

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПИРОЛИЗА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ¹

© 2025 г. В. З. Горина^a, *, А. Р. Богомолов^a, К. Ю. Ушаков^a, Е. Ю. Темникова^a

^aКузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
Весенняя ул., д. 28, г. Кемерово, 650000 Россия

*e-mail: gorinavz@kuzstu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2025 г.

После доработки 24.02.2025 г.

Принята к публикации 05.03.2025 г.

Представлены результаты исследований пиролизной жидкости (ПЖ), полученной при проведении высокотемпературной деструкции резинотехнических отходов — крупногабаритных шин карьерных самосвалов. Установлено, что в состав пиролизного газа входят преимущественно метан и водород. После пиролиза и дальнейшей углекислотной активации удельная площадь поверхности твердого углеродсодержащего остатка составила 110 м²/г, его адсорбционная активность по метиленовому синему — 83.8 мг/г. Пиролизная жидкость включает в себя фракции, аналогичные бензиновому, дизельному топливу и мазуту, поэтому появляется возможность использовать ее в качестве котельного топлива или присадки к топливу. В настоящей работе установлен состав девяти фракций ПЖ, включая кубовый остаток, образовавшихся в процессе вакуумной перегонки при соответствующих температурах кипения. Также определено, что у пиролизной жидкости плотностью 882 кг/м³ кинематический коэффициент вязкости $\nu = 2,60$ мм²/с при температуре $t = 40^\circ\text{C}$, а плотностью 896 кг/м³ при $t = 20^\circ\text{C}$ — соответственно 4.2 мм²/с. Температура вспышки достигает 38°C, теплота сгорания различных фракций ПЖ — от 42 до 48 МДж/кг. Проведен хроматографический анализ девяти образцов, полученных в результате вакуумной перегонки пиролизной жидкости. В составе фракций присутствовали компоненты, которые можно рекомендовать к использованию в химической промышленности, например этанол, соединения циклогексанона, пентанона и метанола. Время задержки зажигания фракций составляет менее 1 с при температуре 700°C. Показано, что при вакуумной перегонке температура кипения фракций ниже, чем при атмосферном давлении, разность температур кипения достигает 45°C.

Ключевые слова: пиролизная жидкость, резинотехнические отходы, вакуумная дистилляция, вязкость, плотность, теплота сгорания, температура вспышки, время задержки зажигания, дизельное топливо, углеродсодержащий остаток

DOI: 10.56304/S0040363625600065

Переработка отходов играет важную роль в снижении уровня загрязнения окружающей среды, сохранении природных ресурсов и содействии устойчивому экологическому развитию [1]. Высокие цены на нефть и стремление защитить природу от негативного воздействия в последние годы повысили интерес к вторичной переработке твердых отходов (ТО). Среди многочисленных экологически опасных техногенных ТО особое место занимают отработавшие автомобильные шины. Этот вид отходов разлагается в течение не менее 100 лет и сохраняется в малоизмененном виде десятки лет [2]. Резинотехнические изделия

относятся к числу ТО, которые, с одной стороны, наносят существенный урон окружающей среде, а с другой — являются ценным вторичным сырьем. Для деструкции отработавших автомобильных шин в короткий промежуток времени с получением энергетических продуктов используют термохимический процесс — пиролиз, который позволяет перерабатывать резинотехнические отходы в твердые, жидкие и газообразные продукты с выходом жидкой фазы примерно 40% [3]. Жидкий продукт пиролиза (пиролизная жидкость) имеет высокий энергетический потенциал и поэтому представляет большой интерес для дальнейшего использования [4].

В пиролизной жидкости в зависимости от температуры нагрева в разной степени преобладают ароматические соединения, что косвенно указы-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2024-082/2 от 15.02.2024 (FZES-2024-0001).

вает на возможность применения ПЖ в качестве моторных топлив [5]. В работах [6–8] отмечено, что пиролизная жидкость по теплоте сгорания сопоставима, например, с топочным мазутом и дизельным топливом, теплота сгорания которых составляет 41.45 и 42.70 МДж/кг соответственно. Это делает ПЖ конкурентоспособной на рынке, в том числе и в качестве котельного топлива.

В [9] определен фракционный состав пиролизной жидкости, полученной при переработке отходов резинотехнических изделий. Согласно данным этой работы, в составе ПЖ содержатся бензиновая, дизельная фракции и мазут (его содержание наибольшее). Для оценки возможности энергетического использования ПЖ в качестве топлива необходимо определить ее физико-химические характеристики. Результаты ранее проведенных исследований показали, что ПЖ можно использовать как жидкое топливо для котлов, а также как заменитель мазута. Однако при химическом анализе в ПЖ было выявлено высокое содержание серы (выше допустимого по массовой доле). Это значит, что необходима дополнительная очистка фракций от серосодержащих соединений [10]. Проблема может быть решена методом гидроочистки, или, как поясняют авторы, если рассматривать биодизель, то при разбавлении нефтяными топливами, содержание серы снижается [11]. Однако ранее проведенные исследования [3] показали, что наличие серы после пиролиза зафиксировано и в твердом углеродсодержащем остатке.

