 °С і 140-200 °С можна здійснювати за допомогою процесу екстракції. Мета екстракційного розділення полягає в одержанні бензинових фракцій, збіднених ароматичною складовою (рафінат). В ролі розчинника використовували *N*-метилпіролідон (NMP).

Сировиною для дослідження слугували фракції п.к.-140 і 140-200 °С, які отримали з допомогою атмосферної перегонки без дефлегмації (моделювання розділення на виробництві методом конденсації).

Екстракційне розділення здійснювали за методикою, що описана в 2 розділі.

Матеріальний баланс екстракційного розділення подано у таблиці 3.15.

Таблиця 3.15

Матеріальний баланс екстракційного розділення
фракцій п.к.-140°С та 140-200 °С

№ з/п	Стаття	% мас. на сировину	
		Фр. п.к.-140 °С	Фр. 140-200 °С
Поступило			
1	Сировина	100,00	100,00
2	Розчинник	180,00	180,00
Всього		280,00	280,00
Отримано			
1	Рафінат	40,55	33,82
2	Екстракт	59,45	66,18
3	Розчинник	180,00	180,00
Всього		280,00	280,00

Фізико-хімічні характеристики рафінату і екстракту, які отримали під час процесу екстракції, подано у таблиці 3.16.

Як видно із табл. 3.16, вуглеводні з вищою густиною і показником

заломлення (ароматичні сполуки) сконцентровані у екстракті. Показник ненасиченості (бромне число) має майже однакове значення для початкової сировини, її рафінатів і екстрактів. Це свідчить про те, що ненасичені сполуки не розділяються селективно з допомогою NMP.

Таблиця 3.16

Характеристики рафінату і екстракту, які отримали з процесу екстракції
фр. п.к.-140 і 140-200 °С

Назва показника	Фр. п.к.-140 °С			Фр. 140-200 °С		
	Фр. п.к.-140 °С	Рафінат	Екстракт	Фр. 140-200 °С	Рафінат	Екстракт
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , в межах	806	781	817	862	840	862
Показник заломлення, n_d^{20}	1,4568	1,4427	1,4553	1,4835	1,4728	1,4866
Бромне число, Br ₂ /100г продукту	90,5	91,0	89,8	86,2	83,9	88,9

Для аналізу хімічного складу проведено ІЧ-спектроскопію рафінатів і екстрактів бензинових фракцій, які порівнювали зі складом відповідної сировини. ІЧ-спектри вихідної фракції, екстракту та рафінату п.к.-140 °С наведені на рисунках 3.13-3.16; аналогічні ІЧ-спектри фракції для 140-200 °С зображені на рисунках 3.17-3.20. Також здійснено аналізи відносного вмісту окремих структур, які подано у табл. 3.17 та 3.18.

Як і у випадку з аналізом сировини, дистилятних бензинових і залишкової фракції, спостерігається, що відносний вміст окремих піків ІЧ вихідних бензинових фракцій знаходиться між значеннями екстрактів та рафінатів, що

підтверджує репрезентативну спроможність запропонованого методу кількісного аналізу на основі ІЧ-спектрів.

Малоінтенсивна смуга 3019-3023 cm^{-1} показує, що співвідношення алкілзаміщених аренів екстракт-рафінат для цієї смуги складає ~ 19 . І це є, радше, відхиленням від загальної тенденції. Валентним коливанням $\text{C}=\text{C}$ зв'язку в ароматичному кільці відповідають смуги з максимумами при 1606-1607 cm^{-1} та 1495-1496 cm^{-1} , для яких відношення нормалізованих висот смуг поглинання екстракту до рафінату становлять 2,19 та 1,86, відповідно. Аналогічні величини цього відношення нормалізованих висот смуг поглинання екстракту до рафінату спостерігаються для смуг деформаційних коливань $\text{C}(\text{Ar})-\text{H}$, що відбуваються поза площиною ароматичного кільця з максимумами при 728-729 cm^{-1} та 693 cm^{-1} . Тобто після одноразової екстракції концентрація ароматичних сполук в рафінаті є нижчою приблизно в два рази ніж в екстракті.

При цьому в рафінаті на 7-23 % вища концентрація аліфатичних структур ніж в екстракті, про що свідчать співвідношення піків «рафінат-екстракт» в межах 1,07-1,23 для смуг з максимумами при 2956-2954 cm^{-1} , 2922-2921 cm^{-1} , 2869-2869 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} (відносяться, очевидно, до алканових структур), 1377 cm^{-1} та 742-743 cm^{-1} (також відносяться, швидше за все, до аліфатичних структур).

Три смуги в межах 887-768 cm^{-1} можуть бути віднесені як до ненасичених, так і до аренових структур. У 4-х з шести випадків, які стосуються смуг в діапазоні 887-768 cm^{-1} відбувається зменшення інтенсивності в ряді рафінат-сировина-екстракт; у 2-х випадках ця тенденція є зворотною. Співвідношення «рафінат-екстракт» для смуги 887 cm^{-1} дорівнює 1,39 і свідчить про вищу концентрацію ненасичених аліфатичних сполук в рафінаті у порівнянні з екстрактом приблизно на 40 %. Для смуг 815 cm^{-1} та 768 cm^{-1} це співвідношення є різним для двох бензинових фракцій, тому можна припустити, що на інтенсивність цих піків впливають як ароматичні, так і ненасичені сполуки. Тому ці смуги доцільно не розглядати стосовно проведення приблизної кількісної оцінки процесу екстракції ароматичних сполук.

Загалом, аналіз проведених ГЧ-досліджень підтверджує, що в рафінатах зосереджуються аліфатичні і, можливо, циклоалканові структури, у екстрактах концентруються ароматичні вуглеводні. Ненасичені речовини, які містяться у цих бензинових фракціях, очевидно не піддаються поляризації під дією розчинника і не розчиняються селективно у ньому, що підтверджується практично однаковими бромними числами рафінатів та екстрактів.

3.3. Вибір методів розділення рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин

У дослідженнях, поданих у підрозд. 3.1, 3.2, використовували сировину, що одержувалася з РППВАШ на лабораторній установці перегонки без дефлегматора, що моделювало одержання різних фракцій на промисловій установці методом конденсації парів піролізу.

Аналіз складу бензинових фракцій показує відсутність чіткого розподілу компонентів по двох бензинових фракціях (див., наприклад, табл. 3.7).

Тому в даному підрозділі досліджено доцільність розділення рідких продуктів піролізу ВАШ на промисловій установці з допомогою ректифікації. В цьому випадку атмосферну перегонку на лабораторній установці для відділення легкокиплячих компонентів від рідких продуктів піролізу проводили з дефлегматором.

Аналіз впливу способу розділення на виходи бензинових фракцій подано у таблиці 3.19.

З таблиці 3.19 видно, що з дефлегмацією вихід фракції п.к.-140 °С зменшився в порівнянні з звичайною перегонкою, а з фр. 140-200 °С навпаки. Загальний вихід бензинових фракцій зменшився на 2,47 % мас.

Для порівняння якості продуктів було проведено хроматографічний аналіз фракцій фр. п.к.-140 °С і фр. 140-200 °С, де не використовували дефлегматор, і з його використанням. Результати хроматографії подано у таблиці 3.20.

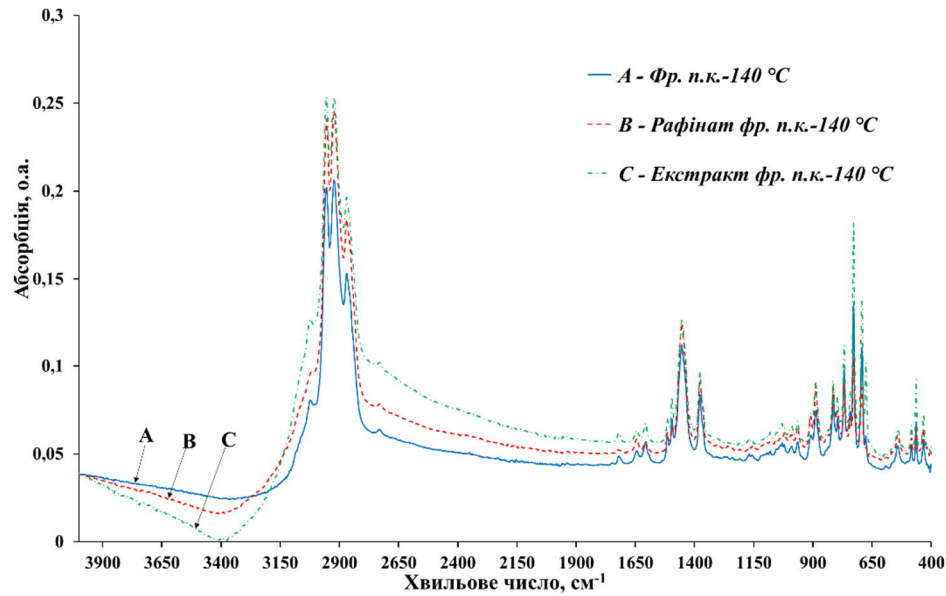


Рис. 3.13. ІЧ-спектри фр. п.к.- 140°C та її компонентів: рафінату і екстракту

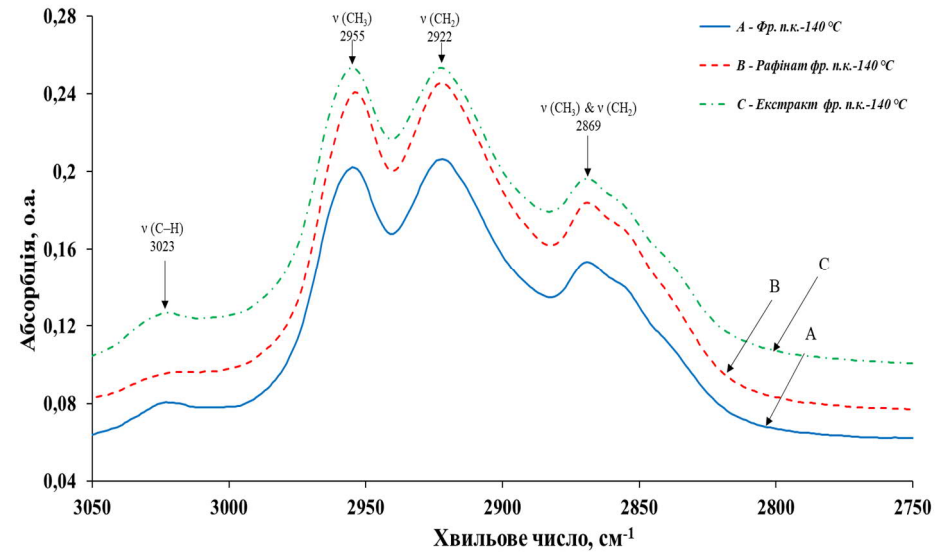


Рис. 3.14. ІЧ-спектри фр. п.к.- 140°C та її компонентів: рафінату і екстракту на проміжку $3050\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$

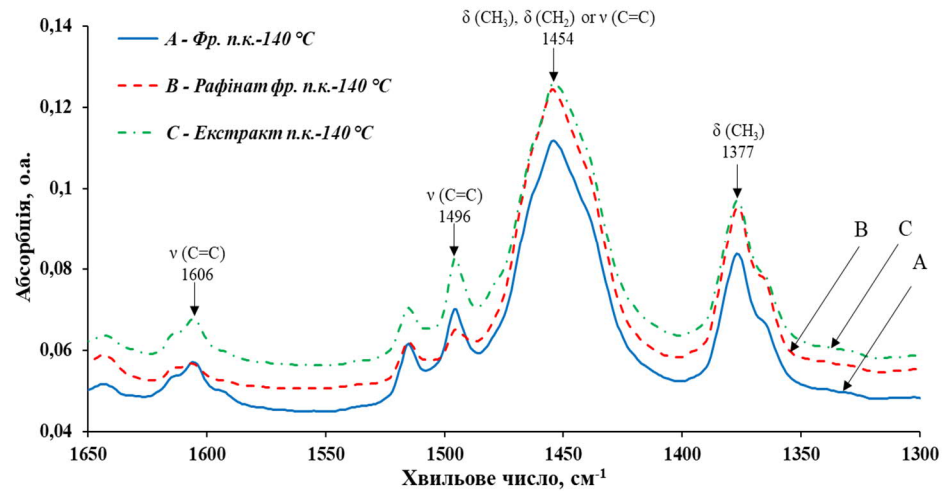


Рис. 3.15. ІЧ-спектри фр. п.к.- 140°C та її компонентів: рафінату і екстракту на проміжку $1650\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$

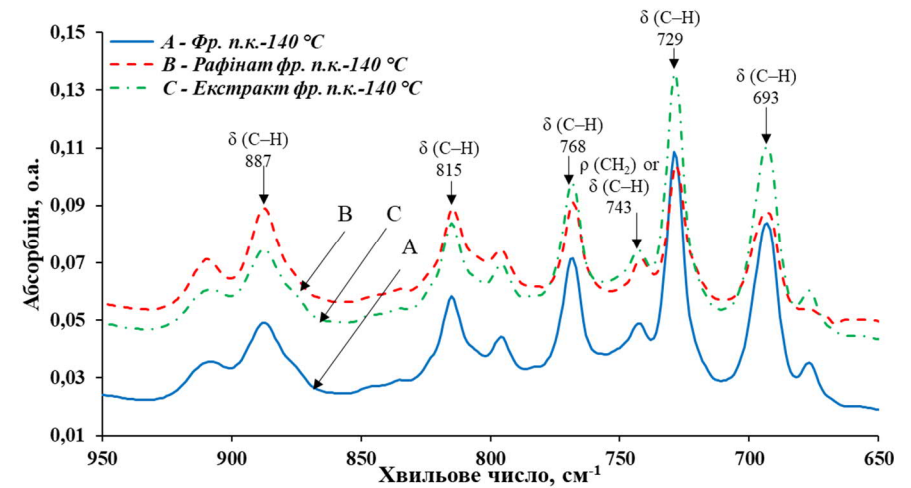


Рис. 3.16. ІЧ-спектри фр. п.к.- 140°C та її компонентів: рафінату і екстракту на проміжку $950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$

Таблиця 3.17

ІЧ-спектри фр. п.к.-140 °С рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин та її компонентів: рафінату і екстракту

№	Хвильове число, см-1	Фр. п.к.-140 °С		Рафінат фр. п.к.-140 °С		Екстракт фр. п.к.-140 °С		Структурний фрагмент молекули	Групи атомів
		Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні	Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні	Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні		
1	3023-3019	0,0018	0,17	0,0001	0,01	0,0023	0,19	Ar	ν (C-H) за межами ароматичного кільця (переважно за наявності алкільних замісників)
2	2955-2954	0,1276	11,71	0,1494	13,69	0,1348	11,57	-C-H (CH ₃)	ν (CH ₃) асиметричні
3	2922	0,1340	12,29	0,1564	14,33	0,1377	11,82	-C-H(CH ₂)	ν (CH ₂) асиметричні
4	2869	0,0843	7,74	0,0986	9,04	0,0854	7,33	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂)	ν (CH ₃) симетричні ν (CH ₂) симетричні
5	1607-1606	0,0127	1,17	0,0062	0,57	0,0146	1,25	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
6	1496-1495	0,0253	2,32	0,0146	1,34	0,0290	2,49	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
7	1454	0,0670	6,14	0,0738	6,76	0,0705	6,05	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂) або Ar	δ (CH ₃) асиметричні δ (CH ₂) асиметричні або ν (C=C) ароматичне кільце
8	1377	0,0385	3,54	0,0447	4,10	0,0409	3,51	-C-H (CH ₃)	δ (CH ₃) симетричні
9	887	0,0279	2,56	0,0373	3,42	0,0287	2,47	RCH=CHR` або Ar	δ (C-H) в алкенах або δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
10	815	0,0381	3,50	0,0385	3,53	0,0393	3,38		
11	768	0,0523	4,79	0,0530	4,86	0,0539	4,63		
12	743-742	0,0299	2,74	0,0309	2,83	0,0308	2,65	-C-H (CH ₂) або Ar	ρ (CH ₂) часто високомолекулярний або δ (C-N) поза зоною ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
13	729-728	0,0898	8,24	0,0553	5,07	0,1127	9,67	Ar	δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 1-2 алкільних замісників)
14	693	0,0657	6,03	0,0397	3,64	0,0850	7,30	Ar	
Всього		0,7950	72,94	0,7986	73,19	0,8656	74,31	-	-
Решта ІЧ-діапазонів		0,2948	27,06	0,2930	26,81	0,2993	25,69	-	-

* о. а. – одиниці абсорбції; δ – деформаційні коливання; ν – валентні коливання; ρ – обертові коливання

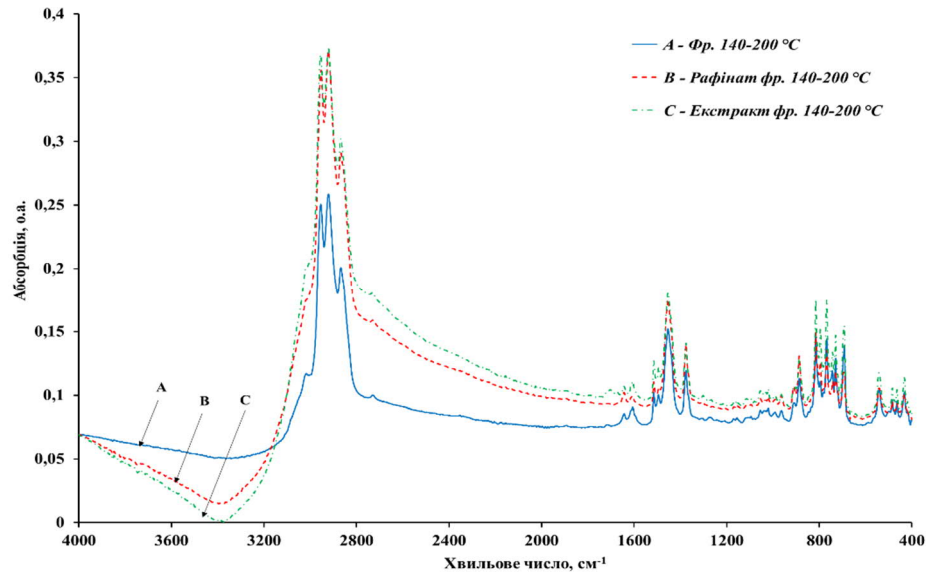


Рис. 3.17. ІЧ-спектри фр. 140-200 °C та її компонентів: рафінату і екстракту

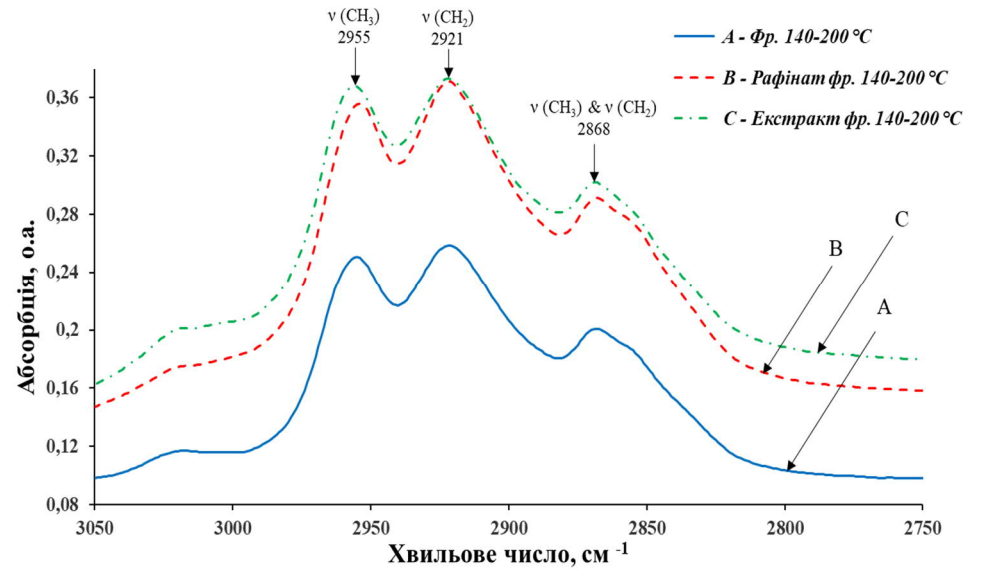


Рис. 3.18. ІЧ-спектри фр. 140-200 °C та її компонентів: рафінату і екстракту на проміжку 3050-2750 cm^{-1}

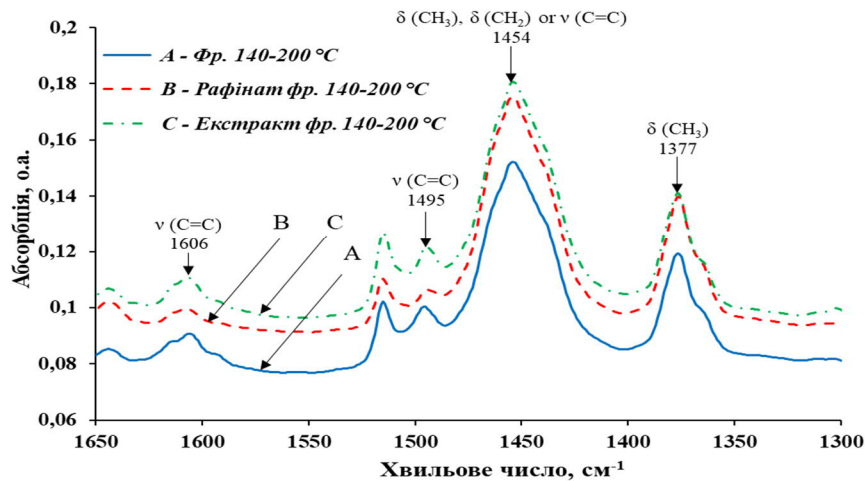


Рис. 3.19. ІЧ-спектри фр. 140-200 °C та її компонентів: рафінату і екстракту на проміжку 1650-1300 cm^{-1}

