

УДК 66.048.1-982

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКИ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТИ**

Горина В.З., аспирант гр. ТТа-221, II курс  
Научный руководитель: Богомолов А.Р., д.т.н., доцент  
Кузбасский государственный технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева  
г. Кемерово

Утилизация резинотехнических отходов сегодня является одним из важнейших вопросов, требующих решения, поскольку ежегодный прирост отработанных шин в России составляет около 1 млн. тонн в год [1]. Переработку резинотехнических изделий осуществляют методом пиролиза, в результате которого газообразные, жидкие и твердые продукты в виде карбонизата (углеродного твердого остатка с минеральной частью), которые могут быть использованы как в виде топлива, так и в качестве сырья для химической промышленности или углеродных сорбентов. Жидкие продукты (пиролизная жидкость) состоят из большого разнообразия углеводородных компонентов (предельные, непредельные, ароматические), поэтому существует необходимость разделять ее на отдельные фракции. Ранее проведенная дистилляция пиролизной жидкости при атмосферном давлении показала, что в составе полученных фракций присутствуют компоненты, востребованные и применяемые в различных отраслях промышленности, например, лимонен, имеющий температуру кипения  $176^{\circ}\text{C}$ , который может быть извлечен путем ректификации или экстракции той фракции, которая обогащена лимоненом. Он широко применяется в промышленности, и его производство растет устойчивыми темпами, используется в качестве промышленного растворителя, в производстве терпеновых смол, для составления парфюмерных композиций [2-4].

Целью исследования является разделение пиролизной жидкости на фракции в зависимости от температуры кипения при различных значениях вакуума для дальнейшего анализа на предмет возможности практического применения в энергетике и/или химической промышленности.

В данной работе в качестве сырья использовалась жидкость, полученная в процессе пиролиза резиновой крошки крупногабаритных шин при температуре  $500^{\circ}\text{C}$ . Пиролизная жидкость представляет собой смесь углеводородов с интервалом температур кипения от  $70$  до  $400^{\circ}\text{C}$  [5], и, по большей части, состоит из фракций с температурой кипения ниже  $300^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении [6].

Разделение пиролизной жидкости производили дистилляционной перегонкой на фракции с использованием экспериментальной лабораторной уста-

новки, представленной на рис.1. Известно, что в ходе перегонки при атмосферном давлении может быть образована пена и потери от исходной жидкости могут составлять более 90% [7]. Поэтому процесс дистилляции проводили под вакуумом, а регулирование величины вакуума осуществляли с помощью дросселя 6 вакуум- насоса 5.

Принцип действия основан на нагреве пиролизной жидкости с помощью колбонагревателя 1 до температуры кипения компонентов, которую регистрировали с помощью измерителя регулятора ТРМ1 2. Пары каждой узкой фракции пиролизной жидкости, проходя через холодильник 3 и конденсируясь, поступали в сборник жидкой фракции 4. После завершения отбора жидких компонентов одной из фракций, начинали продолжать нагрев пиролизной жидкости для выделения следующей фракции с соответствующими температурами кипения.



Рисунок 1 – Установка для дистилляции пиролизной жидкости  
1– теплоизолированная колба с колбонагревателем, 2 – измеритель регулятор ТРМ1, 3 – холодильник, 4 – сборник жидкой фракции, 5 – вакуумный насос, 6 – регулятор вакуума (дроссель)

Таким образом, эксперимент закончили, получив 6 фракций и остаток. Оставшаяся часть представляет собой вязкую жидкость темно– коричневого цвета. В табл. 1 приведены данные о количестве полученных жидких фракций, г, массовых долях фракций, % и параметрах, при которых осуществляли перегонку.

