

М.М. Герцюк¹, Т. Ковальчук², К. Капрал², Г.В. Лисиченко¹

¹ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Київ

² LECO Instrumente Plzeň spol. s.r.o. Prague, Czech

ВИКОРИСТАННЯ ДВОМІРНОЇ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ З МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИМ ДЕТЕКТУВАННЯМ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН



Метод двомірної газової хроматографії в поєднанні з мас-спектрометричним детектуванням використано для визначення складу піролізної рідини — суміші продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. Ідентифіковано близько 6500 органічних сполук: насичених, ненасичених, ароматичних вуглеводнів, похідних тіофену, циклічних аміносполук. За вмістом сполук піролізна рідина близька до дизельного палива і може використовуватись як альтернативне паливо.

Ключові слова: двомірна газова хроматографія, мас-спектрометрія, піроліз, автошини.

Проблема утилізації відходів є однією з актуальних проблем сучасності. Нові технології дозволяють використовувати відходи як сировину для промисловості. Це сприяє збереженню чистоти та безпеки навколишнього середовища. Серед технологій переробки відходів з органічних матеріалів помітне місце займають технології термічного розкладу (піролізу). До таких відходів також відносяться використані та непридатні автомобільні шини. Завдяки інтенсивному розвитку автомобільного транспорту кількість шин, що вимагають утилізації, невпинно зростає. Старі шини відзначаються високою стійкістю до розкладу в умовах навколишнього середовища і можуть зберігатися невизначено довгий час, забруднюючи довкілля. Тому розробка технологій переробки відпрацьованих автомобільних шин є актуальним питанням. Одним із ефективних способів утилізації автомобільних шин є їх піроліз.

Принципова схема установки для піролізу, наведена на рис. 1, включає реактор, в якому проводиться термічний розклад, систему підігріву реактора, трубопровід для відхідних газів і ємність для їх накопичення.

При нагріванні реактора до 400–600 °С подрібнені автошини зазнають піролітичного розкладу. При цьому виділяється значна кількість газоподібних речовин, утворюється рідка фракція — піролітична рідина, а також твердий залишок (пірокабон), який являє собою вуглець з адсорбованими на ньому органічними речовинами. Гази, що утворюються в процесі піролізу, використовуються як паливо, частина з них — для підігріву реактора. Піролітична рідина також застосовується як альтернативне паливо, однак для остаточного вирішення питання про можливі сфери її використання та безпечність необхідно визначити її склад.

Це завдання досить нелегке, оскільки піролітична рідина являє собою складну суміш продуктів термічного розкладу і щоб їх ідентифікувати, необхідно розділити ці сполуки.