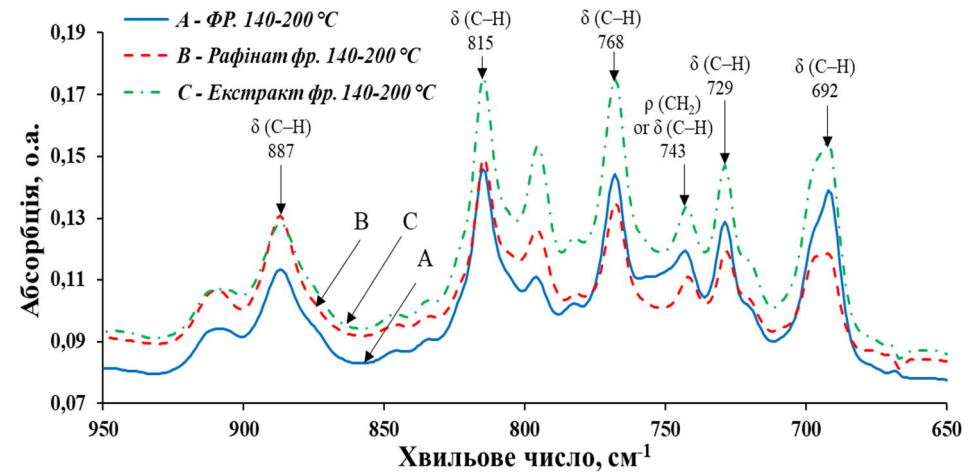


Рис. 3.20. ІЧ-спектри фр. 140-200 °C та її компонентів: рафінату і екстракту на проміжку 950-650 cm^{-1}

Таблиця 3.18

Аналіз фр. 140-200 °С рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин та її компонентів: рафінату і екстракту

№	Хвильове число, см ⁻¹	Фр. 140-200 °С		Рафінат фр. 140-200 °С		Екстракт фр. 140-200 °С		Структурний фрагмент молекули	Групи атомів
		Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні	Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні	Абсорбція, о. а.	Вміст, % відносні		
1	2956-2954	0,1380	11,52	0,1766	14,16	0,1716	11,80	-C-H (CH ₃)	ν (CH ₃) асиметричні
2	2922-2921	0,1492	12,46	0,1951	15,64	0,1794	12,34	-C-H(CH ₂)	ν (CH ₂) асиметричні
3	2869-2868	0,0951	7,94	0,1208	9,68	0,1127	7,75	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂)	ν (CH ₃) симетричні ν (CH ₂) симетричні
4	1607-1606	0,0149	1,24	0,0079	0,63	0,0143	0,98	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
5	1495	0,0240	1,50	0,0153	1,22	0,0267	1,83	Ar	ν (C=C) ароматичне кільце
6	1454	0,0757	6,32	0,0848	6,79	0,0861	5,92	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂) або Ar	δ (CH ₃) асиметричні δ (CH ₂) асиметричні або ν (C=C) ароматичне кільце
7	1377-1376	0,0422	3,53	0,0499	4,00	0,0473	3,25	-C-H (CH ₃)	δ (CH ₃) симетричні
8	887	0,0340	2,84	0,0427	3,42	0,0386	2,65	RCH=CHR`	δ (C-H) в алкенах або δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
9	815	0,0676	5,65	0,0626	5,01	0,0873	6,00	або	
10	768	0,0662	5,52	0,0499	4,00	0,0883	6,07	Ar	
11	743-742	0,0415	3,46	0,0368	2,95	0,0414	2,84	-C-H (CH ₂) або Ar	ρ (CH ₂) часто високомолекулярний або δ (C-N) поза зоною ароматичного кільця (за наявності 3 алкільних замісників)
12	729-728	0,0514	4,29	0,0348	2,79	0,0612	4,21	Ar	δ (C-H) за межами ароматичного кільця (за наявності 1-2 алкільних замісників)
13	693-692	0,0618	5,16	0,0349	2,80	0,0695	4,78	Ar	
Всього		0.8616	71,45	0,9120	73,09	1,0243	70,44	–	–
Решта ІЧ-діапазонів		0.3360	28,55	0,3358	26,91	0,4298	29,56	–	–

* о. а. – одиниці абсорбції; δ – деформаційні коливання; ν – валентні коливання; ρ – обертові коливання

Таблиця 3.19

Матеріальні баланси перегонки РППВАШ



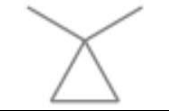
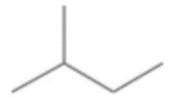
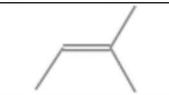



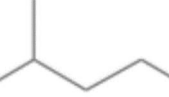
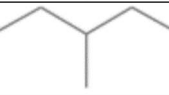
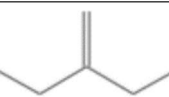

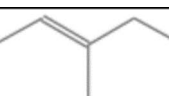
Стаття	Без дефлегмації	З дефлегмацією
	%, мас.	%, мас.
Поступило		
РППВАШ	100,00	100,00
Всього	100,00	100,00
Отримано		
фр. п.к.-140 °С	14,86	10,09
фр. 140-200 °С	16,64	18,94
фр. >200 °С	68,50	70,97
Всього	100,00	100

На основі результатів, що подані в таблиці 3.20, можна стверджувати, що при перегонці з дефлегматором в лабораторних умовах, яка імітує ректифікацію у промисловості, отримується чіткіший розподіл вуглеводнів по фракціях. Однак, значна частина низькокиплячих сполук, все-таки, потрапляють у фр. 140-200 °С і навпаки. Це вказує на те, що для чіткого розділення рідких продуктів піролізу у промисловості слід використовувати ректифікацію з багатьма контактними ступенями та високим флегмовим числом.

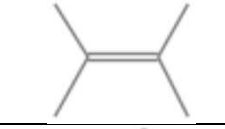
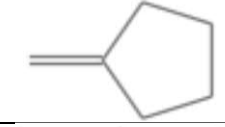

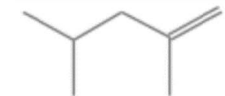
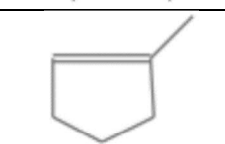
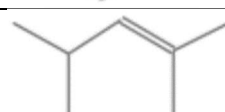
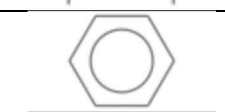
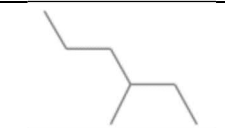

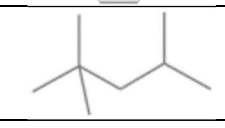
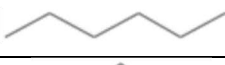
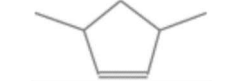
Співвідношення між фр. п.к.-140°С та 140-200°С становить 0,41:0,59. Виходячи з цього співвідношення, на основі таблиці 3.20 розраховано за правилом адитивності середній вміст, % мас., окремих груп вуглеводнів у фр. п.к.-200°С: аренових – 29,90 % мас., алканових – 10,14 % мас., ненасичених – 57,76 % мас., нафтонових – 2,21 % мас., (в перерахунку на 100 %); при цьому кількість ідентифікованих сполук, в середньому, становила 87,90 % мас. та 58,24 % мас. для фр. п.к.-140°С та 140-200°С, відповідно.

Таблиця 3.20

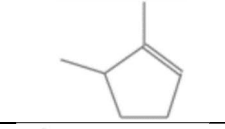
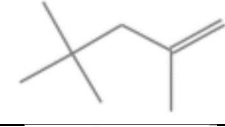
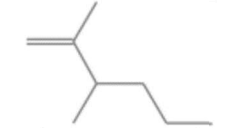
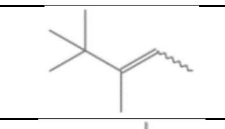
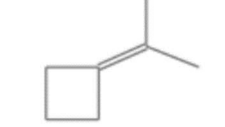
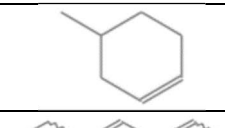
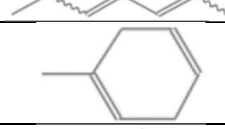
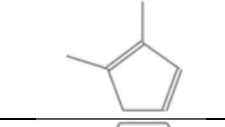

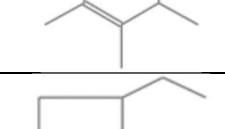
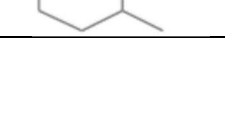
Хроматографічний аналіз бензинових фракцій, отриманих різними методами розділення

№	Формула	Структурна формула	Назва компонента	Час затримки, хв.	Вміст компонентів, % мас, у			
					фр. п.к.-140 °С, що одержана перегонкою		фр. 140-200 °С, що одержана перегонкою	
					без дефлегматора	з дефлегматором	без дефлегматора	з дефлегматором
1.	C ₄ H ₁₀		н-бутан	1.270	2,4649	3,2859	0,1021	0,0961
2.	C ₄ H ₈		2-бутен	1.295	14,4409	16,1465	0,3224	0,2139
3.	C ₅ H ₁₀		1,1-диметилциклопропан	1.395	1,4151	1,7317	0,0000	-
4.	C ₅ H ₁₂		2-метилбутан	1.430	1,9420	2,5540	0,3870	0,0932
5.	C ₅ H ₁₀		2-метил-2-бутен	1.495	7,4605	9,4761	0,7667	0,1533
6.	C ₅ H ₁₀		транс-2-пентен	1.535	5,0870	7,0362	0,9694	0,5900
7.	C ₅ H ₈		1,3-пентадієн	1.575	12,3644	16,1820	1,5127	0,2596
8.	C ₆ H ₁₂		1-гексен	1.745	1,8464	2,7229	0,4914	0,0836
9.	C ₆ H ₁₄		2-метилпентан	1.800	1,5744	3,0094	0,4913	0,0962
10.	C ₆ H ₁₄		3-метилпентан	1.895	0,3263	0,5568	0,4400	0,0746
11.	C ₆ H ₁₂		3-метил-2-пентен	1.950	1,0724	1,8028	0,7229	0,1086
12.	C ₆ H ₁₄		н-гексан	2.020	0,3862	0,9377	0,2429	0,1606
13.	C ₆ H ₁₂		(Е)-3-метил-2-пентен	2.105	0,8308	1,6325	0,8730	0,2605


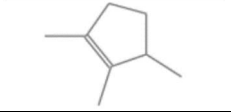
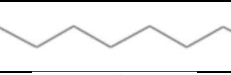
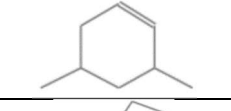

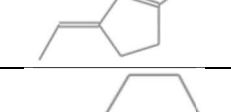

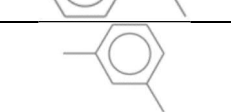
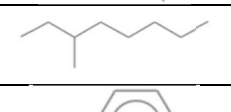


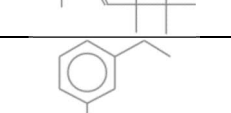


Продовження табл. 3.20

14.	C_6H_{12}		2,3-диметил-2-бутен	2.135	1,1394	1,7940	1,2104	0,2698
15.	C_6H_{10}		Метиленциклопентан	2.235	0,9084	1,4138	1,0940	0,1949
16.	C_7H_{16}		2,4-диметилпентан	2.295	0,8169	1,3166	0,9063	0,2396
17.	C_7H_{14}		2,4-диметил-1-пентен	2.520	0,3922	0,7055	3,0632	2,1987
18.	C_6H_{10}		1-метилциклопентен	2.605	1,4672	2,4375	1,9879	0,7082
19.	C_7H_{14}		2,4-диметил-2-пентен	2.635	0,5097	0,8412	0,8960	0,2061
20.	C_6H_6		Бензен	2.740	2,0469	3,6329	2,9667	1,1998
21.	C_7H_{16}		3-метилгексан	2.775	-	0,4869	0,9544	0,2032
22.	C_6H_{10}		Циклогексен	2.820	0,1239	-	-	-
23.	C_8H_{18}		2,2,4-триметилпентан	2.940	0,1656	0,2336	0,5376	0,1661
24.	C_7H_{16}		Гептан	3.040	0,3649	0,4825	0,9545	0,3046
25.	C_7H_{12}		3,5- диметициклопентен	3.145	0,3688	0,2798	0,9867	0,4175


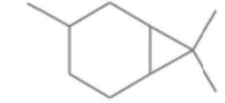
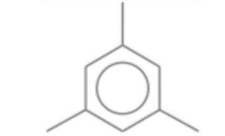

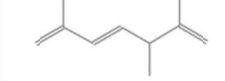
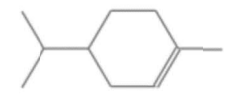

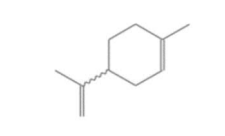
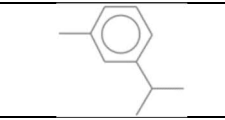

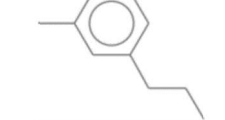
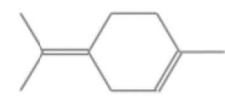
Продовження табл. 3.20

26.	C_7H_{12}		1,5- диметилциклопентен	3.190	0,2579	0,2098	0,6065	0,2547
27.	C_8H_{16}		2,4,4-триметил-1- пентен	3.410	0,2408	0,1688	0,5134	0,3270
28.	C_8H_{16}		2,3-диметил-1-гексен	3.470	0,1592	0,1820	0,5923	0,3906
29.	C_8H_{16}		3,4,4-триметил-2- пентен	3.660	0,2693	0,2495	0,5924	0,4376
30.	C_7H_{12}		1- метилетіледенциклоб утан	3.730	0,3166	0,3556	1,0288	0,5821
31.	C_7H_{12}		4-метилциклогексен	3.935	0,5717	0,2487	1,4847	0,7472
32.	C_7H_{12}		2,4-гептадієн	4.140	0,1834	0,1173	0,2842	0,4900
33.	C_7H_{10}		1-метил-1,4- циклогексадієн	4.435	0,2784	0,0268	0,6676	0,4315
34.	C_7H_{10}		1,2-диметил-1,3- циклопентадієн	4.965	1,0738	0,7507	1,1414	1,4300
35.	C_7H_8		Толуєн	5.400	2,0520	4,3551	4,2023	7,1645
36.	C_8H_{16}		2,3,4-триметил-2- пентен	5.515	0,5860	0,4184	1,1736	1,7489
37.	C_8H_{16}		1-етил-2- метилциклопентан	5.805	0,4059	-	0,2682	0,5125

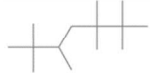
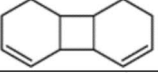

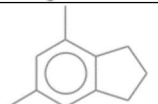
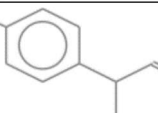
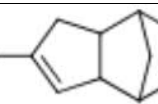
Продовження табл. 3.20

38.	C_8H_{16}		2-метил-1-гептен	6.335	-	-	0,2744	0,2711
39.	C_8H_{14}		1,2,3- триметилциклопентан	6.525	-	-	-	0,1858
40.	C_8H_{18}		Октан	6.935	-	-	-	0,0750
41.	C_8H_{14}		3,5- диметилциклогексен	7.090	0,1214	0,0862	0,2085	0,0420
42.	C_8H_{14}		1-етил-2- метилциклопентан	7.370	-	0,1669	0,2884	0,4725
43.	C_8H_{12}		3-етиліден-1- метилциклопентан	8.075	-	0,4739	0,5413	1,5798
44.	C_8H_{14}		1-етилциклогексен	8.880	-	0,1222	0,4947	0,3121
45.	C_8H_{10}		Етилбензен	10.200	0,6342	0,4799	0,7626	1,5783
46.	C_8H_{10}		м-Ксилен	10.680	6,5026	1,6251	4,8823	6,4922
47.	C_9H_{20}		3-метилоктан	11.045	-	0,1010	0,3518	0,4714
48.	C_8H_{10}		о-Ксилен	12.175	0,7230	0,2372	0,9764	1,5557
49.	$C_{10}H_{22}$		2,2,3,3- тетраметилгексан	12.975	-	-	0,3111	0,2024
50.	$C_{14}H_{28}$		2,2,3,5,5,6,6- гептаметил-3-гептен	15.820	-	-	0,2812	0,4783
51.	C_9H_{12}		1-етил-3-метилбензен	17.160	-	-	0,1753	1,2173

Продовження табл. 3.20

52.	$C_{10}H_{16}$		7,7-диметил-2-метилєнбіцикло(2.2.1)гептан	17.235	-	-	0,4444	2,0552
53.	$C_{10}H_{18}$		3,7,7-триметилбіцикло(4.1.0)гептан (Карєн)	18.830	-	-	1,0977	0,5957
54.	C_9H_{12}		1,3,5-тримєлбензен	19.375	0,4287	-	0,6566	1,8074
55.	$C_{10}H_{22}$		Дєкан	19.860	-	-	1,0591	0,2662
56.	$C_{10}H_{16}$		2,5,6-триметил-1,3,6-гєптатрієн	20.055	-	-	0,2374	0,6025
57.	$C_{10}H_{18}$		1-метил-4-(1-метилєтил)-циклогєксєн	20.335	0,2088	-	0,8621	1,9257
58.	$C_{10}H_{14}$		1-метил-2-(1-метилєтил)-бензен	20.440	0,1158	-	4,4915	5,2883
59.	$C_{10}H_{16}$		1-метил-4-(1-метилєтенїл)-циклогєксєн (D - лїмонєн)	20.525	0,0115	-	4,3437	3,3589
60.	$C_{10}H_{14}$		1-метил-3-(1-метилєтил)-бензен	20.625	-	-	0,2081	0,8479
61.	$C_{10}H_{14}$		1-метил-4-(1-метилєтил)-бензен	21.010	-	-	0,1784	0,3673
62.	$C_{10}H_{14}$		1-метил-3-пропїлбензен	21.145	-	-	0,2399	0,5559
63.	$C_{10}H_{16}$		1-метил-4-(1-метилєтилїден)-циклогєксєн	21.565	-	-	0,1081	0,6093

Продовження табл. 3.20

64.	C ₁₄ H ₃₀		2,2,3,3,5,6,6-гептаметилгептан	21.795	-	-	0,1816	0,3970
65.	C ₁₂ H ₁₆		1,2,4a,4b,7,8,8a,8b-октагідробіфенілен	22.230	-	-	0,2108	-
66.	C ₁₀ H ₁₀		3-метил-1H-інден	22.360	-	-	0,1498	-
67.	C ₁₁ H ₁₄		2,3-дигідро-4,6-диметил-1H-інден	22.535	-	-	0,1236	-
68.	C ₁₁ H ₁₄		1-метил-4-(1-метил-2-пропеніл)-бензен	22.745	-	-	0,2350	-
69.	C ₁₂ H ₁₆		3a,4,7,7a-тетрагідродиметил-4,7-метано-1H-інден	22.840	-	-	0,2406	-
Ідентифіковані, в тому числі:				74,6559	91,0738	60,0513	56,4272	
Арени				12,5031	10,3301	20,0987	28,0748	
Алкани				8,0412	12,9643	6,9197	2,8465	
Ненасичені аліфатичні вуглеводні				47,8073	61,2452	17,3441	11,9224	
Насичені аліциклічні вуглеводні				1,8210	1,7317	1,3659	1,1082	
Ненасичені аліциклічні вуглеводні				4,4834	4,8025	14,3229	12,4753	
Неідентифіковані				25,3441	8,9262	39,9487	43,5728	
Всього				74,6559	100,0000	60,0513	100,0000	

*- компонента не виявлено або його вміст надто малий.

3.4. Висновки до розділу 3

Для РППВАШ, отриманої на малотоннажній промисловій установці, характерний високий вміст ароматичних вуглеводнів і якості, близькі до вимог мазуту (ДСТУ 4058-2001, PN-C-96024:2011, ISO 8217:2017). Лише низьке значення температури спалаху, на рівні 17 °С, перешкоджає безпосередньому використанню рідких продуктів як паливних мазутів. Після відділення бензинових фракцій від РППВАШ, фракція, яка википає понад 200 °С, відповідає всім вимогам до мазуту, зазначеним у ДСТУ 4058-2001, PN-C-96024:2011, ISO 8217:2017. Показник механічних домішок не відповідає нормативним документам. Тому на промисловій установці необхідно встановлювати додатковий фільтр.

З РППВАШ, використовуючи дистиляцію без дефлегмації, яка імітує виробництво дистилятів на промисловій установці шляхом багатоступеневої конденсації, було отримано дві фракції бензину (<140 °С, 140-200 °С).

На основі стандартних методів аналізу та ІЧ-спектроскопічного аналізу отриманих фракцій (п.к.-140 °С, 140-200 °С, >200 °С) було встановлено, що необхідним є видалення ненасичених і ароматичних сполук з бензинових фракцій. Логічним є також пошук переробки/використання бензинових фракцій без застосування гідрогенізаційних процесів, які б дозволили отримувати цінні продукти і одночасно знизити вміст небажаних вуглеводневих груп, насамперед ненасичених та ароматичних сполук.

Першим напрямком досліджень є отримання модифікатора/добавки для бітумів. Смоли (модифікатори бітуму) одержали шляхом поліконденсації з формальдегідом фр. п.к.-140 °С і фр.140-200 °С в присутності каталізатора (концентрована хлоридна кислота). За допомогою процесу модифікації окисненого бітуму марки БНД 70/100 отриманими смолами було виявлено, що додавання 1% мас. модифікатора до бітуму призвело до підвищення адгезії бітуму. Одна з отриманих смол підвищила адгезійні властивості БНД 70/100 з 54% до 79%, що дозволяє віднести отриманий бітум до марки БНДА 60/90.

Всього можна отримати близько 1% мас. смол (в розрахунку на сировину установки піролізу). Дані смоли в такій самій кількості (1% мас.) додають до бітумів для підвищення адгезійних властивостей. Тобто продуктивність установки модифікації бітуму дорівнюватиме продуктивності установки піролізу шин.

ІЧ-спектроскопія та хроматографічний аналіз непрореагованих компонентів з фр. п.к.-140 °С і фр. 140-200 °С підтверджують, що компоненти, що не прореагували (як і вихідні фракції), переважно складаються з ароматичних і ненасичених сполук. Але можна стверджувати, що обробка бензинових фракцій формальдегідом призводить до зниження вмісту ненасичених і ароматичних сполук, що сприятиме покращенню екологічних і експлуатаційних властивостей цих бензинових фракцій.

Для розділення бензинових фракцій методом екстракції застосовували *N*-метилпіролідон. Доведено, що у рафінатах зосереджуються аліфатичні і, можливо, циклоалканові структури, а у екстрактах концентруються ароматичні вуглеводні. Ненасичені речовини, які містяться у цих бензинових фракціях, очевидно не піддаються поляризації під дією розчинника і не розчиняються селективно у ньому, що підтверджується практично однаковими бромними числами рафінатів та екстрактів.