Таблица 1 – Полученные результаты

| №           | Показатель,<br>Масса, г/доля, % | Температура<br>(диапазон),<br>°С | Вакуум,<br>кПа | Примечание,<br>цвет дистиллята |
|-------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------|--------------------------------|
| 1           | 2,03 г / 0,953%                 | 80–144                           | 23,52          | Светло –<br>желтый             |
| 2           | 27,06 г / 12,704%               | 144–194                          | 33,32          | Желтый                         |
| 3           | 32,45 г / 15,235%               | 198–244                          | 35,28          | Коричневый                     |
| 4           | 19,24 г / 9,033%                | 244–274                          | 43,12          | Темно –<br>зеленый             |
| 5           | 6,33 г / 2,972%                 | 274–278                          | 49,98          | Темно –<br>зеленый             |
| 6           | 3,2 г / 1,502%                  | 274–278                          | 57,85          | Темно –<br>зеленый             |
| 7<br>(Ост.) | 122,69 г / 57,601%              | > 278                            | > 58           | Черно–<br>коричневый           |

Отмечено, что цвета фракций имеют значительные отличия. Известны сравнительные результаты фракций нефти и пиролизной жидкости, где показано, что фракции пиролизной жидкости значительно темнее ввиду большого содержания непредельных углеводородов. Установлено, что пиролизная жидкость представляет собой сложную смесь ароматических углеводородов, алканов, алкенов и гетероциклических кислород-, серо- и азотсодержащих органических соединений. Анализ ИК-спектров сырой нефти позволил установить, что она содержит алканы, ароматические соединения [8].

По рис. 2 видно, что полученный дистиллят (А) имел светло – зеленый цвет, однако в течение трех суток произошло изменение цвета (Б). Вероятно, это связано с тем, что компоненты содержат в своем составе значительное количество непредельных углеводородов (олефинов), склонных к окислению. При взаимодействии с кислородом воздуха и, особенно на свету (в результате протекания фотохимических реакций), фракция темнеет [9].