Вязкость является важной характеристикой, свидетельствующей о возможности применения пиролизной жидкости в качестве топливной составляющей источников тепловой и электрической энергии. Так, в [12] было установлено, что кинематический коэффициент вязкости ПЖ при температуре 50°C находится в диапазоне 0.95–1.01 мм²/с и достаточно близок к таковому дизельного топлива (2.1 мм²/с). В соответствии с [13] промышленностью производится дизельное топливо летнее, зимнее и арктическое, значения кинематического коэффициента вязкости которого при 20°C должно находиться в пределах 1.5–6.0 мм²/с для поддержания штатной работы топливных насосов высокого давления. Для двигателей внутреннего сгорания и жидкостных горелок отопительных котлов необходима регламентированная вязкость топлива для обеспечения паспортной мощности и крутящего момента двигателя и тепловой мощности котлов, работающих на жидком топливе. Для подачи топлива в камеру сгорания через систему впрыска требуется его мелкодисперсное распыление, которое непосредственно связано со скоростью реагирования топлива с окислителем в зависимости от поверхности соприкосновения [12].

Чтобы оценить эффективность применения пиролизной жидкости в качестве топлива, целесообразно определить время задержки зажигания. В [14] установлено, что добавка ПЖ к низко-реакционному углю приводит к уменьшению времени задержки зажигания до 65%.

Также важными характеристиками топлива являются температура вспышки паров пиролизной жидкости и температура воспламенения и распространения пламени на ее поверхности. По температуре вспышки можно оценить свойства углеводородов, входящих в состав фракции. Для ранее исследованного пиролизного жидкого топлива температура вспышки составляла не менее 60°C [15]. Согласно [13], для дизельного топлива общего назначения температура вспышки в открытом тигле должна быть выше 40°C для марки Л и выше 30°C для марок З и А.

Таким образом, цель данного исследования – проанализировать физические свойства и состав пиролизной жидкости, а также фракций дистилляции, образующихся в процессе пиролиза резинотехнических отходов, сравнить их с характеристиками топлив различного назначения и обосновать возможность дальнейшего использования ПЖ в качестве добавки к традиционному топливу.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сырьем, применявшимся в настоящей работе, являлась резиновая крошка отходов крупногабаритных шин карьерных самосвалов классом крупности 2–4 мм, полученная на установках ООО “СибЭкоПром” и предоставленная компанией АО ХК “СДС-Уголь”. Исследования проводились на экспериментальной установке по пиролизу и газификации углеродсодержащих материалов при атмосферном давлении.

Реактор пиролиза, входящий в состав этой установки, имеет следующие характеристики:

Рабочий объем, м ³	0.00025 м ³
Материал	Нержавеющая сталь
Температура в реакционной зоне реактора, °C	500
Скорость нагрева, °C/мин	10–12

Нагрев рабочего объема осуществлялся электрической спиралью, расположенной на внешней стенке реактора, температуру в реакционной зоне реактора (500°C) контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Технический анализ исходных образцов резиновой крошки проводили по ГОСТ 19816.4-91, ГОСТ 52911-2013, а элементный анализ – с помощью анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scien-

tific, Inc.). Получены следующие характеристики резиновой крошки, % (по массе):

Аналитическая влажность W^a	0.9
Зольность в пересчете на сухую массу A^d	5.8
Выход летучих фракций в пересчете на сухую беззольную массу V^{daf}	69.8
Содержание элементов в пересчете на сухую беззольную массу:	
С	89.3
Н	8.8
Н	0.4
С	1.3
О	0.2

Жидкий продукт пиролиза представлял собой темно-коричневую маслянистую жидкость, плотность которой при температуре 20°C со-

ставляла 896 кг/м³. Для определения высшей удельной теплоты сгорания пиролизной жидкости и фракций ПЖ использовали автоматический изопериболический калориметр АС-500 (LECO Corporation). Температуру вспышки ПЖ измеряли аппаратом с открытым тиглем по методу Кливленда (ГОСТ 4333-2014). Кинематический коэффициент вязкости исходной жидкости, полученной при температуре пиролиза 500°C, определяли в соответствии с [16].