Для вилучення бензинових фракцій бажано використовувати дистиляцію з дефлегмацією, що дає змогу чіткіше розділити продукти піролізу.

Крім того, результати дослідження показують, що загалом не практично розділяти бензинову фракцію на окремі фракції, оскільки вихід модифікаторів, екстрактів і рафінатів практично однаковий для обох бензинових фракцій (фр.140-200 °С і фр. <140 °С).

РОЗДІЛ 4.
МЕТОДИ ЗАСТОСУВАННЯ БЕНЗИНОВИХ ФРАКЦІЙ,
ОДЕРЖАНИХ З РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ

Дослідження, описані у розділі 3, показали, що недоцільно розділяти бензинові фракції на п.к.-140 та 140-200 °С, а відділення фр. п.к.-200 °С від РППВАШ необхідно здійснювати з допомогою атмосферної перегонки з дефлегмацією.

Фізико-хімічні характеристики фр. п.к.-200 °С. подано у таблиці 4.1, а фракційний склад – у табл. 4.2.

Таблиця 4.1

Фізико-хімічні характеристики фр. п.к.- 200 °С

Назва показника	Фр. п.к.-200 °С	Вимоги до бензинів марки «Євро 4» [176]
Тиск насиченої пари, кПа	53	50-90
Густина за температури 15°C, кг/м ³ , в межах	842	720-775
Випробування на мідній пластинці, клас	4	1
Визначення наявності водорозчинних кислот і лугів за допомогою індикаторів	-	не нормується
Вміст сірки, мг/кг	51	не більше 50
Показник заломлення, n_d^{20}	1,4782	не нормується
Бромне число, Br ₂ /100г продукту	67,9	не нормується

Таблиця 4.2

Фракційний склад фр. п.к.- 200 °С



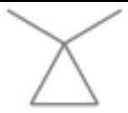
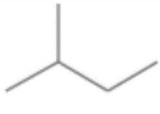




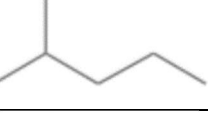
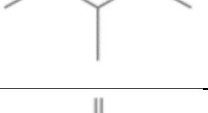
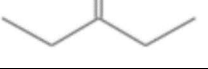


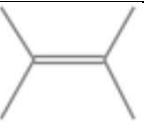
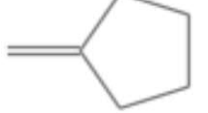
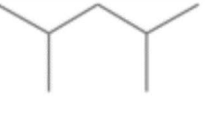
Показник	Фр. п.к.-200 °С
Початок кипіння (п.к.)	75
10% °С	105
20% °С	121
30% °С	134
40% °С	144
50% °С	152
60% °С	159
70% °С	166
80% °С	174
90% °С	187
95% °С	205
Кінець кипіння (к.к.)	206
Залишок, % об.	4
Втрати, % об.	1

Також було проведено хроматографічний аналіз. Результати хроматографії подано у табл. 4.3.


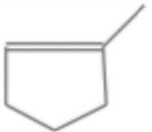


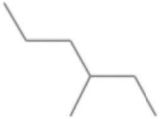
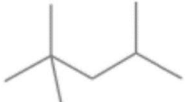


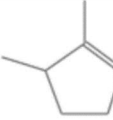
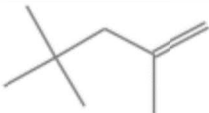

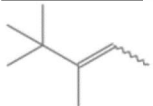
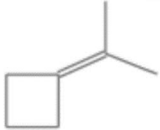
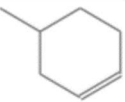
З табл. 4.1-4.3 видно, що фракція п.к.-200 °С не відповідає вимогам до бензинів за певними показниками, в першу чергу за значенням густини, що свідчить про високий вміст ароматичних сполук у ній (в тому числі бензолу, вміст якого становить – 2,96 % мас.) та ненасичених, вміст яких обмежується у товарних бензинах.

Таблиця 4.3.

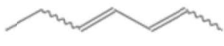

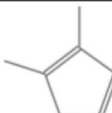

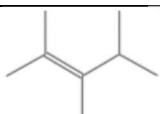
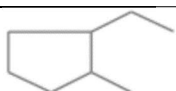
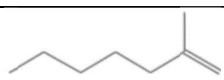
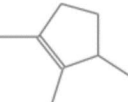

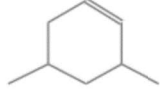
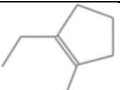
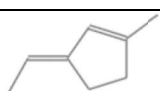
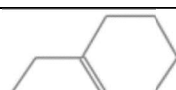
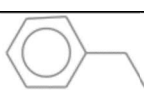
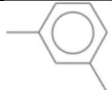

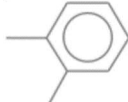
Хроматографічний аналіз фр. п.к.-200 °С

№	Формула	Структурна формула	Назва компонента	Час затримки, хв.	Вміст, % мас.
1	C ₄ H ₁₀		н-бутан	1.270	1,7354
2	C ₄ H ₈		2-бутен	1.295	8,9417
3	C ₅ H ₁₀		1,1-диметилциклопропан	1.395	0,9598
4	C ₅ H ₁₂		2-метилбутан	1.445 1,430	1,4518
5	C ₅ H ₁₀		2-метил-2-бутен	1.495	5,4922
6	C ₅ H ₁₀		транс-2-пентен	1.535	4,0770
7	C ₅ H ₈		1,3-пентадієн	1.575	9,8423
8	C ₆ H ₁₂		1-гексен	1.745	1,7726
9	C ₆ H ₁₄		2-метилпентан	1.800	2,1411
10	C ₆ H ₁₄		3-метилпентан	1.895	0,3924
11	C ₆ H ₁₂		3-метилпентен	1.950	1,2646
12	C ₆ H ₁₄		н-гексан	2.020	0,6737
13	C ₆ H ₁₂		(Е)-3-метил-2-пентен	2.105	1,2128
14	C ₆ H ₁₂		2,3-диметил-2-бутен	2.135	1,3056
15	C ₆ H ₁₀		Метиленциклопентан	2.235	1,1250
16	C ₇ H ₁₆		2,4-диметилпентан	2.295	1,0577

Продовження табл. 4.3

17	C_7H_{14}		2,4-диметил-1-пентен	2.520	0,9281
18	C_6H_{10}		1-метилциклопентен	2.605	1,9934
19	C_7H_{14}		2,4-диметил-2-пентен	2.635	0,7536
20	C_6H_6		Бензен	2.740	2,9639
21	C_7H_{16}		3-метилгексан	2.775	0,4742
22	C_8H_{18}		2,2,4-триметилпентан	2.940	0,2502
23	C_7H_{16}		Гептан	3.040	0,4377
24	C_7H_{12}		3,5-диметициклопентен	3.145	0,3083
25	C_7H_{12}		1,5-диметилциклопентен	3.190	0,2212
26	C_8H_{16}		2,4,4-триметил-1-пентен	3.410	0,2634
27	C_8H_{16}		2,3-диметил-1-гексен	3.470	0,2715
28	C_8H_{16}		3,4,4-триметил-2-пентен	3.660	0,4860
29	C_7H_{12}		1-метилетіледенциклобутан	3.730	0,4575
30	C_7H_{12}		4-метилциклогексен	3.935	0,4583

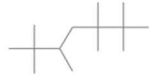
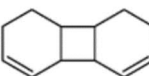
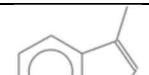


Продовження табл. 4.3

31	C_7H_{12}		2,4-гептадієн	4.140	0,3009
32	C_7H_{10}		1-метил-1,4-циклогексадієн	4.435	0,3319
33	C_7H_{10}		1,2-диметил-1,3-циклопентадієн	4.965	1,2082
34	C_7H_8		Толуєн	5.400	5,9041
35	C_8H_{16}		2,3,4-триметил-2-пентєн	5.515	0,9735
36	C_8H_{16}		1-етил-2-метилциклопентан	5.805	0,2260
37	C_8H_{16}		2-метил-1-гептен	6.335	0,1953
38	C_8H_{14}		1,2,3-триметилциклопентєн	6.525	0,1654
39	C_8H_{18}		Октан	6.935	0,1512
40	C_8H_{14}		3,5-диметилциклогексен	7.090	0,1129
41	C_8H_{14}		1-етил-2-метилциклопентєн	7.370	0,2171
42	C_8H_{12}		3-етилідєн-1-метилциклопентєн	8.075	0,6563
43	C_8H_{14}		1-етилциклогексен	8.880	0,1296
44	C_8H_{10}		Етилбензен	10.200	1,2554
45	C_8H_{10}		м-Ксилєн	10.680	4,5767
46	C_9H_{20}		3-метилоктан	11.045	0,2635
47	C_8H_{10}		о-Ксилєн	12.175	0,8445

Продовження табл. 4.3

48	$C_{10}H_{22}$		2,2,3,3-тетраметилгексан	12.975	0,1240
49	$C_{14}H_{28}$		2,2,3,5,5,6,6-гептаметил-3-гептен	15.820	0,3029
50	C_9H_{12}		1-етил-3-метилбензен	17.160	0,6734
51	$C_{10}H_{16}$		7,7-диметил-2-метиленбіцикло(2.2.1)гептан	17.235	1,2785
52	$C_{10}H_{18}$		3,7,7-триметилбіцикло(4.1.0)гептан (Карен)	18.830	0,2526
53	C_9H_{12}		1,3,5-триметилбензен	19.375	0,8236
54	$C_{10}H_{22}$		Декан	19.860	0,1342
55	$C_{10}H_{16}$		2,5,6-триметил-1,3,6-гептатрієн	20.055	0,1667
56	$C_{10}H_{18}$		1-метил-4-(1-метилетил)-циклогексен	20.335	1,0043
57	$C_{10}H_{14}$		1-метил-2-(1-метилетил)-бензен	20.440	2,9578
58	$C_{10}H_{16}$		1-метил-4-(1-метилетеніл)-циклогексен (D - лімонен)	20.525	1,7237
59	$C_{10}H_{14}$		1-метил-3-(1-метилетил)-бензен	20.625	0,3296
60	$C_{10}H_{14}$		1-метил-4-(1-метилетил)-бензен	21.010	0,1904
61	$C_{10}H_{14}$		1-метил-3-пропілбензен	21.145	0,3431
62	$C_{10}H_{16}$		1-метил-4-(1-метилетиліден)-циклогексен	21.565	0,3384

Продовження табл. 4.3

63	C ₁₄ H ₃₀		2,2,3,3,5,6,6- гептаметилгептан	21.795	0,1502
64	C ₁₂ H ₁₆		1,2,4a,4b,7,8,8a,8b- октагідробіфенілен	22.230	0,2448
65	C ₁₀ H ₁₀		3-метил-1H-інден	22.360	0,2044
66	C ₁₁ H ₁₄		1-метил-4-(1-метил-2- пропеніл)-бензен	22.745	0,0826
67	C ₁₂ H ₁₆		3a,4,7,7a-тетрагідродиметил- 4,7-метано-1H-інден	22.840	0,0646
Ідентифіковані, в тому числі:					82,6149
Арени					20,9449
Алкани					9,4373
Ненасичені аліфатичні вуглеводні					41,4117
Насичені аліциклічні вуглеводні					1,4383
Ненасичені аліциклічні вуглеводні					9,3826
Неідентифіковані					17,3851
Всього					100,0000

4.1. Розробка методик структурно-групового аналізу сировини та продуктів

Існуючий метод n-d-M використовується для визначення структурно-групового складу речовин, які мають відносно молекулярну масу більше 194 і википають вище 200 °С, тому його застосування для аналізу бензинових фракцій – неможливе. Враховуючи складність ІЧ-спектроскопії та хроматографічного аналізу та необхідність визначення структурно-групового аналізу сировини і продуктів, наступним завданням була розробка структурно-групового аналізу, для знаходження структурних груп вуглеводнів.

Для визначення залежності вмісту певного класу вуглецю від фізико-

хімічних характеристик вирішено розробити експериментально-статистичну модель (ЕСМ), яка описує залежності основних функцій відклику від характеристик процесів. На базі такої моделі можна прогнозувати вміст певного класу вуглецевих груп.

Для початку було сформовані суміші з таких з вуглеводнів: бензол, толуол, гептан, циклогексан і стирол. Вуглеводні підібрані близько їхньому можливому вмісту у бензинових фракціях. Масова частка компонентів у сумішах подана у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Вміст компонентів у сумішах.

Номер досліджу	Вміст у суміші, % мас.					
	Гептан	Ц-гексан	Бензол	Толуол	Стирол	Разом
1	57,1	14,3	7,0	20,1	1,5	100,0
2	61,6	16,9	9,0	10,0	2,5	100,0
3	60,2	20,1	11,0	5,0	3,6	100,0
4	46,8	11,1	5,0	30,1	7,1	100,0
5	51,9	9,2	3,0	34,9	1,0	100,0
6	0,0	14,4	64,1	20,0	1,6	100,0
7	65,5	14,2	0,0	10,3	10,0	100,0
8	57,2	14,3	7,0	0,0	21,5	100,0
9	19,9	52,0	7,2	19,9	1,1	100,0
10	50,1	5,3	0,0	0,0	44,6	100,0
11	0,0	5,1	0,0	50,0	45,0	100,0
12	2,1	2,9	50,1	0,0	44,8	100,0

Згідно з методиками, поданими у підрозд. 2.4.1, проводили розроблення ЕСМ процесу аналізу вмісту вуглецю, а також перевірку її адекватності та пошук оптимальних умов.

Під час опису ЕСМ процесу аналізу вмісту вуглецю, отриманих розчинів використовували наступні позначення функцій відклику та основних чинників

керування процесом:

- Y_1 – вміст С(ароматичне), % мас.;
- Y_2 – вміст С(нафтенове), % мас.;
- Y_3 – вміст С(парафінове), % мас.;
- Y_4 – вміст С(ненасичене), % мас.;
- X_1 – густина за температури 15 °С, г/см³;
- X_2 – показник заломлення;
- X_3 – бромне число, Br₂/100г продукту.

З метою побудови рівнянь заданих функцій (рівн. 4.1-4.4) використано пакет прикладних програм STATISTICA та практичні дані, подані у табл. 4.5

$$Y_1 = 32012,28 - 15159,8 * X_1^2 + 1149,717 * X_2^2 + 0,015015 * X_3^2 + \quad (4.1)$$

$$+ 35600,19 * X_1 * X_2 + 9,13493 * X_1 * X_3 - 44,7564 * X_2 * X_3 - 26843,6 * X_1 -$$

$$- 30686,9 * X_2 + 56,65449 * X_3$$

$$Y_2 = -226368 - 144971 * X_2^2 - 0,020471 * X_3^2 + \quad (4.2)$$

$$+ 58793,69 * X_1 * X_2 - 57,9298 * X_1 * X_3 + 148,2370 * X_2 * X_3 -$$

$$82010,8 * X_1 +$$

$$+ 364498,6 * X_2 - 166,357 * X_3$$

$$Y_3 = 38664,5 - 10401,6 * X_1^2 + 5774,258 * X_2^2 + 0,01146 * X_3^2 + \quad (4.3)$$

$$+ 29786,58 * X_1 * X_2 + 5,836372 * X_1 * X_3 - 40,2411 * X_2 * X_3 - 27115,7 * X_1 -$$

$$- 39300,0 * X_2 + 53,37763 * X_3$$

$$Y_4 = 3243,115 + 930,5821 * X_1^2 + 3479,982 * X_2^2 - 0,000808 * X_3^2 - \quad (4.4)$$

$$- 3906,5 * X_1 * X_2 + 0,952396 * X_1 * X_3 - 0,332444 * X_2 * X_3 +$$

$$+ 4095,841 * X_1 - 6827,1 * X_2 - 0,107223 * X_3$$

Використовуючи вищенаведені рівняння та підставляючи у них значення X_1 – X_3 , для кожного зразка знаходили прогнозовані значення функцій відклику (Y_{ij}^{per}) та відносні похибки ЕСМ (ε_1 для Y_1 , ε_2 для Y_2 , ε_3 для Y_3 та ε_4 для Y_4), які також подано у табл. 4.5. Згідно з методиками, які наведені у підрозд. 2.4 проводили перевірку адекватності моделей використовуючи регресійні функції відклику.

При перевірці адекватності рівнянь (рівн. 4.1; 4.2; 4.3; 4.4) встановлено

наступні закономірності.

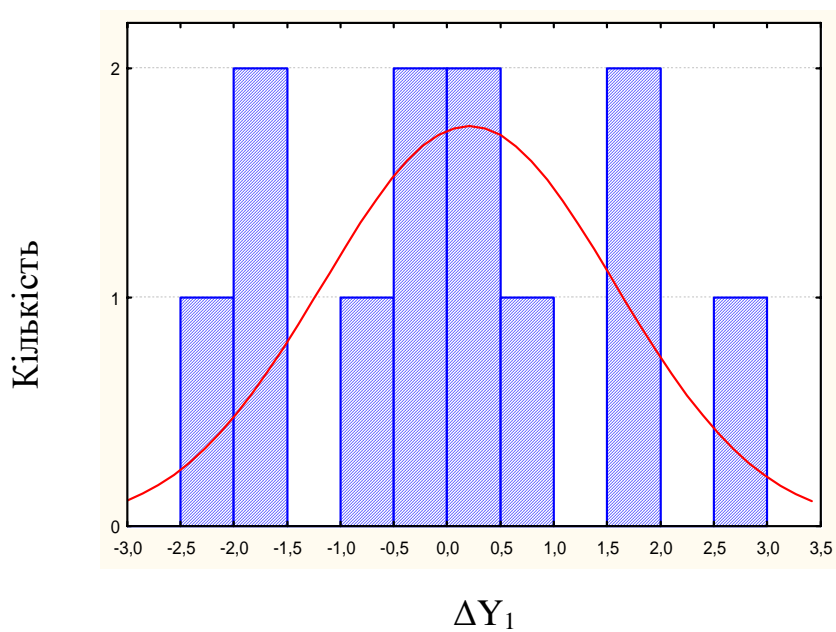
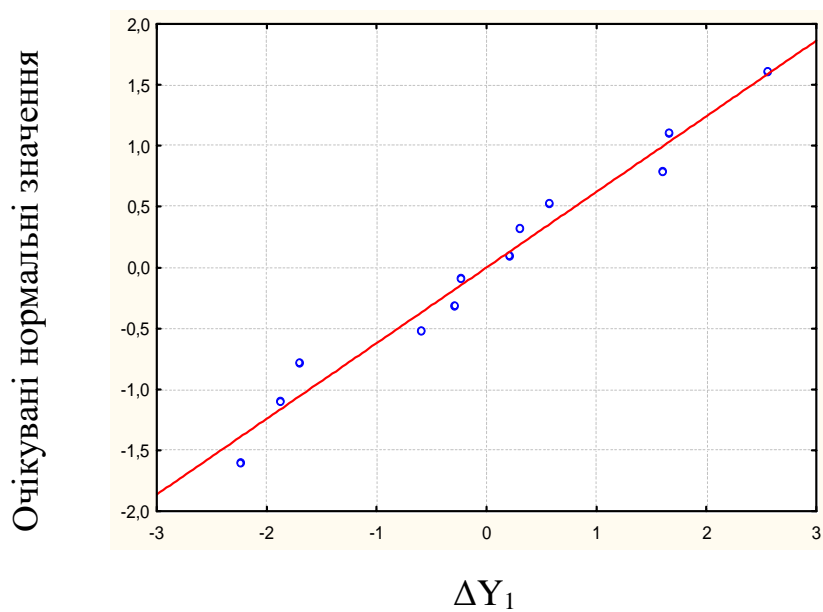
Основна частка залишків $\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{per} - Y_{ij}$, зображених на гістограмах і пробіт-графіках (рис. 4.1-4.8), що зосереджена навколо нуля, тим самим вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності одержаних рівнянь.

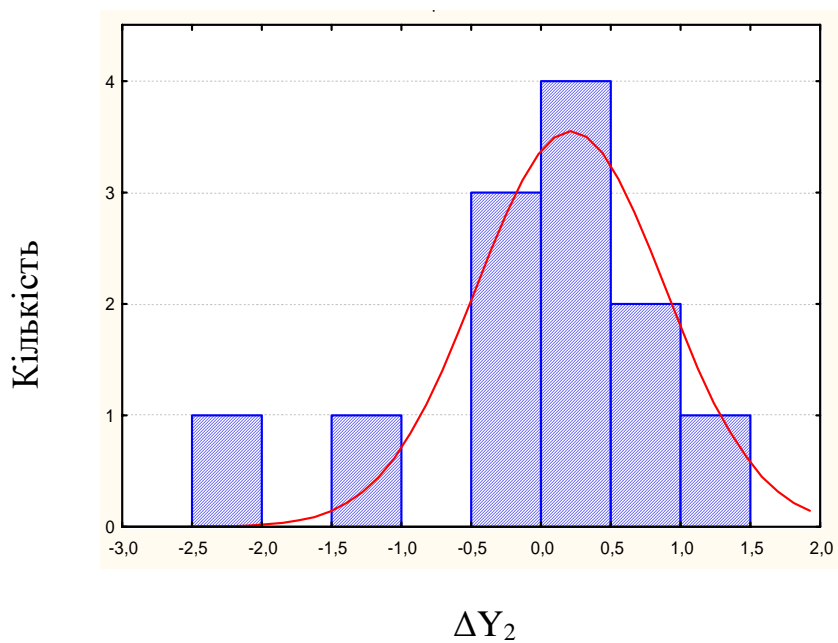
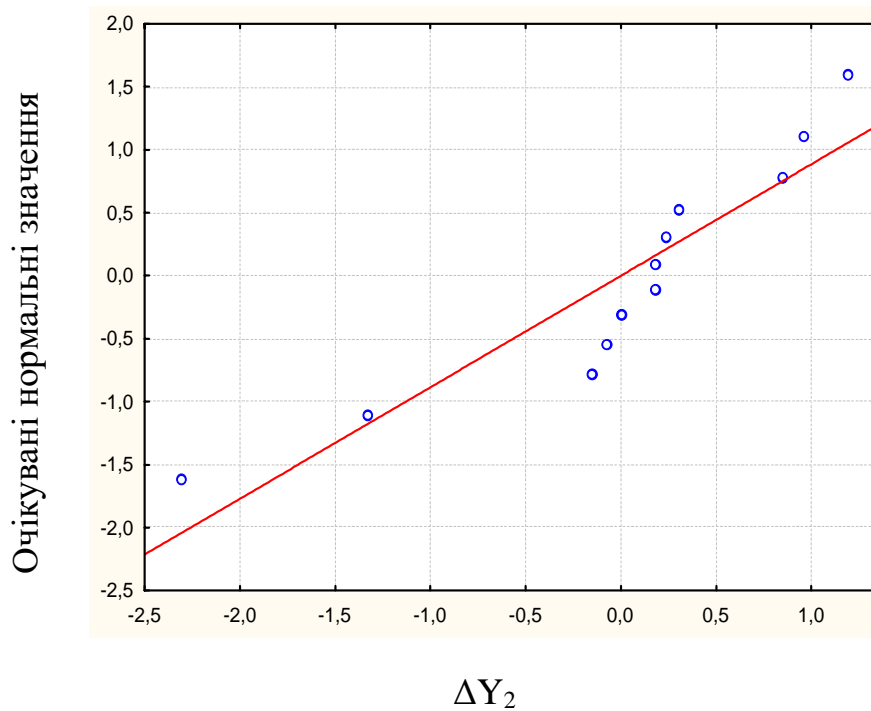
З таблиці 4.5 видно, що середні відносні похибки апроксимації становлять: $\varepsilon_1 = 0,6291$ (5,24 %), $\varepsilon_2 = 0,7022$ (5,85 %), $\varepsilon_3 = 0,8814$ (7,35 %) $\varepsilon_4 = 0,9211$ (7,68 %). Згідно з [213] при $\varepsilon = 0-10$ % – точність прогнозу є висока, при $\varepsilon = 10-20$ % - доброю, а при $\varepsilon = 20-50$ % - задовільною. Виходячи з вище сказаного можна стверджувати, що побудовані моделі мають високу відповідність експериментальним даним.