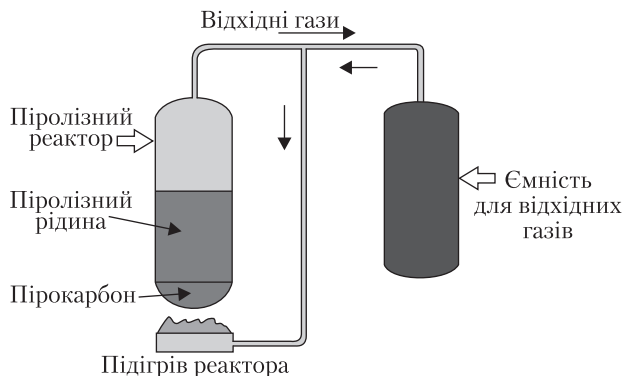


Рис. 1. Принципова схема установки для піролізу автошин

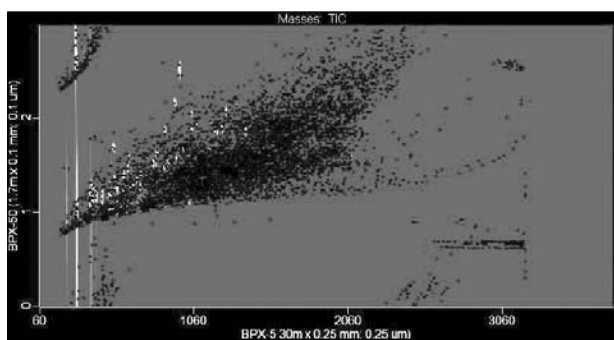


Рис. 2. GX x GX хроматограма піролізної суміші

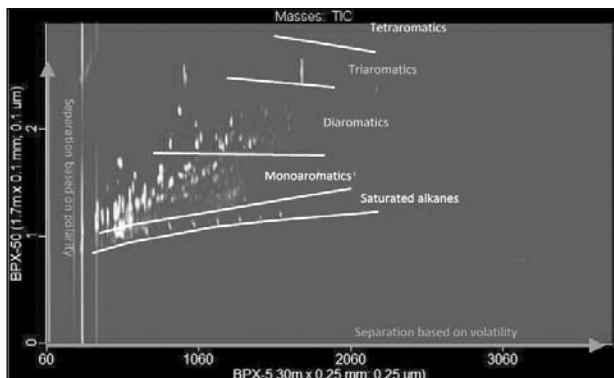


Рис. 3. GX x GX хроматограма піролізної суміші. Розміщення сполук

Адекватним і чи не єдиним методом, який має необхідну для цього роздільну здатність, є двомірною газовою хроматографією. Суть методу полягає в тому, що субстанція, яка аналізується, розділяється на капілярній довгій неполярній колонці, а потім надходить у коротку полярну

капілярну колонку, де сполуки, які не розділилися на першій колонці, остаточно розділяються. Ідентифікація окремих сполук проводиться за допомогою мас-спектрометричного детектора.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У дослідженнях використовувалася система для двомірної газової хроматографії Pegasus 4D, виробництва фірми LECO, яка включала газовий хроматограф Agilent 6890 GC з неполярною капілярною колонкою BPX-5 (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), полярною колонкою BPX-50 (1,7 м × 0,1 мм × 0,1 мкм), кріоскопічним модулятором та час-пролітний мас-спектрометр. Температура інжектора хроматографа — 340 °С, розділення потоку — 1 : 200. Програма зміни температури термостата колонок включала нагрівання до 70 °С (1 хв) з подальшим підняттям температури зі швидкістю 5 °С/хв до 330 °С (10 хв); газ-носії — гелій. Мас-спектроскопічні визначення проводили методом електронно-ударної іонізації з енергією іонізації 70 еВ. Для обробки даних досліджень використовували програмне забезпечення ChromaTOF з використанням алгоритму деконволюції [1].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

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

Леткі речовини з малою молекулярною вагою виходять раніше і розміщуються в лівому нижньому куту хроматограми. Із зростанням молекулярної ваги та полярності органічні сполуки зміщуються в правий верхній кут хроматограми. Згідно з цим в нижній частині хроматограми розміщуються насичені і ненасичені вуглеводні. Достатньо широко представлені дієнові вуглеводні, що зумовлено структурою ка-