Для оценки времени задержки зажигания дистилляционных фракций использовали установку, состоящую из муфельной печи Plavka.Pro ПМ-2ПТР, высокоскоростной видеокамеры Photron Fastcam Mini UX и механизма, осуществляющего подачу образца в камеру печи (рис. 1). Исследуемый образец массой 0.024 г при комнатной температуре устанавливали на держатель. Затем с помощью механизма держатель с образцом направляли в центр предварительно разогретой до 600 либо 700°C муфельной печи. Момент появ-

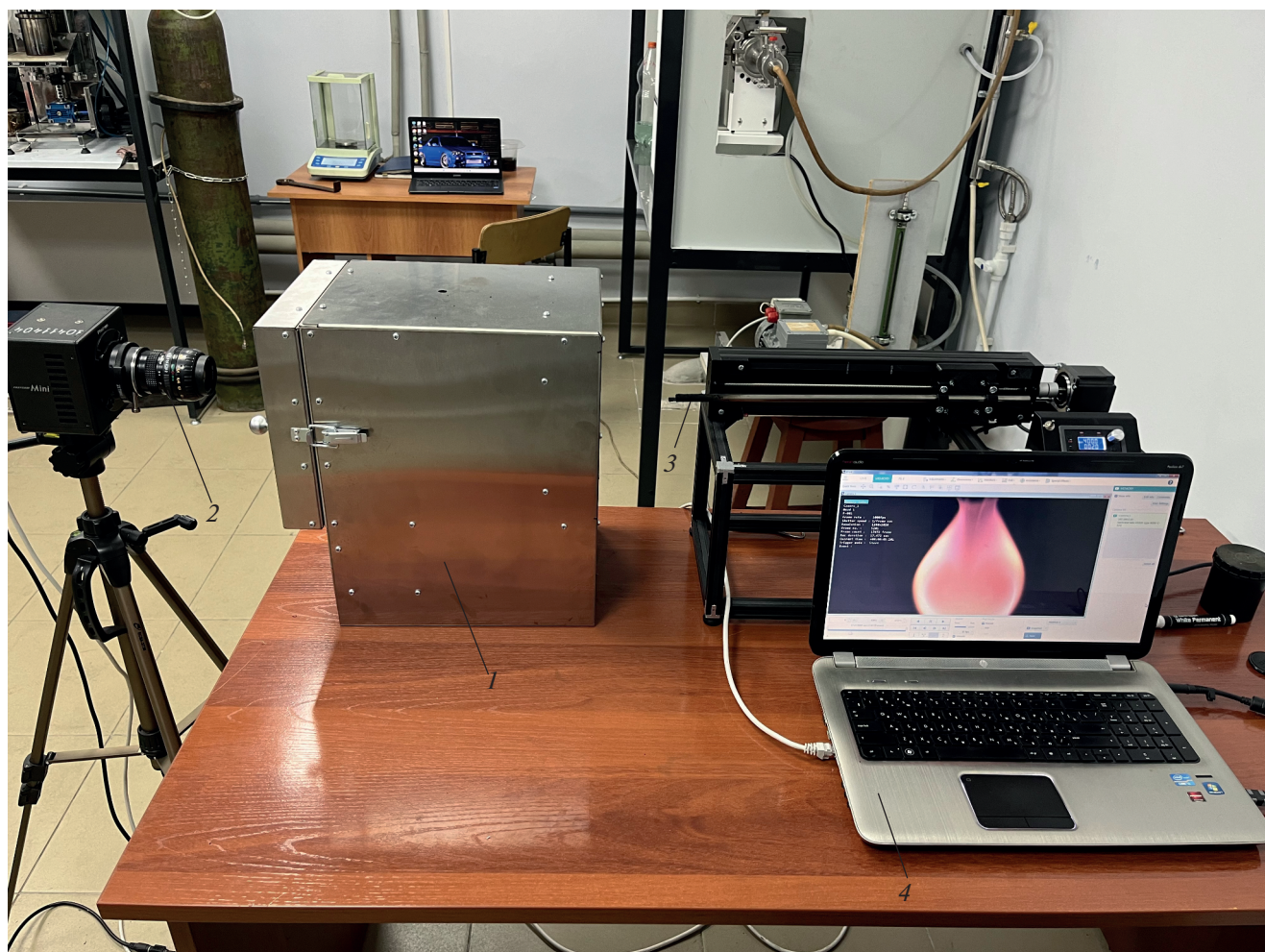


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения времени задержки зажигания горючих материалов. 1 — муфельная печь; 2 — скоростная видеокамера; 3 — механизм подачи образца в камеру муфельной печи; 4 — ноутбук

ления свечения, регистрировавшийся на мониторе ноутбука, считался временем зажигания, а промежуток времени от момента входа держателя в печь до начала свечения — временем задержки зажигания.

Для определения состава фракций была проведена вакуумная перегонка пиролизной жидкости, в результате чего были выделены девять фракций и кубовый остаток. Каждая фракция имела свою температуру кипения, и поэтому фракции образовывались последовательно по мере повышения этой температуры. Анализ состава проводили с помощью газового хроматографа с масс-спектрометрией Agilent 7890B GC-MS и колонки для газовой хроматографии WM-INOWAX, 60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм (длина × диаметр × толщина слоя пленки связанного полиэтиленгликоля).

Масса одной из фракций, полученных в результате перегонки, была чрезмерно малой, по-

этому далее будут анализироваться только девять фракций.