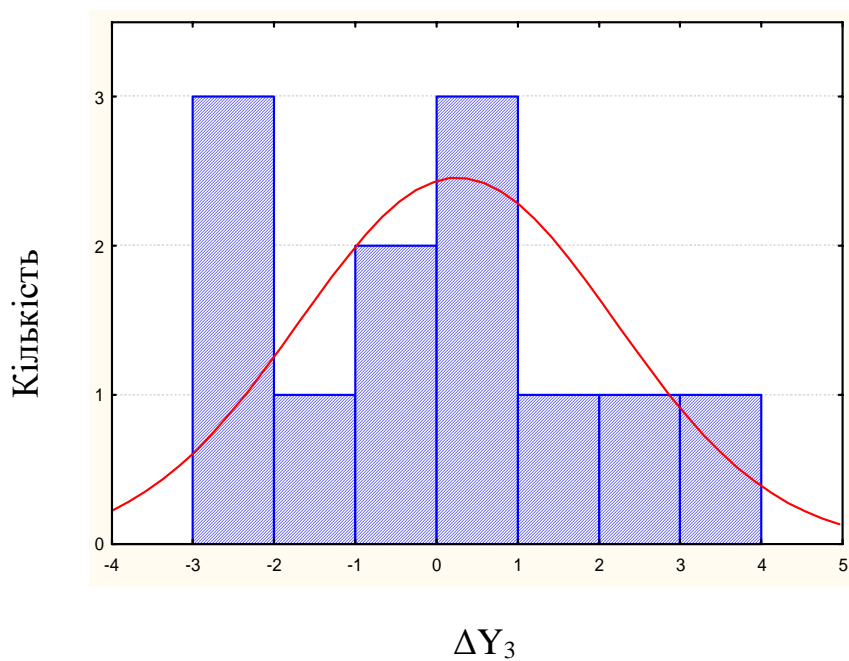
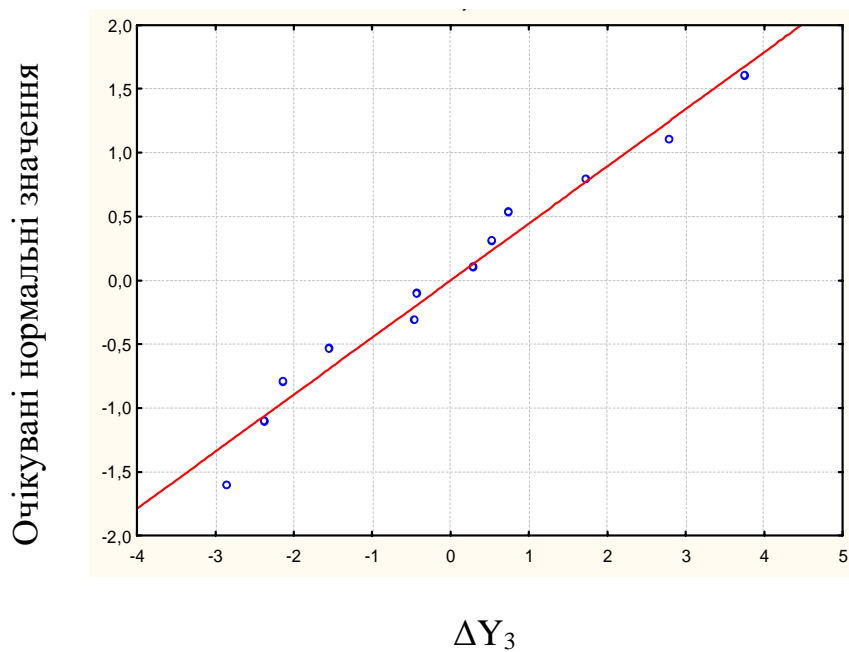
Таблиця 4.5

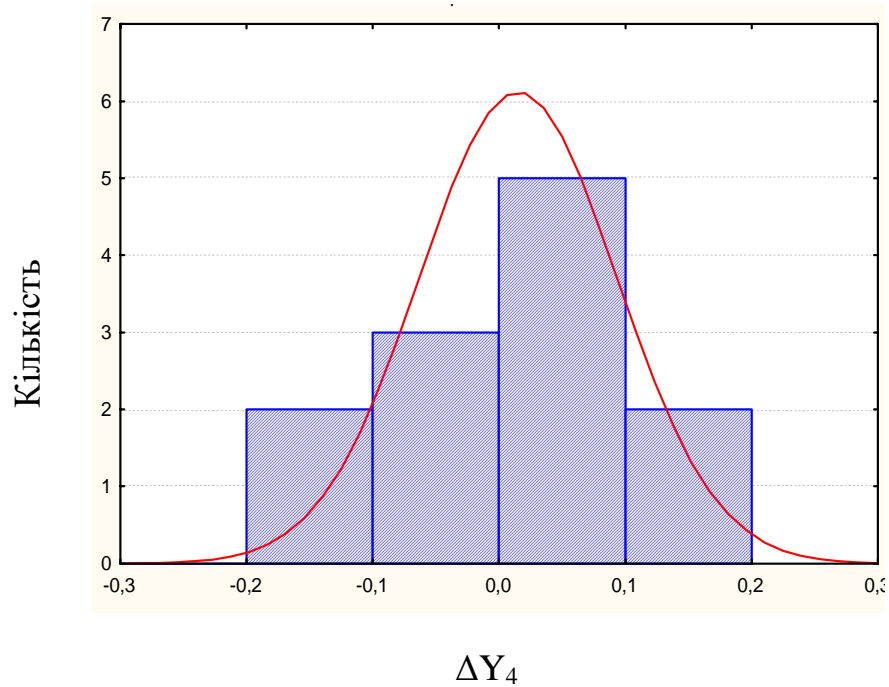
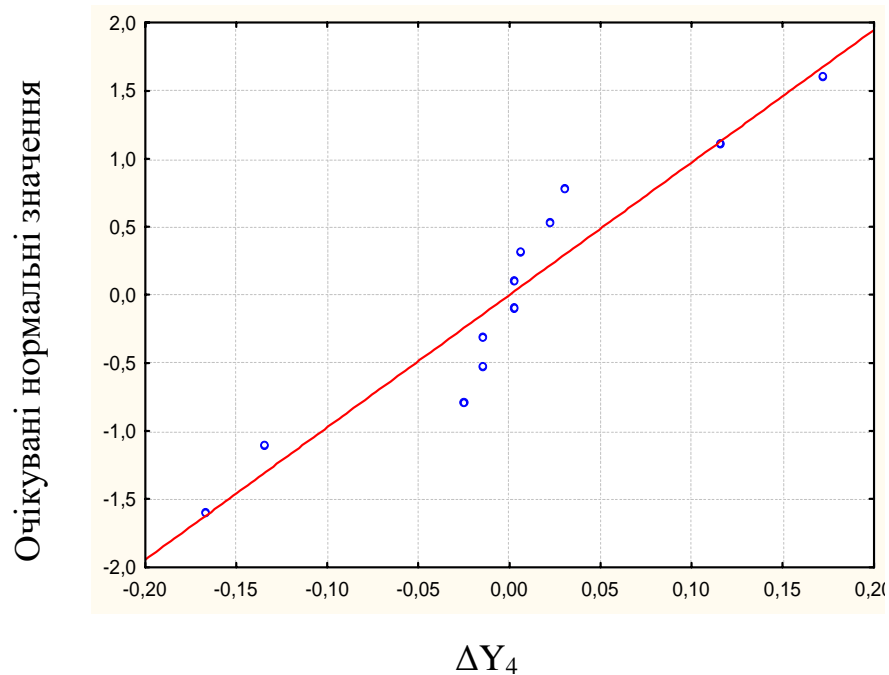
Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки

Номер досліджу	X_1 , г/см ³	X_2	X_3 , Br ₂ /100 г продукту	Y_1 , % мас.	$Y_1^{\text{регр}}$, % мас.	Y_2 , % мас.	$Y_2^{\text{регр}}$, % мас.	Y_3 , % мас.	$Y_3^{\text{регр}}$, % мас.	Y_4 , % мас.	$Y_4^{\text{регр}}$, % мас.	Відносні похибки			
												ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4
1	0,7509	1,4044	5,1	23,25	24,95	12,23	12,05	50,60	52,75	0,34	0,17	0,0730	0,0144	0,0424	0,5017
2	0,7471	1,4102	6,1	17,86	17,29	14,52	16,83	53,02	51,29	0,57	0,54	0,0319	0,1594	0,0327	0,0527
3	0,7471	1,413	8	16,62	15,02	17,27	16,07	51,22	50,49	0,83	0,99	0,0965	0,0691	0,0143	0,2017
4	0,7682	1,4107	14,6	33,08	33,68	9,47	10,80	43,20	44,76	1,64	1,77	0,0181	0,1404	0,0361	0,0819
5	0,7595	1,4006	3,38	30,79	28,23	7,86	6,91	48,16	44,42	0,23	0,23	0,0831	0,1210	0,0777	0,0125
6	0,8533	1,4642	4,8	75,88	75,67	12,31	12,31	2,61	2,33	0,36	0,36	0,0028	0,0000	0,1068	0,0083
7	0,7467	1,4152	17,96	14,99	17,23	12,19	11,35	56,33	59,18	2,32	2,33	0,1496	0,0692	0,0505	0,0060
8	0,7652	1,4314	30,22	21,34	19,69	12,27	12,04	48,05	45,26	4,95	4,84	0,0776	0,0190	0,0580	0,0233
9	0,7756	1,4159	3,28	22,91	24,77	44,59	44,29	19,27	21,64	0,25	0,25	0,0814	0,0067	0,1230	0,0271
10	0,791	1,4562	64,9	30,88	31,10	4,57	4,72	42,06	42,50	10,29	10,32	0,0071	0,0333	0,0103	0,0024
11	0,8605	1,4602	63,82	70,21	69,91	4,37	4,20	6,52	5,99	10,37	10,35	0,0043	0,0400	0,0809	0,0022
12	0,8809	1,4789	61,5	77,27	77,55	2,52	2,59	1,80	2,25	10,35	10,36	0,0037	0,0298	0,2488	0,0014
Середні відносні похибки апроксимації (ϵ)												0,6291	0,7022	0,8814	0,9211

Рис. 4.1. Гістограма залишків ΔY_1 Рис. 4.2. Пробіт-графік залишків ΔY_1

Рис. 4.3. Гістограма залишків ΔY_2 Рис. 4.4. Пробіт-графік залишків ΔY_2

Рис. 4.5. Гістограма залишків ΔY_3 Рис. 4.6. Пробіт-графік залишків ΔY_3

Рис. 4.7. Гістограма залишків ΔY_4 Рис. 4.8. Пробіт-графік залишків ΔY_4

У вищезазначених дослідженнях отримані розрахункові значення критерію Фішера для чотирьох різних груп ($F_1 = 57,12$; $F_2 = 47,43$; $F_3 = 23,54$; $F_4 = 495,80$) були порівняні з критичними значеннями цього критерію при рівні значимості $\alpha = 0,05$, які складають $F_{1kr} = F_{3kr} = F_{4kr} = F(0,05; 11; 2) = 3,10$, а для $F_{2kr} = F(0,05; 11; 3) = 3,31$. Отримані розрахункові значення перевищували критичні значення, що свідчило про статистичну значущість різниці між групами i , відповідно,

підтверджувало адекватність моделі.

Крім того, отримані значення коефіцієнтів детермінації ($R_1^2 = 0,9961$; $R_2^2 = 0,9921$; $R_3^2 = 0,9906$; $R_4^2 = 0,9996$) вказували на те, що 99,61%, 99,21%, 99,06%, 99,96% зміни функцій відклику (Y_1, Y_2, Y_3 та Y_4 , відповідно) визначалися вибраними чинниками керування процесом (X_1-X_3).

Розрахункові значення критерію статистики для цих коефіцієнтів детермінації ($F_{r_1} = 57,12$; $F_{r_2} = 47,43$; $F_{r_3} = 23,54$; $F_{r_4} = 495,80$) також були порівняні з критичними значеннями критерію Фішера при $\alpha = 0,05$, які дорівнювали $F_{rkr_1} = F_{rkr_3} = F_{rkr_4} = F(0,05; 9; 2) = 19,38$, а для $F_{rkr_2} = F(0,05; 8; 3) = 8,81$. Отримані результати свідчили про статистичну значущість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($F_{rkr_i} < F_{r_i}$), підкреслюючи тим самим адекватність моделі.

У підсумку, отримані дані свідчать про адекватність моделі процесу дослідження вмісту певних груп вуглецю, статистичну значущість результатів і наявність високого статистичного зв'язку між функціями відклику і вибраними чинниками керування процесом.

4.2. Дослідження впливу чинників на процес отримання модифікатора бітумів та його застосування

Методом поліконденсації фр. п.к.-200 °С з формальдегідом в присутності хлоридної кислоти були отриманні смоли. Завдання досліджень – вивчення впливу кількості формаліну та каталізатора на процес отримання модифікатора. Інші чинники приймалися на основі [214-215]. Спираючись на попередні дослідження (див. підрозд. 3.3.1) для відділення смол використовували фільтрування і вакуумну перегонку.

4.2.1. Вплив масового співвідношення фр. п.к.-200 °С/формалін. Дослідження впливу вмісту формаліну у реакційній суміші проводили за умов, які подано у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

Умови синтезу модифікатора при вивченні впливу кількості формаліну

Параметр	R-2-1	R-2-2	R-2-3	R-2-4
Середній вміст формаліну, % мас. на сировину	3,80	7,50	11,3	15,2
Середній вміст HCl, % мас. на сировину	3,00	3,00	3,00	3,00
Температура, °C	100	100	100	100
Тривалість процесу, хв.	120	120	120	120

Вплив кількості формаліну у реакційній суміші на вихід продуктів подано на рис.4.9.

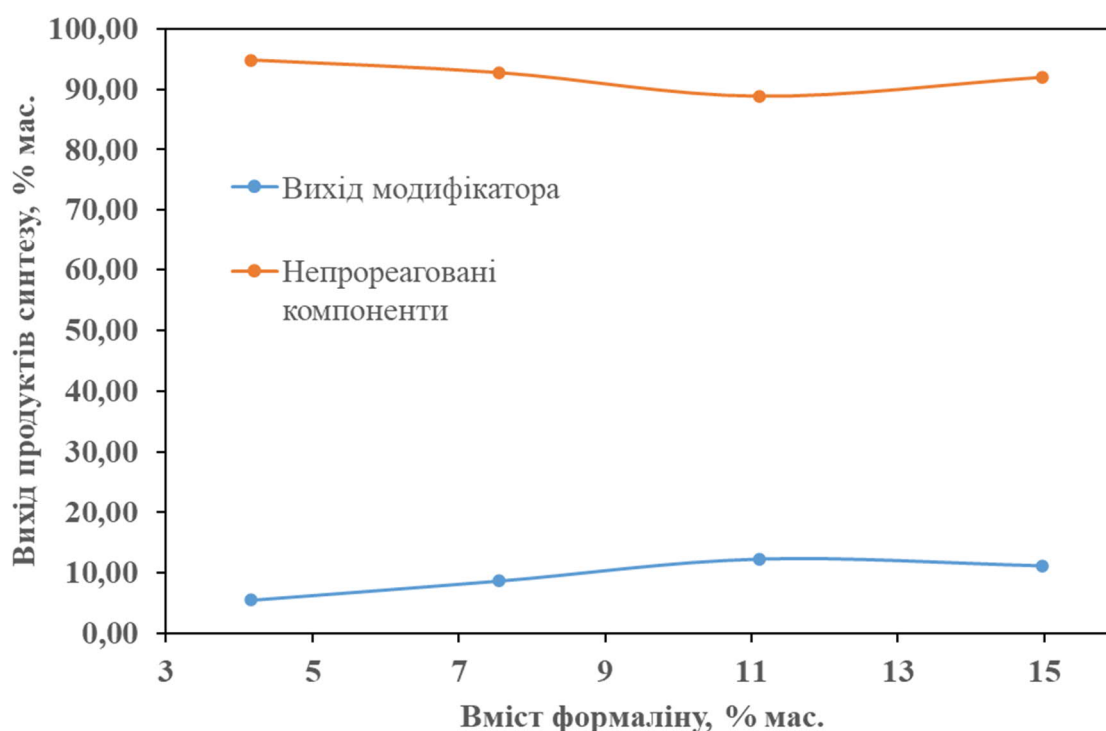


Рис.4.9. Залежність виходу продуктів від вмісту формаліну у реакційній суміші.

З рис. 4.9 видно, що при зростанні кількості формаліну відбувалось зростання кількості смоли, а вихід непрореагованих компонентів, відповідно, знижувався (до вмісту 11,3 %).

Смоли додавали до бітумів у кількості 1 % мас. на сировину.

Характеристики вихідного бітуму та бітумів, модифікованих одержаними смолами, подані в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Властивості вихідного та модифікованих бітумів

Бітумне в'яжуче	Адгезія з поверхнею скла, %	Температура розм'якшеності смоли за кільцем і кулею, °С
БНД 70/100	54	51
БНД 70/100 + R-2-1	76	51,5
БНД 70/100 + R-2-2	83	50,5
БНД 70/100 + R-2-3*	75	51
БНД 70/100 + R-2-4*	59	51
Вимоги до БНДА 60/90 відповідно СОУ 45.2-00018112-067:2011	≥ 75	47-53

*Позірно спостерігалася деяка неоднорідність бітумів

З таблиці 4.7 видно, що при додаванні модифікатора в кількості 1% спостерігається підвищення адгезії, найкраще це проявляється у БНД 70/100 +R-2-1, де адгезія становить 83 %, тому даний модифікатор можна застосовувати, як адгезійну добавку, згідно [212]. Також варто зауважити, що при зростанні кількості формаліну, адгезійні властивості мофікатора знижуються.

Фізико-хімічні характеристики непрореагованих компонентів наведено у таблиці 4.8

Таблиця 4.8

Фізико-хімічні властивості непрореагованих компонентів

Назва	фр. п.к.- 200 °С	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-1	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-2	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-3	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-4
Густина за температури 15 °С, г/см ³ , в межах	0,8420	0,8203	0,8208	0,8223	0,8232

Продовження табл. 4.8

Показник заломлення, n_d^{20}	1,4782	1,4671	1,4677	1,4711	1,4728
Бромне число, $Br_2/100g$ продукту	67,90	60,40	59,29	54,80	49,58

Підставивши значення з табл. 4.8 в рівняння 4.1-4.4, було знайдено орієнтовний вміст вуглецевих структур в непрорегованих компонентах. Результати подано у табл. 4.9. Отримані рівняння неадекватно відображують кількість вуглецю у нафтових (отримуються від'ємні значення), тому в подальших дослідженнях кількість циклоалканових вуглеців не обчислювалась. У деяких випадках сума вуглецевих структур може перевищувати 100 %. Це пов'язано з тим, що в даних фракціях присутні гетероатомні та гібридні сполуки, які не використовувалися у модельних сумішах. Проте згідно отриманих даних можна простежити тенденцію зміни того чи іншого класу вуглеводневих сполук.

Таблиця 4.9

Вміст вуглець в різних структурах непрореагованих компонентах

Назва проби	Вміст певного класу вуглецю, % мас.		
	Y ₁ , C (ароматичне)	Y ₃ , C (парафінове)	Y ₄ , C (ненасичене)
Фр. п.к.- 200 °C	68,79	29,18	11,68
R-2-1	52,24	30,16	10,34
R-2-2	52,01	29,30	10,31
R-2-3	51,06	26,80	10,38
R-2-4	52,18	25,96	10,10

Отримані результати підтверджують, що унаслідок реакцій компонентів БФ із формальдегідом знижується густина, бромне число та показник заломлення.

Тобто унаслідок процесу знижується вміст ароматичних і ненасичених структур (див. табл. 4.9). Це свідчить про реакції формальдегіду з ареновими компонентами і взаємодію олефінів між собою та/або з продуктами поліконденсації.

Кількість ароматичних структур несуттєво зростає за високого вмісту формаліну у реакційній суміші, а вміст алканових і олефінових при зростанні кількості формаліну неухильно знижується. Пояснити це можна тим, що:

- при високому вмісті формальдегіду, він реагує з компонентами БФ, утворюючи відносно низькомолекулярні сполуки, які не попадають у смоли;
- при великій кількості формальдегіду він починає також реагувати з ароматичними структурами, що містять алканові та олефінові замісники.

Загалом, зростання формаліну в реакційній суміші на вихід та якість рідких компонентів впливає не дуже суттєво. Зважаючи, що найкращі адгезійні властивості спостерігаються для смол, отриманих при вмісті формаліну 7,5 % мас. на сировину, саме таку його кількість можна вважати оптимальною.

4.2.2. Вплив масового співвідношення фр. п.к.-200 °С/каталізатор. Дослідження впливу кількості каталізатора проводили за умов, які подано у таблиці 4.10. Каталізатором слугувала концентрована хлоридна кислота.

Таблиця 4.10

Умови синтезу модифікатора при вивченні впливу кількості каталізатора.