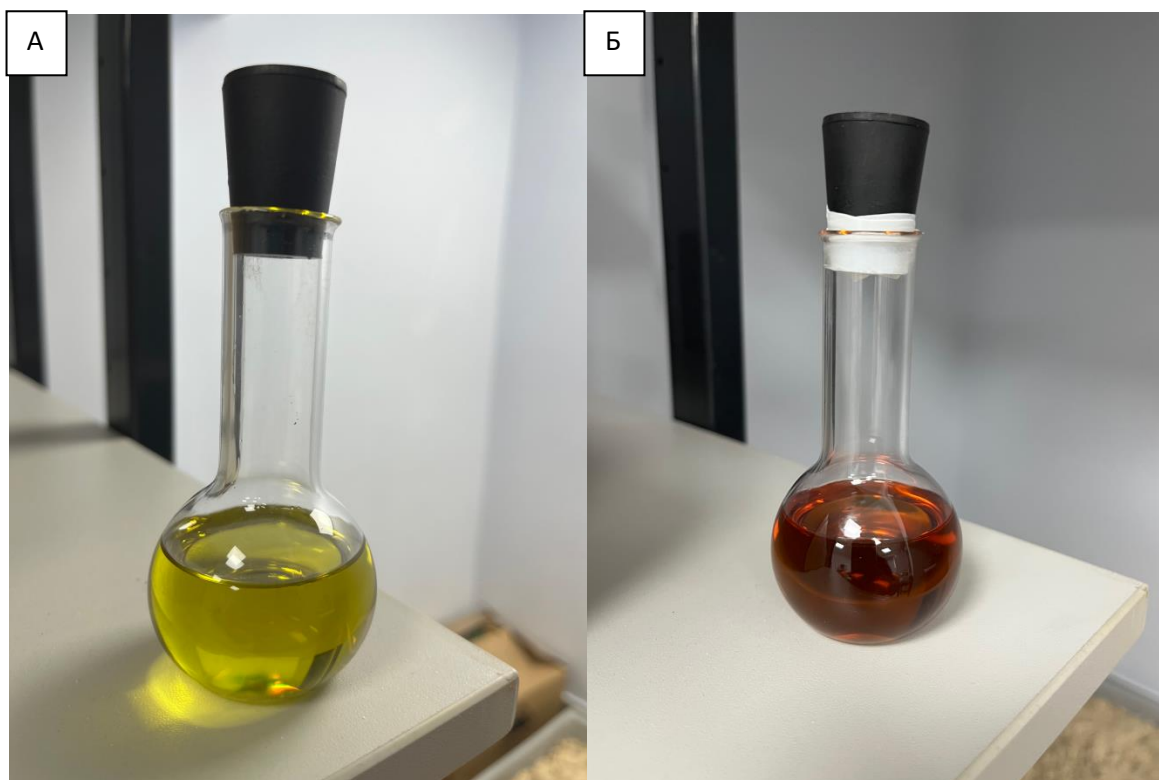


Рисунок 2 – Фракция № 3, полученная при температурах кипения 194-244°C, непосредственно после перегонки (А) и через 3 суток (Б)

По полученным данным построен график зависимости температуры кипения пиролизной жидкости от величины вакуума на рис. 3.

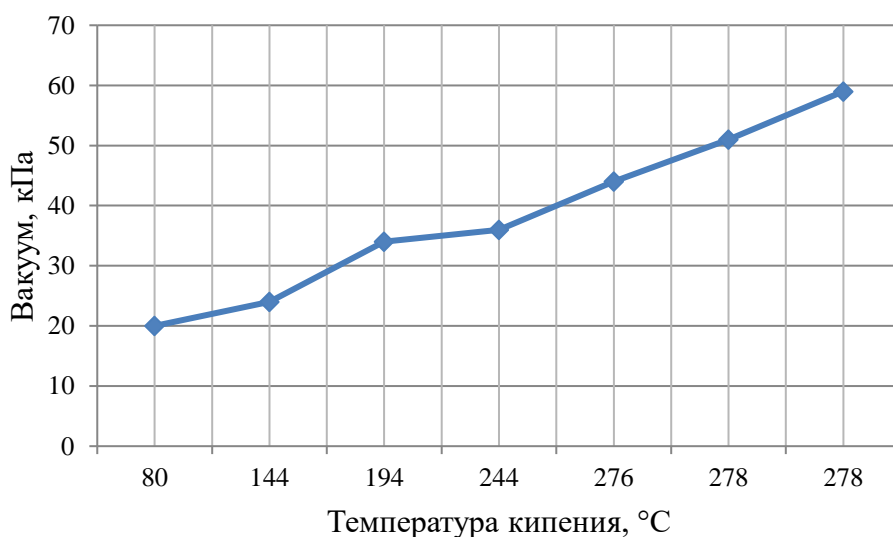


Рисунок 3 – Зависимость температуры кипения фракций от величины вакуума

Известно ориентировочное правило, которое говорит о том, что уменьшение внешнего давления вдвое понижает температуру кипения примерно на 15°C [10], поэтому использование вакуумной перегонки позволяет получить температуры кипения существенно ниже по сравнению с дистилляцией при атмосферном давлении. На рис. 4 показаны температуры кипения при пере-

счете их на нормальные условия. Пересчет осуществляли по номограмме, представленной в [11].