Разделение пиролизной жидкости на фракции производили дистиляционной перегонкой с использованием экспериментальной лабораторной установки, представленной на рис. 2. Известно, что в ходе перегонки при атмосферном давлении может образовываться пена и потери жидкости могут составлять более 90% [17]. Поэтому процесс дистиляции проводили под вакуумом, который регулировали путем дросселирования вакуумного насоса. Пиролизную жидкость нагревали с помощью колбонагревателя ULAB UT-4100S до температуры кипения компонентов, которую контролировали измерителем-регулятором TPM1. Образовавшиеся пары каждой узкой фракции пиролизной жидкости, проходя через холодильник и конденсируясь, поступали в сборник жидкой фракции.



Рис. 2. Установка для дистиляции пиролизной жидкости.

1 — теплоизолированная колба с колбонагревателем; 2 — измеритель-регулятор TPM1 с хромель-копелевой термопарой; 3 — холодильник; 4 — сборник жидкой фракции; 5 — вакуум-насос; 6 — регулятор вакуума (дроссель)

После завершения отбора жидких компонентов одной из фракций нагрев пиролизной жидкости продолжали до температуры кипения, соответствующей следующей фракции, для ее выделения из ПЖ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при температуре пиролиза от 400 до 600°C наблюдается наибольший выход жидких продуктов, при дальнейшем ее повышении выход жидкой фазы снижается, поэтому в данной работе пиролиз проводили при температуре 500°C [18–20]. Были получены продукты трех видов: пиролизная жидкость, твердый углеродсодержащий остаток и пиролизный газ.

В табл. 1 приведены диапазоны значений кинематического коэффициента вязкости дизельного топлива при температурах 20 и 40°C (паспортные данные) [21–23]. Для сопоставления свойств пиролизной жидкости со свойствами дизельного топлива были выбраны значения кинематического коэффициента вязкости при тех же температурах. Как следует из табл. 1, при температурах 20 и 40°C кинематический коэффициент вязкости исследуемой пиролизной жидкости составляет 4.2 и 2.6 мм²/с соответственно. Плотность пиролизной жидкости при этих же температурах равнялась 896 и 882 кг/м³. Согласно данным стандарта [24], значение ν жидкого котельного топлива (мазута) на входе в котел должно быть не более 16 мм²/с при использовании механических и паромеханических форсунок и не более 44 мм²/с при установке паровых и ротационных форсунок. Следовательно, полученные значения кинематического коэффициента вязкости ПЖ свидетельствуют о возможности ее применения в качестве добавок к традиционному топливу. Кроме того, в [9] отмечено, что при очистке ПЖ ν фракций снижается.

Далее был определен фракционный состав пиролизной жидкости, исходная масса образца которой составила 193 г. В табл. 2 приведен наиболее представительный состав фракций пиролизной жидкости с содержанием компонентов более 3.5% (по массе) и указаны соответствующие температуры кипения фракций. Материальный

баланс продуктов пиролиза, % (по массе), выглядит следующим образом:

Пиролизный газ	8.12
Твердый углеродсодержащий остаток.....	50.47
Пиролизная жидкость.....	41.41
Итого	100.00

Пиролизный газ, полученный в процессе термического разложения резиновой крошки, имел следующий состав, % (по объему):

CO	0.0
CH ₄	45.6
O ₂	1.3
H ₂	53.1
CO ₂	0.0

Согласно элементному анализу, представленному ранее, содержание серы в исходном образце резиновой крошки составляло 1.3% (по массе). Однако при хроматографическом анализе сернистых соединений во фракциях пиролизной жидкости не было обнаружено. Это позволяет предположить, что сернистые соединения присутствуют в твердом остатке. В работе [25] авторами данной статьи был изучен твердый остаток после пиролиза при температуре 600°C и проведен процесс углекислотной газификации при температурах 940, 960 и 980°C. Результаты этого исследования показали, что с повышением температуры происходило увеличение выхода CO с 43.7 до 57.0%, при этом содержание CO₂, наоборот, снижалось с 51.4 до 39.4%. Твердый остаток был проанализирован на возможность применения в качестве сорбента для очистки сточных вод. Для этого были определены текстурные характеристики образцов: удельная площадь поверхности, объем пор, диаметр пор. Было выявлено, что при температуре 940°C наибольшая удельная площадь поверхности образцов составляет 110 м²/г, адсорбционная активность по метиленовому синему – 83.8 мг/г.

Интерес представляла фракция 4, поскольку ее выход превышал 5% (по массе), что является наибольшим значением выхода среди полученных фракций. В составе фракции 4 находился эйкозан, входящий в смесь таких компонентов перегонки нефти, как газойль, дизельное топливо.

Во всех фракциях содержались ароматические углеводороды, в основном бензолные фракции и нафталины, повышенный уровень которых мог приводить к увеличению задержки зажигания [26]. Однако, например, в составе фракции 4 суммарное содержание производных бензола составило 4.96%, нафталина – 2.43%. Во всех фракциях присутствовали этанол и его производные, которые используются в качестве растворителя.