Параметр	R-2-5	R-2-6	R-2-2	R-2-7
Середній вміст формаліну, % мас. на сировину	7,50	7,50	7,50	7,50
Середній вміст HCl, % мас. на сировину	0,75	1,5	3,00	4,5
Температура, °С	100	100	100	100
Тривалість процесу, хв.	120	120	120	120

Вплив кількості хлоридної кислоти у реакційній суміші на вихід продуктів подано на рис. 4.10.

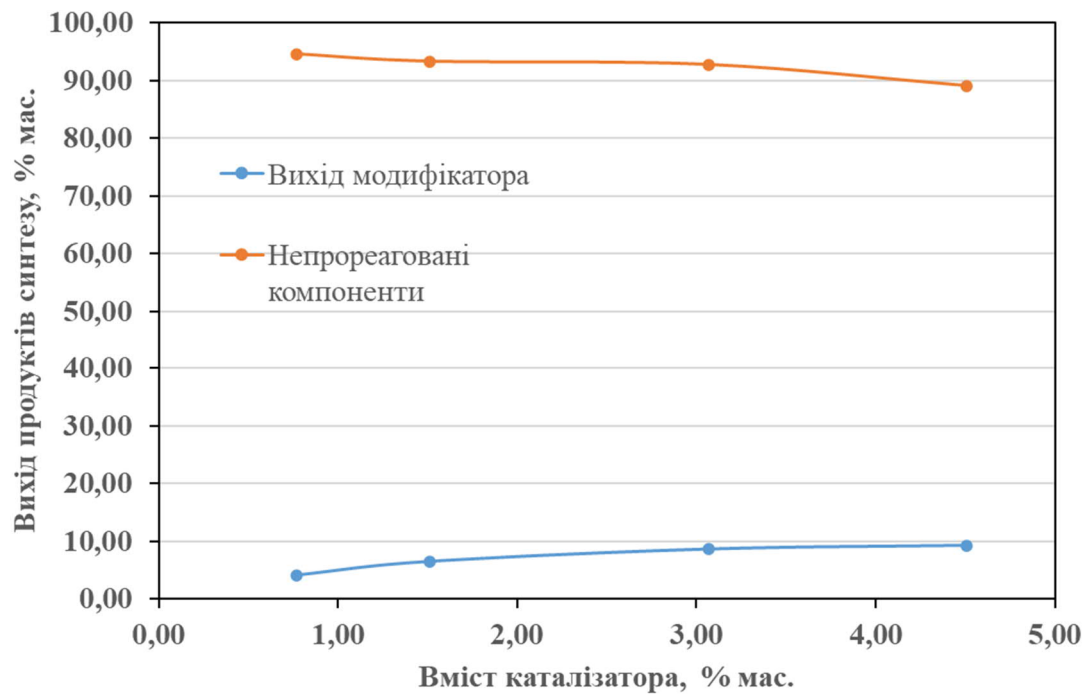


Рис. 4.10. Залежність виходу продуктів від вмісту каталізатора у реакційній суміші.

Рисунок 4.10. демонструє, що при зростанні кількості каталізатора відбувається зростання виходу модифікатора та знижується кількість непрореагованих сполук.

Проводили модифікування бітуму марки БНД 70/100 за методом, який наведено у розділі 2. Характеристики отриманих модифікованих бітумів та вихідного бітуму подано у таблиці 4.11.

Таблиця 4.11

Властивості вихідного та модифікованих бітумів

Бітумне в'язуче	Адгезія з поверхнею скла, %	Температура розм'якшеності смоли за кільцем і кулею, °C
БНД 70/100	54	51
БНД 70/100 + R-2-5	60	49,5
БНД 70/100 + R-2-6	73,9	50
БНД 70/100 +R-2-2	83	50,5
БНД 70/100 + R-2-7*	77	52,5
Вимоги до БНДА 60/90 відповідно СОУ 45.2-00018112-067:2011	≥ 75	47-53

*Позірно спостерігалася деяка неоднорідність бітуму

При додаванні модифікатора в кількості 1% мас. у всіх випадках покращуються адгезійні властивості бітуму.

Фізико-хімічні характеристики непрореагованих компонентів наведено у таблиці 4.12

Таблиця 4.12

Фізико-хімічні властивості непрореагованих компонентів

Назва	Фр. п.к.-200 °С	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-5	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-6	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-2	Непрореаговані компоненти, що отримані при синтезі R-2-7
Густина за температури 15 °С, г/см ³ , в межах	0,8420	0,8274	0,8261	0,8208	0,8201
Показник заломлення, n_d^{20}	1,4782	1,4718	1,4705	1,4677	1,4669
Бромне число, Br ₂ /100г продукту	67,90	67,30	63,76	59,29	59,15

Табл. 4.11 демонструє, що при зростанні кількості каталізатора всі показники знижуються, що свідчить про проходження процесу поліконденсації формальдегідом, а також полімеризації з утворенням димерів, тримерів, тощо, які перейшли у модифікатор.

Підставивши значення з табл. 4.12 в рівняння 4.1-4.4, було знайдено орієнтовний вміст певного класу вуглецю. Результати наведено у табл. 4.13.

Таблиця 4.13

Вміст певного класу вуглецю в непрореагованих компонентах

Назва проби	Вміст певного класу вуглецю, % мас.		
	Y ₁ , С (ароматичне)	Y ₃ , С (парафінове)	Y ₄ , С (ненасичене)
Фр. п.к.-200 °С	68,79	29,18	11,68

Продовження табл. 4.13

R-2-5	58,21	31,66	11,33
R-2-6	56,71	30,25	10,89
R-2-2	52,01	29,30	10,31
R-2-7	51,83	29,57	10,21

З табл. 4.13 видно, що кількість вуглецю в ароматичних та ненасичених структурах знижується при зростанні каталізатора, що свідчить про поглиблення реакцій поліконденсації і полімеризації з утворенням модифікатора. Вміст С у парафінових структурах є дещо вищим, аніж у вихідній сировині.

Найкращі адгезійні властивості при додаванні смоли до бітумів спостерігаються при вмісті каталізатору 3 % мас., який і можна вважати оптимальним.

4.3. Дослідження впливу чинників на процес екстракції

Для процесу екстракційного розділення використовували *N*-метилпіролідон та діетиленгліколь (ДЕГ).

Спираючись на [216, 217], об'ємні співвідношення сировини до розчинника вибрано наступні: 1:0,5; 1:1; 1:1,5 і 1:2 – для *N*-метилпіролідону, а для ДЕГу – 1:5; 1:10; 1:15 і 1:20 відповідно.

4.3.1. Екстракційне розділення фр. п.к.-200 °С в присутності *N*-метилпіролідону. Метою, процесу екстракційного розділення фр. п.к.-200 °С в присутності *N*-метилпіролідону було дослідження впливу кількості розчинника на вихід рафінату і екстракту, а також визначення їх фізико-хімічних властивостей. Процес екстракційного розділення фр. п.к.-200°С в присутності *N*-метилпіролідону здійснювали за методикою, що описана в розділі 2.

Матеріальний баланс процесу екстракційного розділення фр. п.к.-200 °С в

присутності *N*-метилпіролідону подано у табл. 4.14.

Таблиця 4.14

Матеріальний баланс процесу екстракційного розділення фракції п.к.-200 °С в присутності *N*-метилпіролідону

№ з/п	Стаття	Об'ємні співвідношення сировини до розчинника			
		1:0,5	1:1,0	1:1,5	1:2,0
		% мас. на сировину			
Поступило					
1	Сировина	100,00	100,00	100,00	100,00
2	Розчинник	66,05	126,68	193,53	258,00
Всього		166,05	226,68	293,53	358,00
Одержано					
1	Рафінат	85,82	59,50	38,55	29,99
2	Екстракт	14,18	40,50	61,45	70,01
3	Розчинник	66,05	126,68	193,53	258,00
Всього		166,05	226,68	293,53	358,00

Як видно з отриманих результатів, які подані в табл. 4.14, із зростанням кількості розчинника, цілком логічно, відбувається зростання виходу екстракту.

Фізико-хімічні властивості одержаних в процесі екстракційного розділення фр. п.к.-200 °С в присутності *N*-метилпіролідону рафінату та екстракту подано у табл. 4.15. Підставивши значення з табл. 4.15 в рівняння 4.1-4.4, було знайдено орієнтовний вміст вуглецю у структурах певного класу. Результати наведено у табл. 4.16.

Як видно з одержаних результатів, екстракт, який було одержано за співвідношення сировини до розчинника 1:0,5 характеризується високими значеннями густини та показника заломлення, але низьким значенням бромного числа, у порівнянні із екстрактами одержаними за співвідношення 1:1,0; 1:1,5 та 1:2,0, відповідно.

Таблиця 4.15

Фізико-хімічні властивості фракцій, одержаних в результаті екстракційного розділення фр. п.к.-200 °С в присутності *N*-метилпіролідону

Назва продукту	Об'ємні співвідношення сировини до розчинника	Густина за температури 15 °С, г/см ³ , в межах	Показник заломлення,	Бромне число, Br ₂ /100г продукту
Фр. п.к.-200 °С	–	0,8420	1,4782	67,90
Рафінат	1:0,5	0,8210	1,4693	79,48
	1:1	0,8140	1,4657	76,54
	1:1,5	0,8031	1,4627	67,73
	1:2	0,8011	1,4619	61,60
Екстракт	1:0,5	0,8869	1,4935	61,03
	1:1	0,8749	1,4894	65,42
	1:1,5	0,8648	1,4868	68,48
	1:2	0,8579	1,4832	71,18

Таблиця 4.16

Вміст певного класу вуглецю в рафінатах та екстрактах, які отримали в результаті екстракційного розділення фр. п.к.-200 °С в присутності *N*-метилпіролідону

Назва	Об'ємні співвідношення сировини до розчинника	Y ₁ , С (ароматичне)	Y ₃ , С (парафінове)	Y ₄ , С (ненасичене)
Фр. п.к.-200 °С	–	68,79	29,18	11,68
Рафінат	1:0,5	60,71	42,82	12,07
	1:1	55,29	43,81	11,58
	1:1,5	39,08	38,22	11,05
	1:2	34,45	34,11	10,62
Екстракт	1:0,5	97,74	23,39	10,93
	1:1	90,40	24,31	11,51
	1:1,5	84,84	26,82	11,94
	1:2	80,55	27,69	12,04

Це свідчить про те, що при низькому співвідношенні розчинника і сировини ненасичені вуглеводні залишаються в рафінаті. Подальше зростання кількості розчинника (до 1:1,5) приводить до зниження бромного числа рафінату, тобто ненасичені вуглеводні починають переходити в екстракт. Також при зростанні кількості розчинника до співвідношення 1:2 частина парафінових структур (або ароматичних сполук з алкановими замісниками) починає переходити у екстракт.

Найнижчим значенням показників густини, показника заломлення та бромного числа характеризується рафінат, який було одержано в процесі екстракційного розділення в присутності *N*-метилпіролідону за співвідношення сировини до розчинника 1:1,5.

В загальному основна кількість ароматичного вуглецю зосереджена в екстракті, парафінистого – рафінаті. Ненасичені вуглеводні БФ розподіляються достатньо рівномірно між обома фазами і починають дещо концентруватися у екстракті тільки при співвідношеннях 1:1,5 та 1:2,0.

4.3.2. Екстракційне розділення фр. п.к.–200 °С в присутності діетиленгліколю. В подальших дослідженнях, з ціллю зниження економічних витрат на процес екстракційного розділення фракцій одержаних в результаті процесу піролізу ВАШ, було прийнято рішення використовувати дешевший розчинник – діетиленгліколь (ДЕГ). Методика процесу екстракційного розділення в присутності ДЕГу подана вище в розділі 2.

Матеріальний баланс процесу екстракційного розділення фракції п.к.–200 °С в присутності ДЕГу подано нижче у табл. 4.17.

Як видно з одержаних результатів, ДЕГ має суттєво гіршу розчинну здатність, аніж *N*-метилпіролідон. Із зростанням кількості розчинника відбувається зростання виходу екстракту (суттєво – до співвідношення 1:15). За співвідношення сировини до розчинника 1:20 вихід екстракту зростає на 2,35 % мас. у порівнянні з екстрактом одержаним за співвідношення сировини до розчинника 1:15.

Таблиця 4.17

Матеріальний баланс процесу екстракційного розділення фракції п.к.-200 °С в присутності ДЕГу

№ з/п	Стаття	Об'ємні співвідношення сировини до розчинника			
		1:5	1:10	1:15	1:20
		% мас. на сировину			
Поступило					
1	Сировина	100,00	100,00	100,00	100,00
2	Розчинник	486,17	1007,17	1506,63	1999,47
Всього		586,17	1107,17	1606,63	2099,47
Отримано					
1	Рафінат	74,52	66,83	43,27	40,92
2	Екстракт	25,48	33,17	56,73	59,08
3	Розчинник	486,17	1007,17	1506,63	1999,47
Всього		586,17	1107,17	1606,63	2099,47

Фізико-хімічні властивості, одержаних в процесі екстракційного розділення фр. п.к.-200°С в присутності ДЕГу, рафінату та екстракту встановлено за стандартизованими методиками та подано нижче у табл. 4.18. Підставивши значення з табл. 4.18 в рівняння 4.1-4.4, було знайдено орієнтовний вміст певного класу вуглецю. Результати наведено у табл. 4.19

Таблиця 4.18

Фізико-хімічні властивості фракцій, одержаних в результаті екстракційного розділення фр. п.к.-200 °С в присутності ДЕГу

Назва	Об'ємні співвідношення сировини до розчинника	Густина за температури 15 °С, г/см ³ , в межах	Показник заломлення	Бромне число, Вг ₂ /100г продукту
Фр. п.к.-200 °С	–	0,8420	1,4782	67,90
Рафінат	1:5	0,8228	1,4701	71,74
	1:10	0,8214	1,4671	66,10
	1:15	0,8170	1,4637	60,72
	1:20	0,8136	1,4553	59,75
Екстракт	1:5	0,8799	1,4906	63,97
	1:10	0,8729	1,4889	68,07
	1:15	0,8652	1,4861	70,39
	1:20	0,8594	1,4836	74,79

Таблиця 4.19

Вміст певного класу вуглецю в рафінатах та екстрактах, які отримали в результаті екстракційного розділення фр. п.к.-200 °С в присутності ДЕГ

Назва	Об'ємні співвідношення сировини до розчинника	Y1, С (ароматичне)	Y3, С (парафінове)	Y4, С (ненасичене)
Фр. п.к.-200 °С	–	68,79	29,18	11,68
Рафінат	1:5	56,71	35,67	11,62
	1:10	55,65	33,67	10,77
	1:15	51,88	32,33	10,00
	1:20	56,51	25,08	11,85
Екстракт	1:5	92,75	22,92	11,29
	1:10	89,38	25,08	11,85
	1:15	84,96	26,49	12,06
	1:20	82,53	28,84	12,40

Варто зауважити, що ДЕГ має приблизно однакову з *N*-метилпіролідомом селективність стосовно ароматичних і ненасичених вуглеводнів.

Екстракт, який було одержано за співвідношення сировини до розчинника (ДЕГ) 1:5, характеризується високими значеннями густини і показника заломлення та низьким значенням бромного числа у порівнянні із екстрактами одержаними за співвідношення 1:10; 1:15 та 1:20, відповідно. Водночас, із зростанням об'ємного співвідношення розчинника до сировини відбувається зростання бромного числа в одержаних екстрактах. Варто зазначити, що і рафінат одержаний за даного співвідношення характеризується нижчими значеннями густини, показника заломлення та бромного числа у порівнянні із вихідною фракцією п.к.-200°С.

Як можна побачити з таблиці 4.19 кількість ароматичного вуглецю знижується у екстракті по мірі зростання кратності розчинника, ненасиченого – навпаки (тенденція аналогічна використанню *N*-метилпіролідону).

Як видно із результатів екстракційного розділення фр. п.к.-200°С в присутності розчинників *N*-метилпіролідону та ДЕГу, рафінати, що одержані за

будь-яких співвідношень сировини до розчинника характеризуються достатньо високими значеннями густини і не відповідають вимогам до товарних бензинів.

4.4. Висновки до розділу 4

Фр. п.к.-200 °С не відповідає нормативним документам до бензину, тому вміст ароматичних і ненасичених сполук необхідно знижувати.

З фр. п.к.-200 °С отримано смолу, яку можна використовувати, як модифікатор бітумів. Оптимальним складом реакційної суміші для отримання модифікатора можна вважати вміст формаліну 7,5 % мас., а каталізатора – 3 % мас. При цьому вдається отримувати бітум з адгезією до скла на рівні 83 %.

Шляхом екстракції із застосуванням N-метилпіролідон чи ДЕГу можна отримати продукт (рафінат), який характеризується нижчим вмістом ароматики та дещо нижчою кількістю ненасичених відносно вихідної бензинової фракції.

При зростанні співвідношення сировини до розчинника 1:1-1:1,5 (N-метилпіролідон) та 1:15 (ДЕГ) у екстракт починають переходити алканові або алканвмісні структури, тому саме такі співвідношення слід вважати оптимальними.

N-метилпіролідон має значно кращу розчинну здатність від ДЕГу та приблизно таку ж саму селективність. З технологічної точки зору, процес екстракційного розділення в присутності N-метилпіролідону є дещо складнішим (розчинник дуже швидко окиснюється при контакті з повітрям), але об'єм реакційної апаратури буде значно меншим. Вартість N-метилпіролідону приблизно в десять раз вища від вартості ДЕГу, але й об'ємне співвідношення сировини до розчинника за використання ДЕГу у 10 раз вище, ніж N-метилпіролідону. Тому можна стверджувати про можливість застосування обох розчинників.

Отримані рафінати, все-таки, характеризуються достатньо високими значеннями густини та бромного числа, тому можуть використовуватися лише як компоненти бензину.

РОЗДІЛ 5.

ПЕРЕРобКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

Продуктивність дослідно-промислової установки, на якій отримувалися вихідні РППВАШ, за сировиною (ВАШ) становить 12,14 тонн/добу. При цьому, залежно від типу сировини, режиму роботи установки, одержується до 5000 кг/добу РППВАШ. Тому в даному розділі розроблено технологічні аспекти переробки та застосування рідких продуктів термічної деструкції відпрацьованих автомобільних шин з врахуванням саме такої продуктивності за РППВАШ.

5.1. Матеріальні баланси переробки та застосування РППВАШ

Матеріальний баланс розділення РППВАШ на фр. п.к.-200 °С та >200 °С з використанням ректифікації поданий на у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс розділення РППВАШ

Стаття	%, мас.	Витрата, кг/добу
Поступило		
РППВАШ	100,00	5000,00
Всього	100,00	5000,00
Отримано		
Фр. п.к.-200 °С	29,03	1451,50
Фр. >200 °С.	70,97	3548,50
Всього	100,00	5000,00

Для одержання додатків до бітумів та паралельного зниження ароматичних та ненасичених сполук використовували поліконденсацію фр. п.к.-200 з формальдегідом. Матеріальний баланс поліконденсації в оптимальних умовах подано у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс поліконденсації фр. п.к.-200°C

Стаття	% мас. на сировину	Витрата, кг/добу
Поступило		
Фр. п.к.-200 °С	100,00	1451,50
Формалін (вміст формальдегіду в формаліні –37 % мас.)	7,50	108,86
Хлоридна кислота (конц.)	3,00	43,55
Всього	110,50	1603,91
Отримано		
Смола	8,59	124,68
Непрореаговані компоненти	92,72	1345,83
Втрати та вода	9,19	133,39
Всього	110,50	1603,91

Отримані непрореаговані компоненти розділяли за допомогою процесу екстракції на екстракт і рафінат з метою отримання компонентів бензину (рафінат) та концентрату ароматичних сполук (екстракт). Матеріальний баланс екстракції *N*-метилпіролідом в оптимальних умовах подано у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Матеріальний баланс екстракційного розділення непрореагованих компонентів

Стаття	% мас. на сировину	Витрата, кг/добу
Поступило		
Сировина	100,00	1345,83
Розчинник	158,79	2137,04
Всього	258,79	3482,88
Отримано		
Рафінат	47,88	644,38
Екстракт	52,12	701,45
Розчинник	158,79	2137,04
Всього	258,79	3482,88

Отриманий рафінат можна використовувати лише як компонент бензину через занадто високу густина і відповідно високий вміст ароматичних сполук.

Як другий компонент, для компаундування, вирішено використовувати конденсат газових родовищ, який характеризується низькою густиною, практично відсутністю ароматичних сполук. Для того було відділено фр. п.к.-180°C від газового конденсату (ГК), характеристики яких подано у розд. 2. Матеріальний баланс перегонки ГК подано у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Матеріальний баланс перегонки ГК

Стаття	% мас. на сировину	Витрата, кг/добу
Поступило		
Газовий конденсат	100,00	1263,29
Всього	100,00	1263,29
Отримано		
Фр. п.к.-180 °С ГК	94,73	1196,71
Фр. > 180 °С ГК	5,27	66,58
Всього	100,00	1263,29

Компаундування фр. п.к.-180 °С ГК та рафінату здійснювали, виходячи із завдання одержати бензин із задовільною густиною та максимальним використанням рафінату. Матеріальний баланс компаундування подано у таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

Матеріальний баланс компаундування

Стаття	% мас. на сировину	Витрата, кг/добу
Поступило		
Рафінат	35,00	644,38
Фр. п.к.-180 °С ГК	65,00	1196,71
Всього	100,00	1841,10
Отримано		
Бензин (фр. п.к.-200 °С)	100,00	1841,10
Всього	100,00	1841,10

Зведений матеріальний баланс переробки та застосування РППВАШ подано

у таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

Зведений матеріальний баланс переробки РППВАШ

Стаття	% мас. на сировину	Витрата, кг/добу
Поступило		
РППВАШ	100,00	5000,00
Формалін (вміст формальдегіду в формаліні –37 % мас.)	2,18	108,86
Хлоридна кислота (конц.)	0,87	43,55
Розчинник	42,74	2137,04
Газовий конденсат	25,27	1263,29
Всього	171,05	8486,16
Отримано		
Фр. >200 °С	70,97	3548,50
Бензин (фр. п.к.-200 °С)	36,82	1841,10
Фр. > 180 °С ГК	1,33	66,58
Смола	2,49	124,68
Екстракт	14,03	701,45
Розчинник	42,74	2137,04
Втрати та вода	2,67	133,39
Всього	169,72	8486,16

5.2. Застосування одержаних продуктів

Характеристики отриманого бензину подано у таблиці 5.7, а фракційний склад у табл. – 5.8.

