

оперативного контролю и регулирования технологических параметров (температуры, давления, количества орошения и т.п.) процесса разделения углеводородного сырья на фракции.

Оперативный контроль разделения сырья на фракции должен базироваться на системе, включающей блок оперативного контроля технологических параметров (по показателям качества полученных дистиллятных фракций) и блок коррекции, позволяющий провести регулирование параметров до необходимого уровня, обеспечивающего определенное качество полученной продукции. Первичная информация о качественных характеристиках полученных фракций, в частности, о содержании примесей (X , %) более низкокипящих компонентов другой фракции, должна поступать от датчиков, расположенных на трубопроводах основных материальных потоков, выходящих из ректификационной колонны.

В качестве контролируемых показателей для определения X , предложено использовать показатель относительной диэлектрической проницаемости (ϵ), являющийся мерой электрических свойств как сырья, так и полученных фракций, а также значения таких физико-химических показателей, как плотность и кинематическая вязкость. Экспериментально установлено, что при увеличении содержания в исследуемых фракциях примесей смежных фракций с меньшими температурными пределами выкипания происходит снижение упомянутых величин. На основании этих данных были получены уравнения множественной регрессии, которые адекватно ($R^2=0,9847\div 0,9969$) могут определять величины содержания примесей X в смежных фракциях.

Полученные уравнения позволяют оперативно определить эффект наложения смежных фракций, что может быть использовано при внедрении системы оперативного контроля ректификационного процесса на установках первичной переработки углеводородного сырья.

Ключевые слова: углеводородное сырье, ректификация, фракция, наложение фракций, низкокипящие примеси, оперативный контроль, диэлектрическая проницаемость.

Автор для переписки А. Б. Григоров, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

DOI: 10.31081/1681-309X-2022-0-1-21-28

Спеціальність 161. УДК: 629.3.027.5:66.092-977

ОДЕРЖАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

© С. В. Пиш'єв¹, Ю. В. Липко², А. О. Шляхова³, Б. О. Корчак⁴

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹Пиш'єв Сергій Вікторович, докт. техн. наук, проф., проф. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу (ХТНГ), e-mail: gajva@polynet.lviv.ua

²Липко Юрій Васильович, аспірант кафедри ХТНГ, e-mail: lypko.yu.v@ukr.net

³Шляхова Аліна Олександрівна, студентка гр. ХТМ-21 кафедри ХТНГ, e-mail: alina.shliakhova@ukr.net

⁴Корчак Богдан Орестович, канд. техн. наук, асист. кафедри цивільної безпеки, e-mail: kor4ak93@gmail.com

Розглянуто актуальну проблему накопичення відпрацьованих автомобільних шин в навколишньому середовищі та запропоновано раціональні шляхи її вирішення. Розглянуто «традиційний» (термічний) метод, суть якого полягає у наступних технологічних операціях: вивільнення з шин металевих частин, подрібнення гумового матеріалу, що лишився після здійснення цієї операції, та нагрівання до високих температур без доступу повітря. В результаті піролізу відпрацьованих автомобільних шин отримують газ, рідку фракцію та технічний вуглець. Для проведення процесу піролізу відпрацьованих автомобільних шин запропоновано принципову технологічну схему процесу, котру реалізовано в дослідно-промисловому масштабі. Цільовим продуктом процесу піролізу є рідкі продукти піролізу відпрацьованих автомобільних шин, масовий вихід яких становить близько 35 % за масою.

З метою подальшого раціонального використання рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомо-



більших шин проведено аналіз ряду їх фізико-хімічних властивостей, фракційного складу та визначено їх вуглеводневий склад. Порівняння характеристики рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин із вимогами нормативних документів до товарних палив дало підставу стверджувати, що аналізовані матеріали не можуть застосовуватися як компонент котельного палива. Першочерговою причиною подібного висновку є низька температура спалаху у відкритому тиглі. Після видалення із рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин бензинових фракцій (п. к. 200 °С) отриманий залишок (п. к. >200 °С) відповідає вимогам ДСТУ 4058-2001 до мазутів марок «40» і «100», що дає змогу використовувати його як компонент котельного палива.

Проаналізовано можливість застосування бензинових фракцій як компонентів товарних бензинів. Визначений високий вміст ароматичних сполук та порівняно високий вміст ненасичених вуглеводнів у складі фракцій (фр. з інтервалом википання 140–200 °С і фр. з п. к. 140 °С) є недопустимим для бензинових фракцій. Встановлення ефективних та простих методів зменшення вмісту ароматичних і ненасичених сполук без суттєвої реконструкції установки буде метою подальших досліджень.

Ключові слова: піроліз, відпрацьовані автомобільні шини, піроліз, рідкі продукти піролізу, хроматографія, котельне паливо, бензинові фракції.