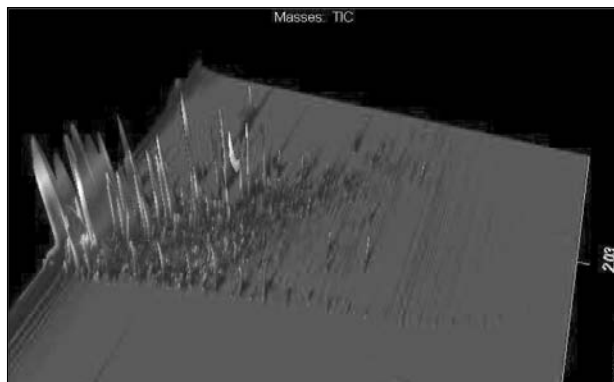


Рис. 4. ГХ x ГХ хроматограма піролізної суміші в тримірному просторі

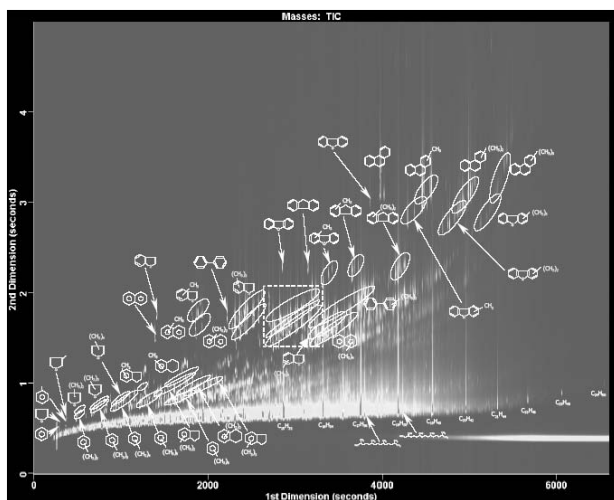


Рис. 5. ГХ x ГХ дизельного палива [2]

учуків, які зазнали розкладу. Над цією зоною знаходиться ділянка моноароматичних сполук (бензол і тіофен та їх похідні), вище — діароматичні речовини (похідні нафталіну, бензофурану, бензотіофену, бензотіазолу, індолу, хіноліну). У верхній частині хроматограми лежать зони три- (похідні антрацену, фенантрону, флуорену, дібензофурану, дібензотіафену) і тетраароматичних сполук (похідні пірену, бензантрацену).

Як видно з рис. 4, де представлена ця хроматографа в тримірному просторі, інтенсивність піків у нижній правій частині значно більша, ніж у правій верхній частині. Це означає, що

переважну частину піролізної суміші складають низькомолекулярні леткі фракції, які в значній мірі визначають споживчі якості піролізної суміші як альтернативного палива.

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

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

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

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

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

ЛІТЕРАТУРА

1. Stein, S.E.; Scott, D.R Optimization and Testing of Mass Spectral Library Search Algorithms for Compound Identification // J. Amer. Soc. Mass Spectrom. — 1994. — Vol 5. — P. 859–866.

2. *Automated* characterization of a diesel sample using comprehensive two-dimensional GC (GCxGC) and time-of-flight mass spectrometry (TOFMS) detection (Pegasus 4D System) // LECO Corporation. Form No. 203-821-230 07/03-REV0.

*М.М. Герцюк, Т. Ковальчук,
К. Капрал, Г.В. Лисиченко*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВУХМЕРНОЙ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ
ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
С ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

Метод двухмерной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием использован для определения пиролизной жидкости — смеси продуктов пиролиза отработанных автомобильных шин. Идентифицированы около 6500 органических соединений: насыщенных, ненасыщенных, ароматических углеводородов, производных тиофена, циклических аминоксоединений. По содержанию соединений пиролизная жид-

кость близка к дизельному топливу и может использоваться в качестве альтернативного топлива.

Ключевые слова: двухмерная газовая хроматография, масс-спектрометрия, пиролиз, автошины.

*M. Gertsyuk, T. Koval'chuk,
K. Kapral, G. Lysychenko*

TWO-DIMENSIONAL GAS
CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY
TO DETERMINE COMPOSITION
OF THE PRODUCTS
OF WASTE TIRE PYROLYSIS

The method of two-dimensional gas chromatography coupled with mass-spectrometry detection was used for determination of pyrolysis liquid — a mixture of pyrolysis products of waste tires. 6500 organic compounds have been identified: the saturated, unsaturated, aromatic hydrocarbons, the derivatives of thiophene, cyclic aminocompounds. By its composition pyrolytic liquid is close to the diesel fuel and can be used as the alternative fuel.

Key words: two-dimensional gas chromatography, mass-spectrometry, pyrolysis, rubber tires.

Стаття надійшла до редакції 25.12.13