Таблиця 5.7

Фізико-хімічні характеристики бензину

Назва показника	Фр. п.к.-200 °С	Вимоги до бензинів марки «Євро 4» [176]
Тиск насиченої пари, кПа	55	50-90
Густина за температури 15°С, кг/м ³ , в межах	755	720-775

Продовження табл. 5.7

Випробування на мідній пластинці, клас	1	1
Визначення наявності водорозчинних кислот і лугів за допомогою індикаторів	-	не нормується
Вміст сірки, мг/кг	28	не більше 50
Показник заломлення, n_d^{20}	1,4236	не нормується

Таблиця 5.8

Фракційний склад фр. п.к.- 200 °С бензину

Показник	Фр. п.к.-200 °С
Початок кипіння (п.к.)	65
10% °С	82
20% °С	90
30% °С	97
40% °С	105
50% °С	110
60% °С	120
70% °С	130
80% °С	145
90% °С	162
95% °С	171
97% °С	175
Кінець кипіння (к.к.)	175
Залишок, % об.	2
Втрати, % об.	1

З таблиць 5.7 та 5.8. видно що отриманий бензин за основними показниками відповідає нормативним документам на бензин марки «Євро 4».

Отриманий екстракт можна застосовувати, як пластифікатор або для виробництва окремих ароматичних вуглеводнів.

Фр. > 180 °С, що одержана із ГК традиційно використовується як якісний компонент дизельного пального.

Смолу процесу поліконденсації можна використовувати як дешевий адгезійний модифікатор до бітумів.

Фр. > 200 °С, як зазначалося в 3 розділі, відповідає всім вимогам нормативних документів до котельного палива, що підтверджує його напрям застосування.

5.3. Застосування екстракту

Було вивчено ефективність застосування отриманого екстракту РППВАШ, як пластифікатору гідроізоляційної мастики на основі поліуретанових полімерів. Цільовими показниками процесу модифікації є підвищення еластичності, водостійкості та адгезійних властивостей поліуретанових полімерів. Вивчали вплив вмісту екстракту на вказані цільові показники у діапазоні 5-20 % мас.

За рахунок пластифікуючої дії в діапазоні вмісту 5-10 % мас. екстракту по відношенню до поліуретанових полімерів при утворенні більш еластичної структури відбувається підвищення відносного подовження при розриві, адгезійних властивостей та зниження твердості по Шору і водопоглинання (табл. 5.8) [218]. При цьому час висихання модифікованих композицій зростає на 10-25 хв., а поверхневий шар структурованих модифікованих поліуретанових полімерів в порівнянні з вихідним стає більш однорідним та практично глянцеvim.

Таблиця 5.8

Вплив екстракту на технологічні та експлуатаційні властивості
поліуретанових полімерів

Композиція		Густина, г/см ³	Час висихання, хвилин	Водопоглинання, %	Відносне подовження при розтягненні, %	Твердість по Шору, у.о.	Адгезія до скла, %
Вихідний поліуретановий полімер		1,412	120	0,9	400	60	85
Вміст екстракту, % мас.	5,00	1,437	130	0,7	450	55	90
	10,00	1,424	145	0,5	500	45	94
	20,00	1,478	290	0,6	380	50	89

При зростанні вмісту екстракту по відношенню до поліуретанових полімерів до 20 % мас. – навпаки цільові технологічні та експлуатаційні показники знижуються, а час висихання композиції різко збільшується практично в 2,5 рази до 290 хвилин. Це свідчить про те, що раціональний вміст екстракту по відношенню до поліуретанових полімерів є 10% мас. При збільшенні вмісту екстракту понад екстракту 10% мас. він починає поводити себе не як агент пластифікації, а як розчинник, який не дає повноцінно утворити зшити еластомерну структуру поліуретановим полімерам.

Виходячи з того, що модифікація поліуретанових полімерів екстрактом при його вмісті 10 % мас. може надати змогу технологічно проводити сумісну модифікацію ефективними функціональними дисперсними наповнювачами, подальші дослідження були спрямовані на використання функціонального модифікатора екологічно чистого наповнювача – тавриту ТС-Д – при його вмісті від 3 до 9 % мас. в поліуретанових еластомерних матеріалах, як показано в [219].

З результатів табл. 5.9 видно, що за рахунок сумісної модифікації поліуретанових полімерів при використанні 10 % мас. екстракту по відношенню до поліуретанових полімерів та 6 % мас. тауриту спостерігається ще більш

ефективна пластифікація, яка супроводжується подальшим підвищенням відносного подовження при розриві, адгезійних властивостей та зниження твердості по Шору і водопоглинання [218]. При цьому час висихання сумісно модифікованих композицій знижується на 10-25 хв., а поверхневий шар структурованих модифікованих поліуретанових полімерів в порівнянні з вихідним стає більш однорідним та практично глянцеvim.

Таблиця 5.9

Вплив тауриду на технологічні та експлуатаційні властивості поліуретанових полімерів, які модифікували екстрактом

Композиція		Густина, г/см ³	Час висихання, хвилин	Водопоглинання, %	Відносне подовження при розриві, %	Твердість по Шору, у.о.	Адгезія до скла, %
Вихідний поліуретановий полімер з 10 % мас. рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин		1,424	145	0,5	500	45	94
Вміст тауриту, % мас.	3,00	1,429	135	0,4	550	55	90
	6,00	1,514	125	0,2	600	35	97
	9,00	1,536	120	0,2	480	55	90

Таким чином, можна зробити висновок про доцільність сумісної модифікації поліуретанового полімеру екстрактом та тавритом у кількості відповідно, 10 % мас. та 6 % мас.

5.4. Принципова технологічна схема установки піролізу ВАШ та переробки РППВАШ

Виходячи з отриманих результатів досліджень запропоновано напрямки

реконструкції існуючої дослідно-промислової установки, що описана у розд. 2, з метою отримання товарних продуктів, зазначених у розд. 5.2. Схема наведена на рис. 5.1. Враховуючи, що отримання формальдегідних смол, екстракція та компаундування бензинів є доволі типовими процесами, частина схеми наведена у вигляді відповідних блоків.

Процес піролізу здійснюється у ретортах Р-1-2/1. Перед початком процесу гумову крихту завантажують у реторти. Після здійснення процесу, газоподібні продукти надходять у сепараційне відділення реторт Р-2, де процес піролізу зупиняється, внаслідок часткового охолодження. Надалі газоподібні продукти надходять за допомогою компресора Кр-1 в ректифікаційну колону К-1, де відбувається розділення. Продукти піролізу, які википають до 200 °С, виходять з верху колони і надходять у холодильник Х-1, після чого потрапляє у сепаратор С-1, де відбувається розділення пірогазу та фр. п.к.-200 °С. Гази піролізу поступають у ресивер РС-1, після чого з допомогою компресора Кр-2 потрапляють у газозбірник ГЗ-1. Надалі гази піролізу застосовуються, як паливо для реторт піролізу.

Фр. п.к.-200 °С після сепаратора С-1 за допомогою насоса Н-1 надходить на блок отримання модифікатора, а частина прямує на зрошення колони К-1.

Разом з фр. п.к.-200 °С у блок отримання модифікатора надходить формалін та каталізатор процесу, де відбуваються наступні процеси: синтез модифікатора, фільтрування та відділення непрореагованих компонентів від модифікатора.

Після чого непрореаговані компоненти (НК) надходять на блок екстракційного розділення, де за допомогою розчинника розділяються на екстракт і рафінат.

Отриманий рафінат подають на блок одержання товарного бензину. Для цього використовують, до цього відділену фр. п.к.-180 °С газового конденсату, яку змішують з рафінатом. Тоді отриманий бензин виходить з установки.

Фр. > 200 °С, що виходить знизу колони К-1, за допомогою насосу Н-2 змішується з рештою рідких продуктів, що надходять з реторти Р-2, за допомогою насоса Н-3. Тоді фр. > 200 °С подається на охолодження у

холодильник Х-2, після чого – у ємність С-2. Звідти, отримана фракція виходить з установки за допомогою насоса Н-4.

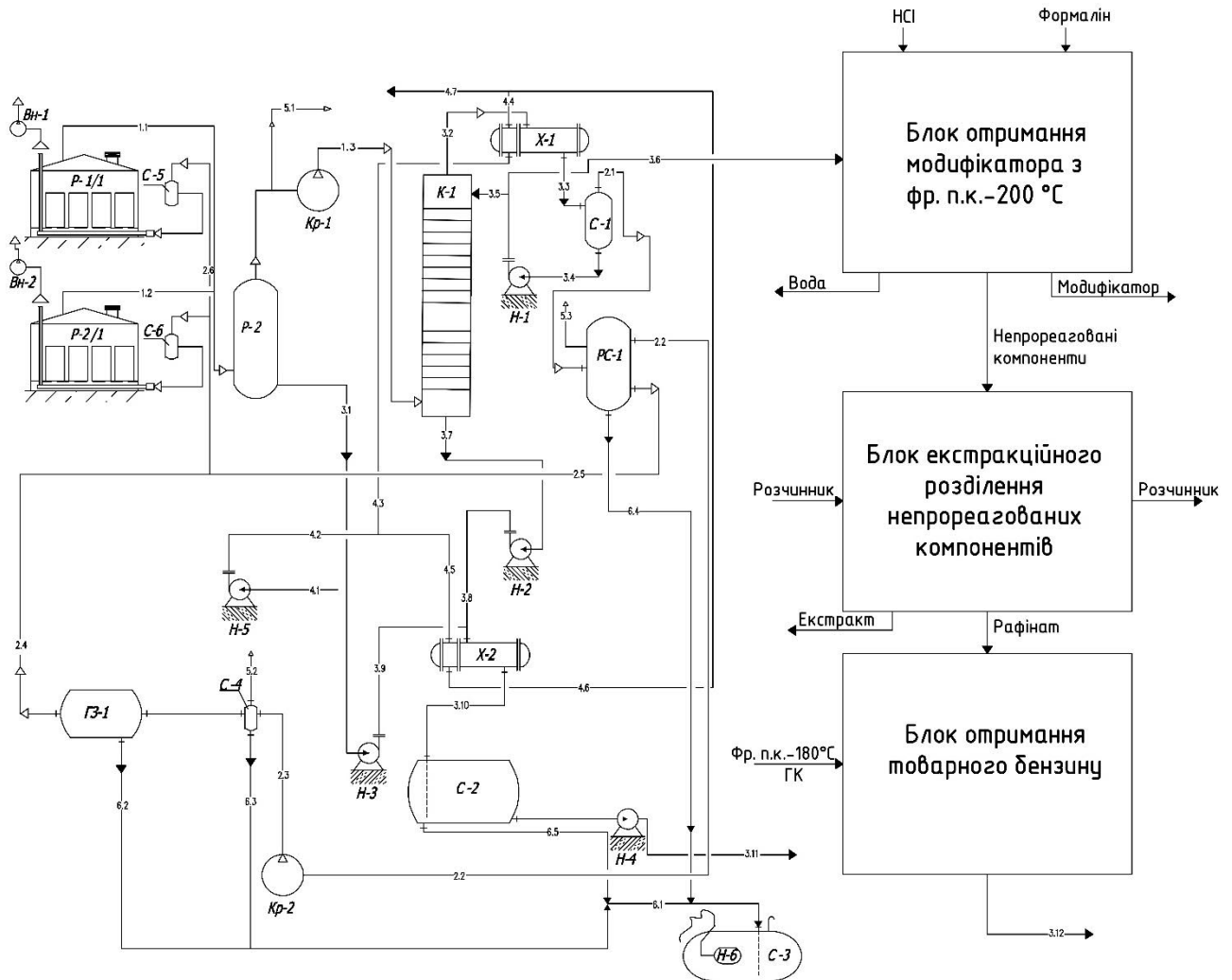


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема переробки рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин.

Р-1-2/1 – реторта (реакційна частина); Р-2 – реторта (сепараційна частина); Х-1, 2 – холодильник; С-1-6 – ємності; РС-1 – ресивер; ГЗ-1 – газозбірник; Н-1-6 – насоси; Кр-1-2 – компресори; К – ректифікаційна колона; Вн-1, 2 – вентилятори. 1.1-3 – паро-газові продукти піролізу; 2.1-6 – газ; 3.1-11 – РППВАШ та отримані продукти з них; 4.1-3 – вода; 5.1-3 – газ на факел; 6.1-5 – дренаж.

5.5. Висновки до 5 розділу

В даному розділі було розраховано матеріальні баланси отримання бензину, пластифікатора, котельного палива та модифікатора, які одержано з РППВАШ. Загалом, з РППВАШ можна отримувати вищевказані продукти у наступних кількостях, % мас. у розрахунку на РППВАШ: товарний бензин – 36,82 % мас., котельне паливо – 70,97 % мас., модифікатор – 2,49 % мас., екстракт – 14,03 % мас.

Також запропоновано застосування екстракту, як пластифікатор до гідроізоляційної мастики на основі поліуретанових полімерів.

Запропоновано модернізацію дослідно-промислової установки схему утилізації відпрацьованих шин з метою удосконалення переробки РППВАШ з отриманням бензинів, адгезійних модифікаторів та котельного палива, пластифікатор.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес (Додаток А) на кафедрі технології переробки нафти, газу та твердого палива Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»).

Результати аналізу котельного палива підтверджено актом випробування (додаток Б).

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-технічне завдання, що характеризується науковою новизною та має практичне значення, а саме: розроблено основи технології отримання товарних бензинів, паливних мазутів, адгезійної добавки до бітумів та пластифікатора з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин без використання водню та дорогих гетерогенних каталізаторів.

2. Встановлено можливість отримання котельного палива з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин шляхом виділення від нього бензинових фракцій (БФ) методом часткової конденсації паро-газоподібних продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Отримане котельне паливо відповідає вітчизняним та іноземним нормативним документам.

3. Якісні та кількісні ІЧ-спектральні та хроматографічні дослідження бензинових фракцій та їх окремих компонентів доводять, що вони складаються, в основному, з ненасичених та ароматичних сполук. На основі ІЧ-спектроскопії можна стверджувати, що відносна кількість ароматичних і ненасичених структур для фр. < 140 °С становить – 42,7 %, для фракції 140-200 °С – 39,7 %. Мас-хроматографія дозволила встановити, що, в середньому, фр. п.к.-200 °С містить близько 21 % мас. аренив, 10 % мас. – парафінів, 1,5 % мас. – нафтенів, 51 % мас. – ненасичених сполук з 82,61 % мас. ідентифікованих речовин. Такий склад БФ підтверджує необхідність їх переробки та/або очистки з метою зменшення вмісту ароматики та олефінів.

4. З'ясовано залежність впливу складу сировинної суміші на процес поліконденсації компонентів БФ і формальдегіду та показано, що оптимальними, з точки зору виходу та подальшого застосування одержуваних смол, можна вважати: вміст формаліну 7,5 % мас. на сировину, вміст каталізатору – 3% мас. на сировину. При цьому помітно зменшується вміст ненасичених компонентів у бензинах.

6. Отримані з БФ формальдегідні смоли доцільно використовувати у якості адгезійних додатків до дорожніх бітумів, оскільки їх додавання у кількості 1% мас. (в розрахунку на вихідний бітум) покращує адгезійні властивості з 54 % до 83 %.

7. Шляхом екстракції із застосуванням N-метилпіролідону чи ДЕГу можна отримати продукт (рафінат), який характеризується нижчим вмістом ароматики та

дещо нижчою кількістю ненасичених відносно вихідної бензинової фракції. При зростанні співвідношення сировини до розчинника 1:1-1:1,5 (N-метилпіролідон) та 1:15 (ДЕГ) у екстракт починають переходити алканові або алкановмісні структури, тому саме такі співвідношення слід вважати оптимальними.

8. Запропоновано модернізацію та розширення дослідно-промислової установки піролізу відпрацьованих автомобільних шин з метою отримання бензинів, адгезійних модифікаторів, котельного палива та концентрату ароматичних сполук, який доцільно застосовувати разом з тавритом для модифікації поліуретанового полімеру.

9. Ефективність розроблених процесів підтверджено актом випробування котельного палива, яке отримали з РППВАШ, та впровадженням в навчальний процес у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут».

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Hita I. Opportunities and barriers for producing high quality fuels from the pyrolysis of scrap tires / Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J.M., Castaño P. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2016. – Vol. 56. – P. 745-759. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.081>
2. Song W. Utilization of waste tire powder for gaseous fuel generation via CO₂ gasification using waste heat in converter vaporization cooling flue / Song W., Zhou J., Li Y., Li Sh., Yang J. // *Renew. Energ.* – 2021. – Vol. 173. – P. 283-296. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.090>
3. Korchak B. Integrated regeneration method for used mineral motor oils / Korchak B., Grynyshyn O., Chervinsky T., Nagursky A., Stadnik V. // *Chem. Chem. Tech.* – 2021. – Vol. 15, № 2. – P. 239-246. <https://doi:10.23939/chcht15.02.239>
4. Korchak B. Application of vacuum distillation for the used mineral oils recycling / Korchak B., Hrynyshyn O., Chervinsky T., Polyuzhin I. // *Chem. Chem. Tech.* – 2018. – Vol. 12, № 3. – P. 365-371. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.365>
5. Formela K. Sustainable development of waste tires recycling technologies – recent advances, challenges and future trends / Formela K. // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* – 2021. – Vol. 4, № 3. – P. 209-222. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.004>
6. Karagöz M. Waste to energy: Production of waste tire pyrolysis oil and comprehensive analysis of its usability in diesel engines / Karagöz M., Ağbulut Ü. Sarıdemir S. // *Fuel.* – 2020. – Vol. 275. 117844. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117844>
7. Palos R. Waste Refinery: The valorization of waste plastics and end-of-life tires in refinery units. A Review / Palos R., Gutiérrez A., Vela F.J., Olazar M., Arandes J.M., Bilbao J. // *Energ. Fuel.* – 2021. – Vol. 35. – P. 3529-3557. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03918>
8. Nakanishi Y. Effects of mixing process on spatial distribution and coexistence of sulfur and zinc in vulcanized EPDM rubber / Nakanishi Y., Mita K., Yamamoto K., et al. // *Polymer.* – 2021. – Vol. 218. – P. 123486. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123486>

9. Кількість автомобілів у ЄС зростає до 560 на 1 тис. осіб. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.fixygen.ua/news/20240125/kilkist-avtomobiliv.html>
10. Чи законною буде передача підприємству-виконавцю відпрацьованих автомобільних шин, якщо основним видом діяльності у нього є виробництво інших гумових виробів? [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ukraine-oss.com/chy-zakonnoyu-bude-peredacha-pidpryyemstvu-vykonavczyu-vidpracovanyh-avtomobilnyh-shyn-yakshho-osnovnym-vydom-diyalnosti-u-nogo-ye-vyrobnyctvo-inshyh-gumovyh-vyrobiv/>
11. Утилізація шин. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ecological.investments/shini/>
12. Valentini F. End-of-life options of tyres. A review / Valentini F., Pegoretti A. // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2022. – Vol. 5, № 4. – P. 203-213. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.08.006>
13. Circular Economy is a system to reduce – and eventually eliminate – waste and manage raw materials' scarcity through the continual use of resources. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.etrma.org/key-topics/circular-economy/>
14. Scrap tire markets. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.ustires.org/scrap-tire-markets-1>
15. Куди здати старі шини на переробку: утилізація відпрацьованих покришок [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ascania-shina.com/ua/articles/kuda-sdat-starye-shiny-na-pererabotku>
16. Tire Recycling UA [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.tirerecycling.com.ua/?lang=uk>
17. Singh R.K. Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: product yield analysis and characterization / Singh R.K., Ruj B., Jana A., et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2018. – Vol. 135. – P. 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.011>
18. Kim J.K. New technology of crumb rubber compounding for recycling of waste tires / Kim J.K., Lee S.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – Vol. 78. – P. 1573–1577. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001121\)78:8%3C1573::AID-APP150%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001121)78:8%3C1573::AID-APP150%3E3.0.CO;2-P)

19. Llompart M. Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers / Llompart M., Sanchez-Prado L., Lamas J.P., et al. // *Chemosphere.* – 2013. – Vol. 90. – P. 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.053>
20. Kardnkeyan S. Effect of process parameters on tire pyrolysis: a review / Kardnkeyan S., Sathiskumar C., Moorthy R.S. // *J. Sci. Ind. Res.* – 2012. – Vol. 71. – P. 309–315. <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/13986>
21. Simic V. Interval-parameter chance-constrained programming model for uncertainty-based decision making in tire retreading industry / Simic V., Dabic-Ostojic S. // *J. Cleaner. Prod.* – 2017. – Vol. 167. – P. 1490–1498. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.122>
22. Wang F. Progress on pyrolysis technology of waste tire and upgrade and recycle utilization of carbon black product / Wang F., Gao N., Quan C. // *J. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 70. – P. 2864–2875. <https://doi.org/10.11949/0438-1157.20190198>
23. Xu J. High-value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis / Xu J., Yu J., Xu J., Sun C., He W., Huang J., Li G. // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol. 742. – P. 140235. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140235>
24. Gaidhane J. Tyre remanufacturing: A brief review / Gaidhane J., Ullah I., & Khalatkar A. // *Materials Today: Proceedings.* – 2022. – Vol. 60. – P. 2257-2261. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.142>
25. Kumar S. A. Tyre Retreading by Hot Retreading Process / Kumar S. A. // *International Journal of Applied Science and Engineering.* – 2016. – Vol. 4 (2). – P. 61-65. <https://doi.org/10.5958/2322-0465.2016.00007.1>
26. Barišić I. Recycling waste rubber tyres in road construction / Barišić I., Zvonarić M., Grubeša I. N., & Šurdonja S. // *Archives of Civil Engineering.* – 2021. – Vol. 67 (1).
27. Tushar Q. Recycling waste vehicle tyres into crumb rubber and the transition to renewable energy sources: A comprehensive life cycle assessment / Tushar Q., Santos J., Zhang G., Bhuiyan M. A., & Giustozzi F. // *Journal of environmental management.* – 2022. – Vol. 323. – P. 116289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116289>