Таблица 1. Значения кинематического коэффициента вязкости, мм²/с, при разной температуре

Вид топлива	Температура, °C	
	20	40
Пиролизная жидкость	4.20	2.60
Дизельное топливо	2.59–5.18	2.00–4.50

Таблица 2. Состав и характеристики фракций пиролизной жидкости после ее вакуумной перегонки

Номер фракции	Состав	Содержание, % (по массе)	Масса, г/% общей исходной массы ПЖ	Температура кипения (диапазон), °С	Вакуум, кПа	Цвет дистиллята
1	Глицерин	12.03	6.09/3.16	152–185	39.2	Светло-желтый
2	Этанол	14.14	4.25/2.20	175–179	51.9	Желтый
	Глицерин	9.62				
	10-метил-8-тетрадецен-1-олацетат	0.24				
	1-гексадеканон-1-циклопентил	0.14				
	7-метил-Z-тетрадецен-1-олацетат	0.34				
3	Глицерин	10.75	7.05/3.65	185–190	60.8	Светло-желтый
4	4-гидрокси-4-метил-2-пентатон	10.84	10.84/5.62	196–202	68.6	Светло-зеленый
	Эйкозан	6.66				
	Бензотиазол	5.97				
5	D-лимонен	5.12	9.30/4.82	216–219	68.6	То же
6	Глицерин	13.34	4.06/2.10	227–230	68.6	»
	2-пирролидинон	4.62				
7	2-пирролидинон	6.91	1.81/0.94	233–235	73.5	Зеленый
	4-гидрокси-4-метил-2-пентанон	10.01				
	Метанол	14.70				
8	Метанол	10.46	1.39/0.72	232–235	76.5	»
	Ацетогидразид	7.88				
	Этановая кислота	3.74				
	Этанол	8.07				
	Глицерин	6.90				
	4-гидрокси-4-метил-2-пентанон	6.38				
9	Кубовый остаток		142.37/73.76	Более 235	Более 76.5	Темно-коричневый

Примечание. Данные представлены для обезвоженных фракций.

Этанол применяют также для получения многих органических веществ: диэтилового эфира, красителей, уксусной кислоты. Этиловый спирт в смеси с бензином можно использовать как горючее для двигателей внутреннего сгорания. Во фракциях 1–8 содержалось менее 3% (по массе) соединений циклогексанола, применяемого при производстве адипиновой кислоты, в качестве полупродукта для изготовления ϵ -капролактама, растворителя нитратов и ацетатов целлюлозы, жиров, восков, природных смол, поливинилхлорида, основных красителей, а также как одного из компонентов средств для выведения пятен от краски. Представленные в табл. 2 соединения пентанона в составе фракций 4, 7 и 8 могут быть использованы в качестве растворителя при производстве лакокрасочных изделий, печатных красок.

Следует отметить наличие метанола во фракциях 7 и 8 с содержанием 14.70 и 10.46% (по массе)

соответственно. Метанол, выделенный из пиролизной жидкости, может применяться для производства различных продуктов, например топлива, растворителей в химической промышленности, полупродукта для промышленных синтезов, метилирующего агента при изготовлении диметилтерефталата, метилметакрилата, некоторых пестицидов.

Известно, что при уменьшении внешнего давления в 2 раза температура кипения снижается примерно на 15°C [27], поэтому при использовании вакуумной перегонки можно существенно снизить температуры кипения по сравнению с процессом дистилляции при атмосферном давлении.

На рис. 3 показаны температуры кипения для различных фракций при пересчете их на нормальные условия. Пересчет осуществляли по номограмме, представленной в [28]. Данные приведены для восьми фракций без учета кубового

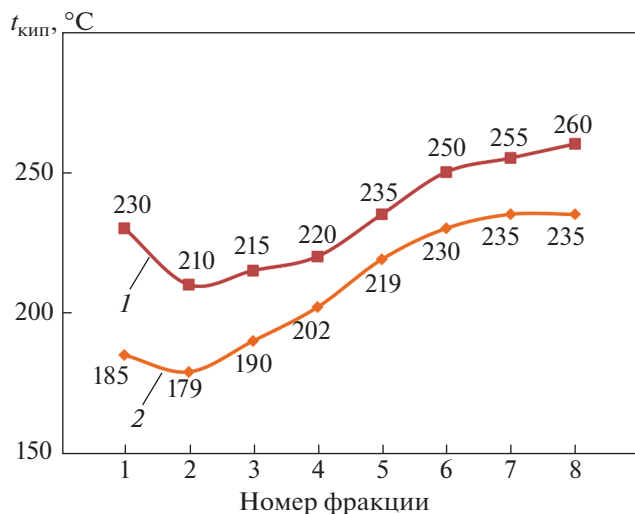


Рис. 3. Температуры кипения $t_{\text{кип}}$ фракций 1–8 при вакуумной перегонке (1) и при пересчете на нормальные условия (2)