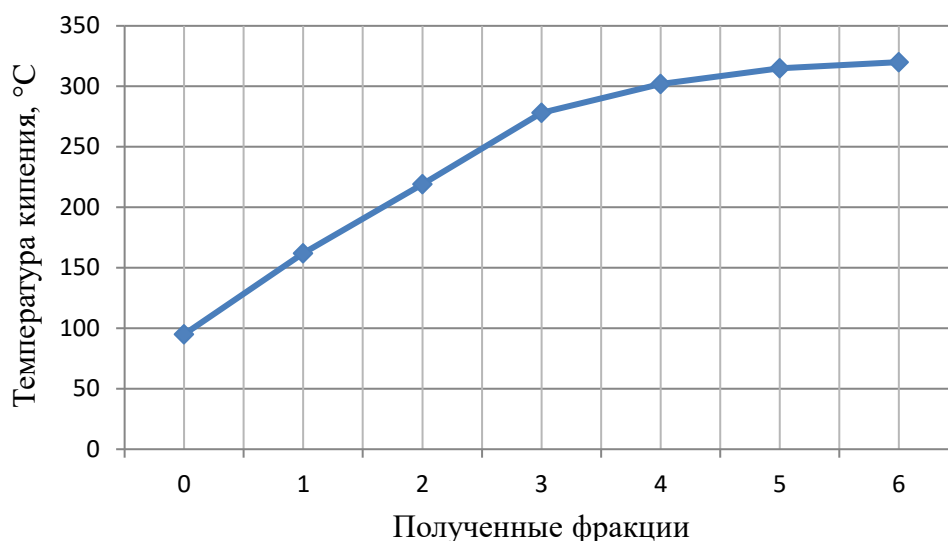


Рисунок 4 – Температуры кипения фракций при пересчете на нормальные условия

#### Заключение

1. Получено 6-ть фракций при вакуумной перегонке с диапазоном значений температур кипения каждой из них и кубовый остаток 7.
2. Построен график зависимости температур кипения фракций от величины вакуума.
3. Показано, что при вакууме температуры кипения фракций ниже температур дистилляции соответствующих фракций при нормальных условиях.
4. Запланирован хроматографический анализ фракций и остатка по составу компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2024-082/2 от 15.02.2024 г. (FZES-2024-0001).

#### Список литературы

1. Сайт: Quto.ru / Экологи раскрыли количество старых шин, попадающих на переработку в России. – 2022. – URL: <https://quto.ru/journal/news/tyres-recycling-russia-29-08-2022.htm>
2. Production of *dl*-limonene by vacuum pyrolysis of used tires / Hooshang Pakdel, Dana Magdalena Pantea, Christian Roy // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2001. – P.91-107. - [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00136-4).
3. A review of dipentene (DL-limonene) production from waste tire pyrolysis / B. Danon, P. van der Gryp, C.E. Schwarz, J.F. Görgens //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. – P.1-13. - <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>

4. Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor / Arabiourrutia, M.; Lopez, G.; Elordi, G.; Olazar, M.; Aguado, R.; Bilbao, J. // Chemical Engineering Science. – 2007. – P.5271–5275. – doi:10.1016/j.ces.2006.12.026.
5. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings / N. Nkosi, E. Muzenda // The World Congress on Engineering. – 2014. – Vol 2. – P. 979–985.
6. Исследования фракционного состава жидких продуктов пиролиза твердых органических отходов в жидком свинце / М. М. Кошелев а, В. В. Ульянов, С. Е. Харчук // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т.55, №4. – С. 489-495. – DOI: 10.31857/S004035712103009X
7. Исследование возможности выделения дипентена из жидкости, полученной посредством пиролиза автопокрышек в расплаве свинца / А.Н. Николаев, С.Н. Скоморохова, Е.М. Трифанова, Л.Л. Фролова, А.В. Кучин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2019. – С.85-93. – DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5931
8. Состав тяжелой парафинистой нефти Речицкого месторождения и пиролизного масла, полученного из резинотехнических отходов / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев, А. А. Картузова // 2021. – URL: <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-178-185>.
9. Научно-производственное объединение «ХимТЭК». – URL: <https://www.chimtec.ru/info/articles/okislenie-topliv>.
10. Практикум по органическому синтезу / Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам // Учебное пособие. Под ред. К.А. Оглоблина. – изд-во Ленингр. Ун-та. – 1976. – 376 с.
11. Берлин, А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. Изд.3, испр. и доп. М., «Химия». – 1973. – 234 с.