28. Abdelrahman M. A. Mechanism of interaction of asphalt cement with crumb rubber modifier / Abdelrahman M. A., Carpenter S. A. // *Transp. Res. Rec.: J. Trans. Res. Board.* – 1999. – Vol. 1661. – P. 106–113. <https://doi.org/10.3141/1661-15>
29. Aflaki S. Using two-way ANOVA and hypothesis test in evaluating crumb rubber modification (CRM) agitation effects on rheological properties of bitumen / Aflaki S., Memarzadeh M. // *Constr. Build. Mater.* – 2011. – Vol. 25. – P. 2094–2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.028>
30. Airey G. D. Properties of polymer modified bitumen after rubber-bitumen interaction / Airey G. D., Singleton T.M., Collop A.C. // *J. Mater. Civ. Eng.* 2002. – Vol. 4, (4). – P. 344-354. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2002\)14:4\(344\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2002)14:4(344))
31. Alboudwarej H. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques / Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W.Y., Yarranton H.W. // *Energy Fuels.* – 2002. – Vol. 16. P. 462–469. <https://doi.org/10.1021/ef010213p>
32. Nagurskyy A. Use of rubber crumb obtained from waste car tires for the production of road bitumen and roofing materials from residues of Ukrainian oil processing / Nagurskyy A., Grynysyn O., Khlibyshyn Y., & Korchak B. // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2023. – Vol. 17, № 3. – P. 674–680. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.674>
33. Ghavibazoo A. Composition analysis of crumb rubber during interaction with asphalt and effect on properties of binder / Ghavibazoo A., Abdelrahman M. // *Int. J. Pavement Eng.* – 2013. – Vol. 14, № 5. – P. 517–530. <https://doi.org/10.1080/10298436.2012.721548>
34. Giani M.I. Comparative life cycle assessment of asphalt pavements using reclaimed asphalt, warm mix technology and cold in-place recycling / Giani M.I., Dotelli G., Brandini N., Zampori L. // *Resour. Conserv. Recycl.* – 2015. – Vol. 104. – P. 224–238. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.08.006>
35. Gonzalez V. Thermomechanical properties of bitumen modified with crumb tire rubber and polymeric additives. / Gonzalez V., Martinez-Boza F.J., Navarro F.J., Gallegos C., Perez-Lepe A., Paez A. // *Fuel Proc. Technol.* – 2010. – Vol. 91. – P. 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.00>

36. Green E.L. The chemical and physical properties of asphalt rubber mixtures. Part i. Basic material behavior / Green E.L., Tolonen W. J. // (№. ADOT-RS-14 (162)-1). 1977
37. Griffin R.L. Influence of Composition of paving asphalt on viscosity, viscosity-temperature susceptibility, and durability / Griffin R.L., Simpson W.C., Miles T.K. // J. Chem. Eng. Data. – 1954. – Vol. 4, № 4. – P. 349–354. <https://doi.org/10.1021/je60004a019>
38. Nanjegowda V. H. Recyclability of rubber in asphalt roadway systems: A review of applied research and advancement in technology / Nanjegowda V. H., Biligiri K. P. // Resources, Conservation and Recycling. – 2020. – Vol. 155. – 104655. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104655>
39. Nagurskyy A. Bitumen compositions for cold applied roofing products / Nagurskyy A., Khlibyshyn Y., Grynysyn O. // Chem. Chem. Tech. – 2017. – Vol. 11, №2. – P. 226-229. <https://doi.org/10.23939/chcht11.02.226>
40. Nagurskyy A. Rubber Crumb Modified Bitumen Produced from Crude Oil Residuals of Ukrainian Deposits / Nagurskyy A., Khlibyshyn Y., Grynysyn O., Kochubei V. // Chem. Chem. Tech. – 2020. – Vol. 14, №4. – P. 420-425. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.420>
41. Takallou H.B. Advances in technology of asphalt paving materials containing used tyre rubber / Takallou H.B., Sinton A. // Transp. Res. Rec.: J. Trans. Res. Board. – 1991. – Vol. 1339. – P. 23–29.
42. Ferdous W. Recycling of landfill wastes (tyres, plastics and glass) in construction–A review on global waste generation, performance, application and future opportunities / Ferdous W., Manalo A., Siddique R., Mendis P., Zhuge Y., Wong H. S., ... & Schubel P. // Resources, Conservation and Recycling. – 2021. – Vol. 173. – 105745. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105745>
43. Abbas-Abadi M. S. Towards full recyclability of end-of-life tires: Challenges and opportunities / Abbas-Abadi M. S., Kusenberg M., Shirazi H. M., Goshayeshi B., Van Geem K. M. // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 374. – 134036. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134036>

44. Santasnachok M. Exergetic and environmental assessments of hydrogen production via waste tire gasification with co-feeding of CO₂ recycled / Santasnachok M., & Nakyai T. // Energy Reports. – 2022. – Vol. 8. – P. 859-867.
<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.08.144>
45. Li W. Simulation of waste tire gasification in bubbling fluidized bed by Aspen: Contribution ratio analysis / Li W., Wang C., & Song Y. // Renewable Energy. – 2024. – Vol. 222. – 119995. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.119995>
46. Zhang X. Behavior of sulfur during pyrolysis of waste tires: A critical review / Zhang X., Tang J., Chen J. // J. Energy Inst. – 2022. – Vol. 102. – P. 302-314.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.04.006>
47. Arabiourrutia M. Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – a review / Arabiourrutia M., Lopez G., Artetxe M., Alvarez J., Bilbao J., Olazar M. // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2020. – Vol. 129. – 109932.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109932>
48. Williams P.T. Pyrolysis of waste tyres: a review / Williams P.T. // Waste. Manag. – 2013. – Vol. 33. – P. 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
49. Li W. Derived oil production by catalytic pyrolysis of scrap tires / Li W., Huang C.F., Li D.P., et al. // Chin. J. Catal. – 2016. – Vol. 37. – P. 526–532.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60998-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60998-6)
50. Luo S.Y. The production of fuel oil and combustible gas by catalytic pyrolysis of waste tire using waste heat of blast-furnace slag / Luo S.Y., Feng Y. // Energy. Convers. Manage. – 2017. – Vol. 136. – P. 27–35.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.076>
51. Lewandowski W.M. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type-a review / Lewandowski W.M., Januszewicz K., Kosakowski W. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2019. – Vol. 140. – P. 25–53.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.018>
52. Quek A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals-A review / Quek A., Balasubramanian R. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2013. – Vol. 101. – P. 1–16.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>

53. Sathiskumar C. Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products: a review / Sathiskumar C., Karthikeyan S. // *Sustain. Mater. Technol.* – 2019. – Vol. 22. – e00125. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125>
54. Islam M.R. Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties / Islam M.R., Haniu H., Beg M.R.A. // *Fuel.* – 2008. – Vol. 87. – P. 3112–3122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.036>
55. Zhang C. Coal pyrolysis for high-quality tar and gas in 100 kg fixed bed enhanced with internals / Zhang C, Wu R.C., Hu E.F., et al. // *Energy Fuels.* – 2014. – Vol. 28. – P. 7294–7302. <https://doi.org/10.1021/ef501923f>
56. di Luca C. Highly dispersed Fe³⁺-Al₂O₃ for the Fentonlike oxidation of phenol in a continuous up-flow fixed bed reactor. Enhancing catalyst stability through operating conditions / di Luca C., Massa P., Grau J.M., et al. // *Appl. Catal. B.* – 2018. – Vol. 237. – P. 1110–1123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.032>
57. Yang Y. Synthesis of carbon nanotube on stainless steel microfibrrous composite- Comparison of direct and indirect growth and its application in fixed bed m-cresol adsorption / Yang Y., Zhang H.P., Yan Y. // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2018. – Vol. 139. – P. 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.027>
58. Lima D.M.F. The influence of the degree of back-mixing on hydrogen production in an anaerobic fixed-bed reactor / Lima D.M.F., Zaiat M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – Vol. 37. – P. 9630–9635. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.097>
59. Leung D.Y.C. Fluidized-bed gasification of waste tire powders / Leung D.Y.C., Wang C.L. // *Fuel Process. Technol.* – 2003. – Vol. 84. – P. 175–196. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00054-7)
60. Xiao G. Low-temperature gasification of waste tire in a fluidized bed / Xiao G., Ni M.J., Chi Y., et al. // *Energy Convers. Manage.* – 2008. – Vol. 49. – P. 2078–2082. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.02.016>
61. Jung S.H. Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) containing flame retardants using a fluidized bed reactor: the effects of Cabased additives on

- halogen removal / Jung S.H., Kim S.J., Kim J.S. // Fuel Process. Technol. – 2012. – Vol. 96. – P. 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.039>
62. Milne B.J. Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using an internally circulating fluidized bed reactor / Milne B.J., Behie L.A., Berruti F. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 1999. – Vol. 51. – P. 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00014-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00014-5)
63. Kaminsky W. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed / Kaminsky W., Predel M., Sadiki A. // Polym. Degrad. Stab. – 2004. – Vol. 85. – P. 1045–1050. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
64. Antoniou N. Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery / Antoniou N., Zabaniotou A. // Renew. Sustain. Energy. Rev. – 2013. – Vol. 20. – P. 539–558. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.005>
65. Zang G.Y. Modeling and economic analysis of waste tire gasification in fluidized and fixed bed gasifiers / Zang G.Y., Jia J.X., Shi Y.Y., et al. // Waste Manage. – 2019. – Vol. 89. – P. 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.070>
66. Lopez G. Vacuum pyrolysis of waste tires by continuously feeding into a conical spouted bed reactor / Lopez G., Olazar M., Aguado R., et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – Vol. 49. – P. 8990–8997. <https://doi.org/10.1021/ie1000604>
67. Erkiaga A. Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor / Erkiaga A., Lopez G., Amutio M., et al. // Fuel. – 2013. – Vol. 109. – P. 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.022>
68. Alvarez J. Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor / Alvarez J., Amutio M., Lopez G., et al. // Chem. Eng. J. – 2015. – Vol. 273. – P. 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.047>
69. Lopez G. Waste truck-tyre processing by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor / Lopez G., Alvarez J., Amutio M., et al. // Energy Convers. Manage. – 2017. – Vol. 142. – P. 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.051>
70. Yazdani E. Study of waste tire pyrolysis in a rotary kiln reactor in a wide range of pyrolysis temperature / Yazdani E., Hashemabadi S.H., Taghizadeh A. // Waste

Manage. – 2019. – Vol. 85. – P. 195–201.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.020>

71. Aylon E. Waste tire pyrolysis: comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor / Aylon E., Fernandez-Colino A., Navarro M.V., et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 47. – P. 4029–4033. <https://doi.org/10.1021/ie071573o>
72. Aylón E. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor / Aylón E., Fernández-Colino A., Murillo R., Navarro M. V., García T., & Mastral A. M. // *Waste Management.* – 2010. – Vol. 30. – P. 1220-1224.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001>
73. Martínez J. D. Demonstration of the waste tire pyrolysis process on pilot scale in a continuous auger reactor / Martínez J. D., Murillo R., García T., Veses A. // *Journal of hazardous materials.* – 2013. – Vol. 261. – P. 637-645.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.077>
74. Lam S.S. Microwave vacuum pyrolysis of waste plastic and used cooking oil for simultaneous waste reduction and sustainable energy conversion: Recovery of cleaner liquid fuel and techno-economic analysis / Lam S.S., Wan Mahari W.A., Ok Y.S., et al. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2019. – Vol. 115. – 109359.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109359>
75. Yang J. Study of tire particle mixing in a moving and stirred bed vacuum pyrolysis reactor / Yang J., Gupta M., Roy X., et al. // *Can. J. Chem. Eng.* – 2004. – Vol. 82. – P. 510–519. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450820312>
76. Qin L. Influence of biomass components, temperature and pressure on the pyrolysis behavior and biochar properties of pine nut shells / Qin L., Wu Y., Hou Z., et al. // *Bioresour. Technol.* – 2020. – Vol. 313. – 123682.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123682>
77. Huang J. Improving coal permeability using microwave heating technology-a review / Huang J., Xu G., Liang Y., et al. // *Fuel.* – 2020. – Vol. 266. – 117022.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117022>
78. Falciglia P.P. A review on the microwave heating as a sustainable technique for environmental remediation/detoxification applications / Falciglia P.P., Roccaro P.,

- Bonanno L., et al. // *Renew. Sustain. Energy. Rev.* – 2018. – Vol. 95. – P. 147–170.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.031>
79. Song Z. Characteristics of limonene formation during microwave pyrolysis of scrap tires and quantitative analysis / Song Z., Liu L., Yang Y., et al. // *Energy.* – 2018. – Vol. 142. – P. 953–961. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.101>
80. Song Z. Gaseous products evolution during microwave pyrolysis of tire powders / Song Z., Yang Y., Zhou L., et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – Vol. 42. – P. 18209–18215. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.169>
81. Bartoli M. Microwave assisted pyrolysis of crop residues from vitis vinifera / Bartoli M., Rosi L., Giovannelli A., et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2018. – Vol. 130. – P. 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.018>
82. Song Z.L. Pyrolysis of tyre powder using microwave thermogravimetric analysis: effect of microwave power / Song Z.L., Yang Y.Q., Zhou L., et al. // *Waste Manage. Res.* – 2017. – Vol. 35. – P. 181–189. <https://doi.org/10.1177/0734242X16662330>
83. Yatsun A.V. Gaseous products of microwave pyrolysis of scrap tires / Yatsun A.V., Konovalov P.N., Konovalov N.P. // *Solid Fuel Chem.* – 2008. – Vol. 42. – P. 187–191. <https://doi.org/10.3103/S0361521908030130>
84. Tang L. Study of the pyrolysis of waste tire in a capacitively coupled RF plasma reactor / Tang L., Huang H.T., Zhao D.Q. // *J. Fuel. Chem. Technol.* – 2006. – Vol. 34. – P. 373–376.
85. Murena F. Hydrogenative pyrolysis of waste tyres: kinetic analysis / Murena F., Garufi E., Gioia F. // *J. Hazard. Mater.* – 1996. – Vol. 50. – P. 143–156. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(96\)01792-X](https://doi.org/10.1016/0304-3894(96)01792-X)
86. Mastral A.M. Characterization of chars from coal-tire copyrolysis / Mastral A.M., Alvarez R., Callen M.S., et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 38. – P. 2856–2860. <https://doi.org/10.1021/ie9805032>
87. Dong R.K. Chemical and microscopic investigation of copyrolysis of crumb tire rubber with waste cooking oil at mild temperature / Dong R.K., Zhao M.Z., Xia W.W., et al. // *Waste Manage.* – 2018. – Vol. 79. – P. 516–525. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.024>

88. Grioui N. Assessment of upgrading ability and limitations of slow co-pyrolysis: case of olive mill wastewater sludge/waste tires slow co-pyrolysis / Grioui N., Halouani K., Agblevor F.A. // Waste Manage. – 2019. – Vol. 92. – P. 75–88. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.016>
89. Uzoejinwa B.B. Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: recent progress and future directions elsewhere worldwide / Uzoejinwa B.B., He X., Wang S., et al. // Energy Convers. Manage. – 2018. – Vol. 163. – P. 468–492. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.004>
90. Martinez J.D. Co-pyrolysis of biomass with waste tyres: upgrading of liquid bio-fuel / Martinez J.D., Veses A., Mastral A.M., et al. // Fuel Process. Technol. – 2014. – Vol. 119. – P. 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.015>
91. Muenpol S. Effects of Fe supported on zeolites on structures of hydrocarbon compounds and petrochemicals in waste tire-derived pyrolysis oils / Muenpol S., Jitkarnka S. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2016. – Vol. 117. – P. 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.003>
92. Osorio-Vargas P. Tuning the product distribution during the catalytic pyrolysis of waste tires: the effect of the nature of metals and the reaction temperature / Osorio-Vargas P., Menares T., Lick I.D., Casella M.L., Romero R., Jiménez R., Arteaga-Pérez L.E. // Catalysis Today. – 2021. – Vol. 372. – P. 164-174 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.035>
93. Shen B.X. Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY / Shen B.X., Wu C.F., Wang R., et al. // J. Hazard. Mater. – 2006. – Vol. 137. – P. 1065–1073. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.040>
94. Olazar M. Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products / Olazar M., Aguado R., Arabiourrutia M., et al. // Energy Fuels. – 2008. – Vol. 22. – P. 2909–2916. <https://doi.org/10.1021/ef8002153>
95. Kordoghli S. Catalysts' Influence on thermochemical decomposition of waste tires / Kordoghli S., Paraschiv M., Kuncser R., et al. // Environ. Prog. Sustain. Energy. – 2017. – Vol. 36. – P. 1560–1567. <https://doi.org/10.1002/ep.12605>

96. Elbaba I.F. Deactivation of nickel catalysts by sulfur and carbon for the pyrolysis-catalytic gasification/reforming of waste tires for hydrogen production / Elbaba I.F., Williams P.T. // *Energy Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – P. 2104–2113. <https://doi.org/10.1021/ef4023477>
97. Oyedun A. Optimisation of particle size in waste tyre pyrolysis / Oyedun A., Lam K.L., Fittkau M., et al. // *Fuel*. – 2012. – Vol. 95. – P. 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.046>
98. Ab. Taleb D. Insights into pyrolysis of waste tire in fixed bed reactor: thermal behavior / Ab. Taleb D., Abd Hamid H., Deris R.R.R., et al. // *Mater. Today-Proc.* – 2020. – Vol. 31. – P. 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.569>
99. Leung D.Y.C. Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product / Leung D.Y.C., Yin X.L., Zhao Z.L., et al. // *Fuel Process. Technol.* – 2002. – Vol. 79. – P. 141–155. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00109-1)
100. Leung D.Y.C. Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion / Leung D.Y.C., Wang C.L. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 1998. – Vol. 45. – P. 153–169. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00065-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00065-5)
101. Ma S. Effects of pressure and residence time on limonene production in waste tires pyrolysis process / Ma S., Leong H., He L., et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2020. – Vol. 151. – 104899. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104899>
102. Roy C. The role of extractives during vacuum pyrolysis of wood / Roy C., Pakdel H., Brouillard D. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – Vol. 41. – P. 337–348. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070410126>
103. Lopez G. Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions / Lopez G., Aguado R., Olazar M., et al. // *Waste Manage.* – 2009. – Vol. 29. – P. 2649–2655. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.005>
104. Al-Salem S.M. Pyro-gas analysis of fixed bed reactor end of life tyres (ELTs) pyrolysis: A comparative study / Al-Salem S.M., Karam H.J., Al-Qassimi M.M. // *J. Environ. Manage.* – 2022. – Vol. 320. – 115852. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115852>

105. Czajczyńska D. Experimental investigation of waste tyres pyrolysis gas desulfurization through absorption in alkanolamines solutions / Czajczyńska D. Krzyżyńska R. Ghazal H. Jouhara H. // *Int. J. Hydrogen. Energ.* – 2024. – Vol. 52. – P. 1006-1014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.275>
106. Abdallah R. Energy recovery from waste tires using pyrolysis: Palestine as case of study / Abdallah R., Juaidi A., Assad M., Salameh T., Manzano-Agugliaro F. // *Energies.* – 2020. – Vol. 13, №7. – 1817. <https://doi.org/10.3390/en13071817>
107. Aylón E. Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis / Aylón E., Murillo R., Fernández-Colino A., Aranda A., García T., Callén M.S., Mastral A.M. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2007. – Vol. 79, №1-2. – P. 210-214. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.009>
108. Mandal B. Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S into aqueous blends of N-methyldiethanolamine and diethanolamine / Mandal B. Bandyopadhyay S.S. // *Environ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40, №19. – P. 6076-6084. <https://doi.org/10.1021/es0606475>
109. European Council DIRECTIVE 2010/75/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). Official Journal of the European Union. L334. 2016. 10.3000/17252555.L_2010.334.eng (accessed 2010-12-17).
110. Roy C. Conversion of used tires to carbon black and oil by pyrolysis / Roy C., Chaala A., Darmstadt H., Caumia B., Pakdel H., Yang J. // *In Rubber recycling* (pp. 458-499). – CRC Press Taylor & Francis Group Florida. – 2005.
111. Miguel G.S. Pyrolysis of tire rubber: porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars / Miguel G.S., Fowler G.D., Sollars C.J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – Vol. 37, №6. – P. 2430-2435. <https://doi.org/10.1021/ie970728x>
112. Zhang X. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives / Zhang X., Wang T., Ma L., Chang J. // *Waste Management.* – 2008. – Vol. 28, №11. – P. 2301-2310. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>

113. Pakdel H. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires / Pakdel H., Pantea D.M., Roy C. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2001. – Vol. 57. – P. 91-107. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00136-4)
114. Berrueco C. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained / Berrueco C., Esperanza E., Mastral F.J., Ceamanos J., García-Bacaicoa P. // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2005. – Vol. 74. – P. 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.007>
115. Helleur R. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires / Helleur R., Popovic N., Ikura M., Stanciulescu M., Liu D. // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2001. – Vol. 58. – P. 813-824. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00207-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00207-2)
116. Senneca O. A fast heating-rate thermogravimetric study of the pyrolysis of scrap tyres / Senneca O., Salatino P., Chirone R. // Fuel. – 1999. – Vol. 78. – P. 1575-1581. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00087-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00087-3)
117. Cunliffe A.M. Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires / Cunliffe A.M., Williams P.T. // Energ. Fuel. – 1999. – Vol. 13(1). – P. 166-175. <https://doi.org/10.1021/ef9801524>
118. Murillo R. Activation of pyrolytic tire char with CO₂: kinetic study / Murillo R., Navarro M.V., López J.M., García T., Callén M.S., Aylón E., Mastral A.M. // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2004. – Vol. 71(2). – P. 945-957. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.005>
119. Murillo R. Kinetic model comparison for waste tire char reaction with CO₂ / Murillo R., Navarro M.V., López J.M., Aylón E., Callén M.S., García T., Mastral A.M. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – Vol. 43(24). – P. 7768-7773. <https://doi.org/10.1021/ie040026p>
120. Li S. Q. Pilot-scale pyrolysis of scrap tires in a continuous rotary kiln reactor / Li S.Q., Yao Q., Chi Y., Yan J.H., Cen K.F. // Industrial & engineering chemistry research. – 2004. – Vol. 43(17). – P. 5133-5145. <https://doi.org/10.1021/ie030115m>
121. Murillo R. The application of thermal processes to valorise waste tyre / Murillo R., Aylón E., Navarro M.V., Callén M.S., Aranda A., Mastral A.M. // Fuel. Process.