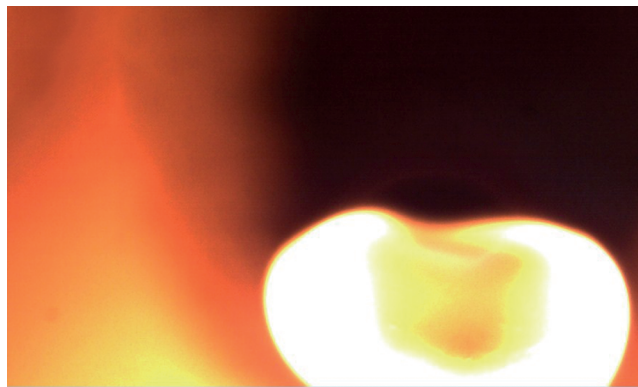


Рис. 4. Кадр видеосъемки фракции 1

остатка. Видно, что при вакуумной перегонке температура кипения значительно снизилась (см. рис. 3). Так, для фракции 1 разность температур составила 45°C.

В ходе анализа пиролизной жидкости было определено время задержки зажигания полученных фракций. На рис. 4 представлен кадр видеосъемки процесса зажигания фракции 1.

По кадрам съемки получены значения времени задержки зажигания фракций при двух значениях температуры в печи: 600 и 700°C (рис. 5). На этом рисунке видно, что с увеличением температуры кипения фракций время задержки зажигания возрастает, при этом зависимость носит нелинейный характер. Время задержки зажигания фракции 2 при температуре как 600°C, так и 700°C увеличилось и составило 5.11 и 2.20 соответственно. В результате проведенных исследований было выявлено, что время задержки зажигания при температуре в печи 700°C хотя и существенно уменьшилось, но ход кривой остался таким же, как при температуре 600°C, что свидетельствует о влиянии на него состава фракций.

При хроматографическом анализе в составе фракции 2 дистилляции были обнаружены высококипящие компоненты: 10-метил-8-тетрадецен-1-олацетат ($t_{\text{кип}} = 333.5 \pm 21.0^\circ\text{C}$), 1-гексадеканон-1-циклопентил ($t_{\text{кип}} = 381.4 \pm 10.0^\circ\text{C}$), 7-метил-Z-тетрадецен-1-олацетат ($t_{\text{кип}} = 333^\circ\text{C}$), поэтому задержка времени зажигания фракции 2 была увеличена по сравнению с этим показателем для остальных фракций.

Были получены следующие значения высшей удельной теплоты сгорания фракций пиролизной жидкости, МДж/кг:

Фракция 1	43.20
Фракция 3	43.89
Фракция 4	44.07
Фракция 5	43.87
Фракция 6	48.12
Фракция 9 (кубовый остаток)	42.79

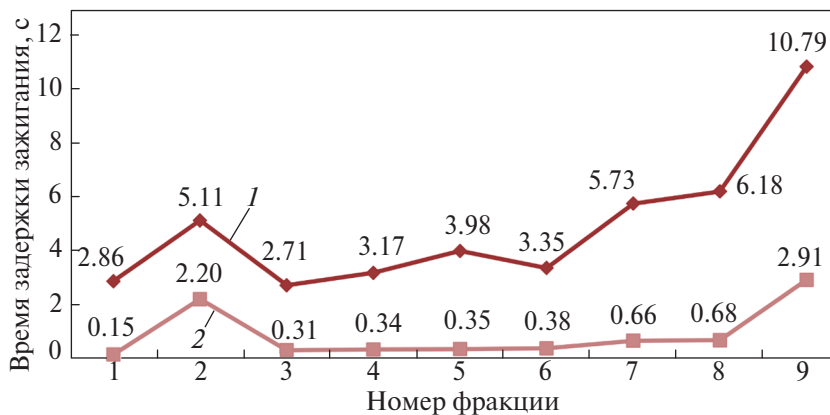


Рис. 5. Время задержки зажигания фракций, полученных при вакуумной перегонке при температуре 600°C (1) и 700°C (2)

Данные по фракциям 2, 7, 8 отсутствуют ввиду их малой массы. Приведенные результаты согласуются со значениями теплоты сгорания топочного мазута и дизельного топлива. Как видно, наибольшей теплотой сгорания обладает фракция 6. Возможно, это связано с тем, что в ее состав входят производные гептана, имеющего теплоту сгорания 48 МДж/кг.

Температура вспышки пиролизной жидкости в открытом тигле составила 38°C. Это свидетельствует о том, что, согласно [13], ПЖ может быть использована в качестве топлива в дизельных моторах в зимний период в условиях Сибири и Арктики. При этом теплота сгорания и кинематический коэффициент вязкости ПЖ также удовлетворяют требованиям, предъявляемым к дизельному топливу.

ВЫВОДЫ

1. Пиролизную жидкость можно применять для сжигания в жидкостных горелках котлов, работающих на мазуте и дизельном топливе, благодаря тому, что ее кинематический коэффициент вязкости составляет 4.20 и 2.60 мм²/с при температурах 20 и 40°C, а теплота сгорания фракций — от 42 до 48 МДж/кг.

2. Наибольший выход из ПЖ после вакуумной перегонки наблюдался у фракции 4 — более 5% (по массе) при температурах 196–202°C. В составе фракции присутствовали эйкозан, этанол и его производные, соединения циклогексанола, которые можно применять в промышленности для получения различных органических веществ и в качестве добавок к традиционному топливу.

3. Время задержки зажигания фракций 1, 3–8 составило менее 1 с. Известно, что в двигателях внутреннего сгорания, работающих на дизельном топливе, температура в камере сгорания составляет 680–700°C, поэтому полученные фракции пиролизной жидкости, у которых время задержки зажигания составляет менее 1 с при температуре среды 700°C (в муфельной печи), можно использовать в качестве добавки к дизельному топливу. Высококипящие фракции пиролизной жидкости рекомендуется применять в горелках котельных агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W., Mennerich C., Zhang Z. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. V. 85. Is. 1–2. P. 334–337. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.012>
2. Технология утилизации отработанных резинотехнических изделий / И.В. Федосеев, М.Ш. Баркан, Ю.М. Прохоцкий, Н.Е. Ласкина, А.Ю. Логинова // Изв. вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 117–120. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18795903>
3. Пиролиз резиновой крошки, полученной из крупногабаритных шин грузового автотранспорта / С.С. Азиханов, И.Я. Петров, К.Ю. Ушаков, В.З. Горина, А.Р. Богомолов // Журн. прикладной химии. 2022. Т. 95. Вып. 6. С. 787–802. <https://doi.org/10.31857/S0044461822060123>
4. Тунцев Д.В., Халитов А.З., Грачёв А.Н. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза и его влияния на конструкционные материалы // Вестник КНИТУ. 2010. № 9. С. 103–107. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15286562>
5. Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gas chromatography-mass spectrometry and unsupervised learning / Ph. Rathasack, A. Rieger, R. Haseneder, D. Gerlach, J.-U. Repke, M. Otto // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. V. 109. P. 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.007>
6. ГОСТ 10585-2013. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. Разработан ОАО ВНИИ НП, Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 “Нефтяные топлива и смазочные материалы”. Введ. 01.01.2015.
7. Термодинамика процессов, протекающих при жидкометаллическом пиролизе отработавших автомобильных шин / А.А. Осипова, В.В. Ульянова, В.А. Гулевский, В.П. Мельникова, С.Е. Харчук // Теоретические основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 6. С. 689–702. <https://doi.org/10.1134/S0040357119050087>
8. Переработка органических отходов в пиролизное топливо / Р.Г. Сафин, В.Г. Сотников, А.Н. Загиров, Р.А. Мифтахов // Системы. Методы. Технологии. 2022. № 4 (56). С. 116–125. <https://doi.org/10.18324/2077-5415-2022-4-116-125>
9. Бурхта В.А., Гаврилина И.И., Байтлесова Л.И. Переработка продуктов пиролиза резинотехнических изделий в моторные топлива // Сб. статей Междунар. науч.-практ. конф. “Наука, образование и инновации”. Томск, 25 июня 2016 г. Ч. 2. С. 17–19.
10. Бурхта В.А., Гаврилина И.И. Исследование физико-химических свойств дизельной фракции, выделенной из пиролизного топлива // Новости науки Казахстана. 2016. № 1 (127). С. 198–207. <https://elibrary.ru/item.asp?edn=xuooix>
11. Получение моторного топлива из отходов полимеров / И.С. Корнеев, А.М. Костин, В.Ф. Швец, Ю.П. Сучков, Р.А. Козловский // Успехи в химии и хим. технологии. 2008. Т. XXII. № 6 (86). С. 44–49. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20190445>
12. Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel) / M. Banar, V. Akyildiz, A. Özkan, Z. Çokaygil, Ö. Onay // Energy Convers. Manage. 2012. V. 62. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.019>
13. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. Разработан Миннефтехимпром СССР. Утв. Госстандарт СССР. М., 1982.
14. Исследование закономерностей окисления и зажигания смесей пиролизной жидкости с низкорреакционным углем / К.В. Слюсарский, К.Б. Ларионов, А. Асылбеков, М.К. Шуатаев // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022.