Technol. – 2006. – Vol. 87(2). – P. 143-147.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.005>

122. Díez C. Pyrolysis of tyres. Influence of the final temperature of the process on emissions and the calorific value of the products recovered / Díez C., Martínez O., Calvo L.F., Cara J., Morán A. // Waste management. – 2004. – Vol. 24(5). – P. 463-469. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2003.11.006>
123. Galvagno S. Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results / Galvagno S., Casu S., Casabianca T., Calabrese A., Cornacchia G. // Waste manage. – 2002. – Vol. 22(8). – P. 917-923. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00083-1)
124. Napoli A. Scrap tyre pyrolysis: are the effluents valuable products? / Napoli A., Soudais Y., Lecomte D., Castillo S. // J. Anal. Appl. Pyrol. – 1997. – Vol. 40. – P. 373-382. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00011-9)
125. Sebok E.B. Carbon blacks / Sebok E.B., Taylor R.L. // Encyclopedia of materials: science and technology. – 2001. – P. 902-906. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00173-X>
126. Roy C. The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products / Roy C., Chaala A., Darmstadt H. // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 1999. – Vol. 51(1-2). – P. 201-221. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00017-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00017-0)
127. Sahu A. K. Effect of UV exposure on bimodal HDPE floats for floating solar application / Sahu A.K., Sudhakar K. // Journal of materials research and technology. – 2019. – Vol. 8(1). – P. 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.10.002>
128. Chaala A. Acid-base method for the demineralization of pyrolytic carbon black / Chaala A., Darmstadt H., Roy C. // Fuel. Process. Technol. – 1996. – Vol. 46(1). – P. 1-15. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(95\)00044-5](https://doi.org/10.1016/0378-3820(95)00044-5)
129. Mui E.L.K. Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents / Mui E.L.K., Cheung W.H., McKay G. // J. Hazard. Mater. – 2010. – Vol. 175. – P. 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.142>
130. Tanthapanichakoon W. Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires

- / Tanthapanichakoon W., Ariyadejwanich P., Japthong P., et al. // *Water. Res.* – 2005. – Vol. 39. – P. 1347–1353. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.044>
131. Lopez G. Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures / Lopez G., Olazar M., Artetxe M., et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2009. – Vol. 85. – P. 539–543. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.002>
132. Ogasawara S. Preparation of activated carbon by thermaldecomposition of used automotive tires / Ogasawara S., Kuroda M., Wakao N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1987. – Vol. 26. – P. 2552–2556. <https://doi.org/10.1021/ie00072a030>
133. Williams P.T. Pyrolysis of waste tyres: A review / Williams P.T. // *Waste Manage.* – 2013. – Vol. 33. – P. 1714-1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
134. Martinez J.D. Waste tyre pyrolysis—A review / Martínez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral A.M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2013. – Vol. 23. – P. 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
135. Arabiourrutia M. Characterization of the liquid obtained in tyre pyrolysis in a conical spouted bed reactor / Arabiourrutia M., Lopez G., Elordi G., Olazar M., Aguado R., Bilbao J. // *Int. J. Chem. React. Eng.* – 2007. – Vol. 5(1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1570>
136. Ding K. Catalytic pyrolysis of waste tire to produce valuable aromatic hydrocarbons: an analytical Py-GC/MS study / Ding K., Zhong Z., Zhang B., Wang J., Min A., Ruan R. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2016. – Vol. 122. – P. 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.023>
137. Ahoor A.H. Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model / Ahoor A.H., Zandi-Atashbar N. // *Energ. Convers. Manage.* – 2014. – Vol. 87. – P. 653-669. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.033>
138. Jantaraksa N. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil / Jantaraksa N., Prasassarakich P., Reubroycharoen P., Hinchiranan N. // *Energ. Convers. Manage.* – 2015. – Vol. 95. – P. 424-434. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.003>
139. Laresgoiti M.F. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J.

- // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2004. – Vol. 71(2). – P. 917-934.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>
140. Rodriguez I. Pyrolysis of scrap tires / Rodriguez I., Laresgoiti M.F., Cabrero M.A., Torres A., Chomon M.J., Caballero B. // Fuel. Process. Technol. – 2001. – Vol. 72. – P. 9–22. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00174-6)
141. Benallal B. Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha / Benallal B., Roy C., Pakdel H., Chabot S., Poirie M.A. // Fuel. – 1995. – Vol. 74(11). – P. 1589–1594.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00165-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00165-2)
142. Cunliffe A.M. Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tires / Cunliffe A.M., Williams P.T. // J. Anal. Appl. Pyrol. – 1998. – Vol. 44. – P. 131–152.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00085-5)
143. Williams P.T. Pyrolysis of scrap automotive tyres: the influence of temperature and heating rate on product composition / Williams P.T., Besler S., Taylor D.T. // Fuel. – 1990. – Vol. 69. – P. 1474–1482. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90193-T](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90193-T)
144. Williams P.T. Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons / Williams P.T., Taylor D.T. // Fuel. – 1993. – Vol. 72(11). – P. 1469–1474. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90002-J](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90002-J)
145. Cypres R. Production of benzoles and active carbon from waste rubber and plastic materials by means of pyrolysis with simultaneous post-cracking / Cypres R., Bettens B. // In Pyrolysis and gasification: Elsevier Applied Science London. – UK. –1989. – pp. 209-229.
146. Kwon E. Investigation of mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) initiated from the thermal degradation of styrene butadiene rubber (SBR) in N₂ atmosphere / Kwon E., Castaldi M.J. // Environ. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 42. – P. 2175–2180. <https://doi.org/10.1021/es7026532>
147. Roy C. Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber / Roy C., Darmstadt H., Benallal B., Amen-Chen C. // Fuel process. Technol. – 1997. – Vol. 50(1). – P. 87-103. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(96\)01044-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01044-2)

148. Ucar S. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis / Ucar S., Karagoz S., Ozkan A.R., Yanik J. // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84. – P. 1884–1892. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.04.002>
149. López F.A. Distillation of granulated scrap tires in a pilot plant / López F.A., Centeno T.A., Alguacil F.J., Lobato B. // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 190(1-3). – P. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.039>
150. Williams P.T. Combustion of tyre pyrolysis oil / Williams P.T., Bottrill R.P., Cunliffe A.M. // *Process. Saf. Environ.* – 1998. – Vol. 76(4). – P. 291–301. <https://doi.org/10.1205/095758298529650>
151. Murugan S. Performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tires pyrolysis oil- diesel blends / Murugan S., Ramaswamy M.C., Nagarajan G. // *Fuel Process. Technol.* – 2008. – Vol. 89. – P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.08.005>
152. İlkılıç C. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine / İlkılıç C., Aydın H. // *Fuel Process. Technol.* – 2011. – Vol. 92. – P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
153. Doğan O. The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions / Doğan O., Celik M.B., Özdalyan B. // *Fuel*. – 2012. – Vol. 95. – P. 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.033>
154. Conesa J. A. Gas from the pyrolysis of scrap tires in a fluidized bed reactor / Conesa J. A., Font R., Marcilla A. // *Energ. Fuel*. – 1996. – Vol. 10(1). – P. 134–140. <https://doi.org/10.1021/ef950152t>
155. Zhang J. Regulation of volatile reactions through thermal/catalytic cracking during scrap tires pyrolysis for high-valued chemicals production / Zhang J., Wang X., Chen Z., ... & Xu G. // *Energy*. – 2024. – Vol. 294. – 130807. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130807>
156. Karagöz M. Investigation of performance and emission characteristics of an CI engine fuelled with diesel—Waste tire oil—Butanol blends / Karagöz M. // *Fuel*. – 2020. – Vol. 282. – 118872. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118872>

157. Umeki E.R. Physico-chemistry properties of fuel blends composed of diesel and tire pyrolysis oil / Umeki E.R., de Oliveira C.F., Torres R.B., dos Santos R.G. // *Fuel*. – 2016. – Vol. 185. – P. 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.092>
158. Suchocki T. Experimental investigation of performance and emission characteristics of a miniature gas turbine supplied by blends of kerosene and waste tyre pyrolysis oil / Suchocki T., Witanowski Ł., Lampart P., Kazimierski P., Januszewicz K., Gawron B. // *Energy*. – 2021. – Vol. 215. – 119125. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119125>
159. Yaqoob H. Potential of tire pyrolysis oil as an alternate fuel for diesel engines: A review / Yaqoob H., Heng Y., Ahmad M., Gulzar M. // *J. Energy Inst.* – 2021. – Vol. 96. – P. 205–221. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.002>
160. Arya S. Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel: A review / Arya S., Sharma A., Rawat M., Agrawal A. // *Mater. Today Proc.* – 2020. – Vol. 28. – P. 2481–2484. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.797>
161. Islam M.R. Preliminary investigation for engine performance by using tire-derived pyrolysis oil-diesel blended fuels / Islam M.R., Hiroyuki H., Beg A.R., Kazunori T. // *Journal of Power and Energy Systems*. – 2008. – Vol. 2(6). – P. 1359–1372. <https://doi.org/10.1299/jpes.2.1359>
162. Murugan S. Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines / Murugan S., Ramaswamy M.C., Nagarajan G. // *Fuel. Process. Technol.* – 2009. – Vol. 90. – P. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.017>
163. Zabaniotou A.A. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization / Zabaniotou A.A., Stavropoulos G. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2003. – Vol. 70. – P. 711–722. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00042-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00042-1)
164. Campuzano F. On the distillation of waste tire pyrolysis oil: A structural characterization of the derived fractions / Campuzano F., Gani A., Jameel A., Zhang W., Emwas A., Agudelo F., Daniel J., Sarathy S.M. // *Fuel*. – 2021. – Vol. 290. – 120041. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120041>
165. Fernández A.M. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres / Fernández A.M., Barriocanal C., Alvarez R. // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 203. – P. 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.014>

166. Williams P.T. Pyrolysis of automotive tyre waste / Williams P.T., Besler S., Taylor D.T., Bottrill R.P. // *J. I. Energy*. – 1995. – Vol. 68. – P. 11–21.
167. Williams P.T. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components / Williams P.T., Besler S. // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74(9). – P. 1277–1283. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00083-H](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00083-H)
168. González J.F. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study / González J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Rodríguez J.J. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2001. – Vol. 58. – P. 667–683. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00201-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00201-1)
169. Chaala A. Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil / Chaala A., Roy C. // *Fuel. Process. Technol.* – 1996. – Vol. 46. – P. 227–239. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(95\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(95)00065-8)
170. López G. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor / López G., Olazar M., Aguado R., Bilbao J. // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89(8). – P. 1946–1952. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.029>
171. Januszewicz K. Waste tyres pyrolysis for obtaining limonene / Januszewicz K., Kazimierski P., Kosakowski W., Lewandowski W.M. // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – P. 1359. <https://doi.org/10.3390/ma13061359>
172. Williams P.T. Temperature selective condensation of tyre pyrolysis oils to maximise the recovery of single ring aromatic compounds / Williams P.T., Brindle A.J. // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82. – P. 1023–1031. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00016-4)
173. Martín M.T. Influence of Specific Power on the Solid and Liquid Products Obtained in the Microwave-Assisted Pyrolysis of End-of-Life Tires / Martín M.T., Aguirre J.L., Baena-González J., González S., Pérez-Aparicio R., Saiz-Rodríguez L. // *Energies*. – 2022. – Vol. 15(6). – P. 2128. <https://doi.org/10.3390/en15062128>
174. Kumaravel S.T. Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines – A review / Kumaravel S.T., Murugesan A., Kumaravel A. // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* – 2016. – Vol. 60. – P. 1678–1685. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.035>

175. Pšenička M. Pyrolysis Oils from Used Tires and Plastic Waste: A Comparison of a Co-Processing with Atmospheric Gas Oil / Pšenička M., Roudová A., Vráblík A., Černý R. // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – 7745. <https://doi.org/10.3390/en15207745>
176. ДСТУ 7687:2015 Бензини автомобільні Євро. Технічні умови. – [Чинний від 01.01.2016].
177. Cullen P.J. Food Mixing: Principles and Applications Edited / Cullen P.J. // A John Wiley & Sons, Ltd., Publication. – 2009. – 320.
178. Demchuk Y. Effect of phenol-cresol-formaldehyde resin on adhesive and physico-mechanical properties of road bitumen / Demchuk Y., Sidun I., Gunka V., Pyshyev S., Solodkyu S. // *Chem. Chem. Tech.* – 2018. – Vol. 12(4). – P. 456-461. <https://doi.org/10.23939/chcht12.04.456>
179. ДСТУ ГОСТ 33-2003 Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT). – [Чинний від 01.07.2003].
180. ГОСТ 1461-75 Нафта і нафтопродукти. Метод визначення зольності. Зі Змінами № 1, 2, 3. – [Чинний від 11.02.2024].
181. ДСТУ ГОСТ 6370:2021 Нафта, нафтопродукти та додатки. Метод визначення механічних домішок (ГОСТ 6370-2018, IDT). – [Чинний від 15.12.2021].
182. ДСТУ ГОСТ 2477:2021 Нафта та нафтопродукти. Метод визначення вмісту води (ГОСТ 2477-2014, IDT). З Поправкою. – [Чинний від 15.12.2021].
183. ГОСТ 8852-74 Нафтопродукти. Метод визначення коксування на апараті типу ЛКН. – [Чинний від 10.07.2022].
184. ДСТУ ГОСТ 4333:2018 Нафтопродукти. Методи визначення температур спалаху та займання у відкритому тиглі (ГОСТ 4333-2014, IDT; ISO 2592:2000, MOD). – [Чинний від 01.10.2018].
185. ГОСТ 20287-91 Нафтопродукти. Методи визначення температур текучості та застигання. – [Чинний від 11.02.2024].
186. ДСТУ 7261:2012 Продукти хімічні технічні. Методи визначення густини рідин. – [Чинний від 01.03.2013].

187. ДСТУ ГОСТ 18995.2:2009 Продукти хімічні рідкі. Метод визначення показника переломлення (ГОСТ 18995.2-73, IDT). – [Чинний від 15.07.2022].
188. ДСТУ EN 13016-1:2012 Нафтопродукти рідкі. Тиск насиченої пари. Частина 1. Визначення тиску насиченої пари з вмістом повітря (ASVP) і розрахування еквівалентного тиску сухої пари (DVPE) (EN 13016-1:2007, IDT). – [Чинний від 01.09.2012].
189. ДСТУ EN ISO 2160:2012 Нафтопродукти. Метод визначення корозійної дії на мідну пластинку (EN ISO 2160:1998, IDT). – [Чинний від 01.09.2012].
190. ГОСТ 6307-75 Нафтопродукти. Метод визначення наявності водорозчинних кислот та лугів. Зі Зміною № 1. – [Чинний від 11.02.2024].
191. ДСТУ EN ISO 20884:2012 Нафтопродукти. Метод визначення вмісту сірки в автомобільних паливах рентгено-флуоресцентною спектрометрією з дисперсією за довжиною хвилі (EN ISO 20884:2011, IDT). – [Чинний від 01.09.2012].
192. ГОСТ 2177-99 Нафтопродукти. Методи визначення фракційного складу. – [Чинний від 01.07.2001].
193. ДСТУ EN 1427:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі (EN 1427:2015, IDT). – [Чинний від 01.06.2019].
194. ДСТУ EN 1426:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) (EN 1426:2015, IDT). – [Чинний від 01.06.2019].
195. ДСТУ 8825:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення розтяжності. – [Чинний від 01.01.2020].
196. ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом. – [Чинний від 01.08.2022].
197. ДСТУ EN ISO 868:2017 Пластмаси та ебоніт. Визначення твердості вдавнення за допомогою твердоміра (твердість за Шором) (EN ISO 868:2003, IDT; ISO 868:2003, IDT). – [Чинний від 01.01.2019].
198. ДСТУ EN ISO 1183-1:2022 Пластмаси. Методи визначення щільності непористих пластмас. Частина 1. Методи занурення, рідинного пікнометра та титрування (EN ISO 1183-1:2019, IDT; ISO 1183-1:2019, IDT). – [Чинний від 31.12.2023].

199. ДСТУ EN ISO 527-2:2018 Пластмаси. Визначення властивостей під час розтягування. Частина 2. Умови випробування для пластмас, виготовлених методом формування та екструзії (EN ISO 527-2:2012, IDT; ISO 527-2:2012, IDT). – [Чинний від 01.01.2020].
200. ДСТУ EN ISO 62:2022(EN ISO 62:2008, IDT;ISO 62:2008, IDT) Пластмаси. Визначення водопоглинання. – [Чинний].
201. Search for Species Data by Chemical Name. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>.
202. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В.В. Кафаров. – М. : Химия, 1971. – 495 С.
203. Дрейпер М. Прикладной регрессионный анализ / М. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 365 С.
204. ДСТУ 4058-2001 Паливо нафтове. Мазут. Технічні умови. – [Чинний від 01.11.2015].
205. PN-C-96024:2020-12 PETROLEUM PRODUCTS - HEATING OILS. – [Чинний від 07.12.2020].
206. ISO 8217:2017 Petroleum products. Fuels (class F). Specifications of marine fuels. – [Чинний від 03.2017].
207. Pyshyev S. Development of mathematical model and identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin / Pyshyev S., Demchuk Y., Gunka V., Sidun I., Shved M., Bilushchak H., Obshta A. // Chem. Chem. Tech. – 2019. – Vol. 2. – P. 212–217. <https://doi.org/10.23939/chcht13.02.212>.
208. Pyshyev S. Obtaining and use adhesive promoters to bitumen from the phenolic fraction of coal tar / Pyshyev S., Demchuk Y., Poliuzhyn I., Kochubei V. // Int. J. Adhes. Adhes. – 2022. – Vol. 118. – 103191. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103191>
209. Doran P.M. Bioprocess Engineering Principles, second ed. / Doran P.M. // Elsevier Ltd. – 2013. – pp. 255–332. – (Chapter 8). – Mixing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220851-5.00008-3>

210. Gunka V. The selection of raw materials for the production of road bitumen modified by phenol-cresol-formaldehyde resins / Gunka V., Demchuk Y., Pyshyev S., Anatolii S., Lypko Y. // *Petroleum & Coal*. – 2018. – Vol. 60(6).
211. Gunka V. Production of bitumen modified with low-molecular organic compounds from petroleum residues. 3. Tar modified with formaldehyde / Gunka V., Prysiazhnyi Y., Hrynychuk Y., Sidun I., Demchuk Y., Shyshchak O., ... & Bratychak M. // *Chem. Chem. Technol.* – 2021. – Vol. 15(4). – P. 608–620. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.608>.
212. СОУ 45.2-00018112-067:2011 Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна № 1. – [Чинний від 01.06.2017].
213. Цегелик Г. Г. Основи економетрії / Г. Г. Цегелик. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 134 с.
214. Pyshyev S. Development of mathematical model and identification of optimal conditions to obtain phenol-cresol-formaldehyde resin / Pyshyev S., Demchuk Y., Gunka V., Sidun I., Shved M., Bilushchak H., & Obshta A. // *Chem. Chem. Technol.* – 2019. – Vol. 13(2). – P. 212-217. <https://doi.org/10.23939/chcht13.02.212>
215. Gunka V. Kinetic model of the process of polycondensation of concentrated phenols of coal tar with formaldehyde / Gunka V., Demchuk Y., Drapak I., Korchak B., & Bratychak M. // *Chem. Chem. Technol.* – 2023. – Vol. 17(2). – P. 339-346. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.339>
216. Li Y. The extraction of aromatics using N-methylpyrrolidone: Liquid-liquid equilibrium determination and mechanism exploration / Li Y., Dong S., Wang L., Sun X., Zhao W., & Xiang S. // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 64. – P. 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.05.016>
217. Zhang W. Molecular mechanism and extraction performance evaluation of diethylene glycol-based DES for extraction desulfurization process of fuel oil / Zhang W., Dai Y., Xing J., Chen Z., Liu X., Cui P., ... & Wang Y. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 353. – 118785. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118785>

218. Підгорна Л.П. Теорія та методи дослідження і випробування пластмас, клеїв та герметиків / Підгорна Л.П., Черкашина Г.М., Лебедєв В.В. // Харків. НТУ «ХПІ». – 2015. – 276 с.
219. Cherkashina A. Development of a bitumen-polymer composition, resistant to atmospheric influences, based on petroleum bitumen and their properties study / Cherkashina A., Lavrova I., Lebedev V. // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1038. – P. 352–358. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1038.352>



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

Андрій МАРЧЕНКО

07.03. 2024 р.

впровадження результатів дисертаційної роботи Липка Юрія Васильовича «Розробка методів застосування рідких продуктів термічної деструкції відпрацьованих автомобільних шин», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертаційну роботу Липка Юрія Васильовича на здобуття наукового ступеня доктора філософії присвячено розробці ефективних та раціональних методів застосування рідких продуктів термічної деструкції відпрацьованих автомобільних шин.

Ряд теоретичних і практичних результатів дисертаційної роботи Липка Ю.В., а саме:

– технологія отримання котельного палива з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин;

– дослідження якісного та кількісного складу бензинових фракцій, які відділили від рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин;

– технологія отримання адгезійного модифікатора для бітумів з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин;

– технологія отримання компоненту бензину з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин

використовуються в учбовому процесі кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» і включено в учбову практику студентів.

Директор ННІХТІ

Ігор РИЩЕНКО

Завідувач кафедри ТПНГ та ТП

Денис МІРОШНИЧЕНКО



АКТ

випробування фр. > 200°C, одержаної з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин

ТОВ «ВЕСТ ГРІН ЕНЕРДЖІ» на добровільних засадах здійснив одержання та випробування фр. > 200°C на відповідність результатам дослідження, які були отримані і надана аспірантом кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» Липко Юрієм Васильовичем в рамках виконання його дисертаційної роботи.

Фр. > 200°C була отримана на дослідно-промисловій установці внаслідок двоступеневої конденсації з рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин (РППВАШ). Матеріальний баланс наведено у таблиці 1; фізико-хімічні характеристики отриманого продукту подано у таблиці 2.

Таблиця 1

Матеріальний баланс конденсації РППВАШ

Стаття	%, мас.
Поступило:	
Пари РППВАШ	100,00
Всього	100,00
Отримано:	
фр. п.к.-200 °C	32,58
фр. 200 °C -к.к.	67,42
Всього	100,00

Таблиця 2

Основні фізико-хімічні показники фр. > 200°C

Показник	Фр. > 200°C	Значення показника для марок мазуту за ДСТУ 4058-2001	
		40	100
В'язкість умовна за температури 80 °C, умовні градуси	4.7	≤8.0	≤16.0
Зольність, % мас.	0.01	≤0.12	≤0.14
Масова частка механічних домішок, % мас.	0.23	≤0.50	≤1.0
Масова частка води, %	0.0	≤1.0	≤1.0
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	123	≥90	≥110
Температура застигання, °C	-10	≤10	≤25

На основі даних табл.2 можна стверджувати, що отримана фр. 200-к.к. повністю відповідає вимогам ДСТУ 4058-2001 до паливних мазутів марок 40 та 100.