- Т. 333. № 12. С. 140–150.
<https://doi.org/10.18799/24131830/2022/12/3913>
15. **Чич С.К.** Пиролиз как оптимальный метод утилизации отработанных автомобильных шин // Новые технологии. 2009. № 3. С. 62–65. <https://elibrary.ru/item.asp?id=12930066>
 16. **ГОСТ 33-2016.** Нефть и нефтепродукты, прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. Разработан ОАО ВНИИ НП, Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 “Нефтяные топлива и смазочные материалы”. М.: Стандартинформ, 2017. Введ. 01.07.2017.
 17. **Исследование** возможности выделения дипентена из жидкости, полученной посредством пиролиза автокрышек в расплаве свинца / А.Н. Николов, С.Н. Скоморохова, Е.М. Трифанова, Л.Л. Фролова, А.В. Кучин // Изв. вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 2. С. 85–93. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196202.5931>
 18. **Малахов В.М., Гриценко А.Г., Дружинин С.В.** Городские отходы в России: состояние, проблемы, пути решения // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2012. Вып. 98. С. 1–126. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17560637>
 19. **Quek A., Balasubramanian R.** Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – A review // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 101. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
 20. **Pyrolysis** of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study / J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, J.J. Rodríguez // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58–59. P. 667–683. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00201-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00201-1)
 21. **ГОСТ 305-2013.** Топливо дизельное. Технические условия. Разработан ОАО ВНИИ НП, Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 “Нефтяные топлива и смазочные материалы”. М.: Стандартинформ, 2019. Введ. 01.01.2015.
 22. **Islam M.R., Tushar M.S.H.K., Haniu H.** Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladeshi bicycle/rickshaw tire wastes // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2008. V. 82. Is. 1. P. 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005>
 23. **Liquid** hydrocarbon fuels from catalytic cracking of waste cooking oils using ultrastable zeolite USY as catalyst / L. Li, Zh. Ding, K. Li, J. Xu, F. Liu, Sh. Liu, Sh. Yu, C. Xie, X. Ge // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 117. P. 268–272. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.006>
 24. **СТО 70238424.27.100.033-2009.** Хозяйство жидкого топлива ТЭС. Условия создания, нормы и требования. Изд. офиц. М.: НП ИНВЭЛ, 2010.
 25. **Ушаков К.Ю., Богомолов А.Р., Горина В.З.** Исследование продуктов пиролиза и газификации крошки отработанных шин // XIII Семинар вузов по теплофизике и энергетике. Н. Новгород, 12–14 окт. 2023 г. С. 184–186. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54742245>
 26. **Liquid** fuel from waste tires: novel refining, advanced characterization and utilization in engines with ethyl levulinate as an additive / A. Mohan, S. Dutta, S. Balusamy, V. Madav // RSC Adv. 2021. V. 11. Is. 17. P. 9807–9826. <https://doi.org/10.1039/D0RA08803J>
 27. **Голодников Г.В., Мандельштам Т.В.** Практикум по органическому синтезу: учеб. пособие / под ред. К.А. Оглоблина. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976.
 28. **Берлин А.Я.** Техника лабораторной работы в органической химии. 3-е изд., испр. и доп. М.: Химия, 1973.

Investigation of Liquid Hydrocarbons from Pyrolysis of Rubberware Wastes

V. Z. Gorina^{a,*}, A. R. Bogomolov^a, K. Y. Ushakov^a, and E. Y. Temnikova^a

^a Gorbachev Kuzbas State Technical University, Kemerovo, 650000 Russia

*e-mail: gorinavz@kuzstu.ru

Abstract—The paper presents the results of studies of pyrolysis liquid (PL) obtained during high-temperature destruction of rubberware wastes, such as large-size tires of quarry dump trucks. It has been established that the pyrolysis gas consists mainly of methane and hydrogen. After pyrolysis and subsequent carbon dioxide activation, the specific surface area of the solid carbon-containing residue was 110 m²/g, and its adsorption activity for methylene blue was 83.8 mg/g. The pyrolysis liquid contains fractions similar to gasoline, diesel fuel, and atmospheric residue, enabling it to be used as fuel oil or fuel additive. In this work, the composition of nine fractions of PL, including the fractionator bottoms, formed during vacuum distillation at the corresponding boiling points was established. It has also been found that the pyrolysis liquid with a density of 882 kg/m³ at $t = 40^{\circ}\text{C}$ has a kinematic viscosity of $\nu = 2.60 \text{ mm}^2/\text{s}$, while the density at $t = 20^{\circ}\text{C}$ is 896 kg/m³ and the kinematic viscosity is 4.2 mm²/s. The flash point attains 38°C, the heating value of the PL fractions ranges from 42 to 48 MJ/kg. Chromatographic analysis of nine samples obtained during vacuum distillation of the pyrolysis liquid was performed. The fractions contained such components as ethanol and compounds of cyclohexanone, pentanone, and methanol, which can be recommended for use in the chemical industry. The fraction ignition time delay does not exceed 1 s at 700°C. It has been demonstrated that the vacuum distillation yields fractions whose boiling point is lower than that at atmospheric pressure with the difference in boiling points between the fractions being as great as 45°C.

Keywords: pyrolysis liquid, rubberware waste, vacuum distillation, viscosity, density, heating value, flash point, ignition delay time, diesel fuel, carbon-rich residue