Автор для листування: С. В. Пилиш, e-mail: gajva@polynet.lviv.ua

Вступ

Згідно даних ETRMA – European Tyre and Rubber Manufacturers Association [1], загальна кількість відпрацьованих автомобільних шин (ВАШ), що були зібрані лише в 2018 році в країнах Євросоюзу, становить близько 3,57 млн. тонн (у 2017 роком – 3,42 млн. тонн), що свідчить про постійне зростання їх кількості. За даними [2] ще з середини 90-х років ХХ ст. приблизно 50 % відпрацьованих шин вивозили на сміттєзвалища, а вже сьогодні дана цифра становить 9 %. Вважається, що вивіз на сміттєзвалища ВАШ – втрачені ресурси полімерних матеріалів та нове джерело забруднення довкілля. Тому до цих пір актуальною проблемою сьогодення залишається правильне поводження з такими відходами та шляхи їх раціональної утилізації.

На сьогодні існує декілька шляхів використання відпрацьованих шин. Один з них – це використання їх як палива, включаючи спільне спалювання з іншими відходами. Водночас, це створює нові проблеми, зумовлені викидами у навколишнє середовище небезпечних сполук, зокрема поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), металів, сірки тощо [3].

Другий напрямок – це переробка відпрацьованих шин шляхом їх подрібнення у гумову крихту, яку використовують у технологіях виробництва бітумів [4], що в свою чергу дозволяє знизити вартість модифікатора, частково збільшити стійкість одержаного модифікованого бітуму до розтріскування та старіння покриттів. Однак, варто зауважити, що застосування ВАШ, як додатків до бітумів, має свої обмеження, першочергово, через малий оптимальний вміст цих продуктів у процесах модифікування бітумів, а отже і в товарних бітумах.

Третій напрямок утилізації ВАШ полягає у створенні на їх основі прогумованих підлог для спортивних майданчиків, тротуарних плит, шумових бар'єрів, покрівельних матеріалів [5], що теж обмежується попитом на такі покриття.

Водночас, вагомою альтернативою вищевказаним напрямкам утилізації ВАШ можуть бути процеси їх термічної деструкції, зокрема піролізу [7, 8].

На сьогодні існує декілька варіантів здійснення процесу піролізу: «традиційний», у надкритичному стані, з використанням плазми чи мікрохвильової енергії, а також із застосуванням різних типів каталізаторів [8-16].

Як правило, у зв'язку з відносною простотою методу, в основному, застосовується «традиційний» (термічний метод), суть якого полягає у наступних операціях: вивільнення з шин металевих частин, подрібнення та нагрівання до високих температур без доступу повітря. В результаті піролізу ВАШ отримують газ, рідку фракцію та технічний вуглець.

Гази піролізу шин характеризуються високою теплотворною здатністю і можуть слугувати джерелом енергії у самому процесі.

Тверда фракція піролізу шин може бути використана як паливо, сажа низької якості, або ж активоване вугілля [17, 18].

Рідка фракція піролізу, що складається з циклічних та ароматичних вуглеводнів, може слугувати як компонент моторних палив або як сировина для процесів нафтохімічної промисловості [19]. На склад рідких продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин (РППВАШ) вагомий вплив мають умови процесу, зокрема температура та швидкість її зміни, тривалість, розмір подрібнених частинок сировини тощо. Водночас її використання у якості палива ускладнюється внаслідок високого вмісту ароматичних і ненасичених сполук, сірки тощо. Саме тому на сьогодні немає однозначного рішення щодо напрямків застосування продуктів піролізу відпрацьованих автомобільних шин. З метою розроблення комплексного методу використання РППВАШ, необхідно детально встановити та вивчити їх склад, а також порівняти їх властивості з вимогами нормативних документів, що висуваються до товарних палив.

Метою статті є дослідження найпростішого напрямку використання ВАШ, який може бути впроваднений

на невеликих промислових або дослідно-промислових підприємствах, а саме піроліз з метою отримання як компонентів котельного палива, так й інших палив.

1 Експериментальна частина

1.1 Вихідна сировина

Сировиною для досліджень слугували РППВАШ, які були одержані в ході піролізу крихти ВАШ, що здійснювалось на малотоннажній дослідно-промисловій установці за температури 430–450 °С, яка була досягнута за 4–5 год. після початку процесу за швидкості нагріву приблизно 80 °С/год. Після досягнення робочої температури процес здійснювали впродовж 5–7 год. Загальна тривалість процесу становила до 10–12 год.

1.2 Методи досліджень

Принципова технологічна схема процесу піролізу відпрацьованих автомобільних шин подана на рис. 1.

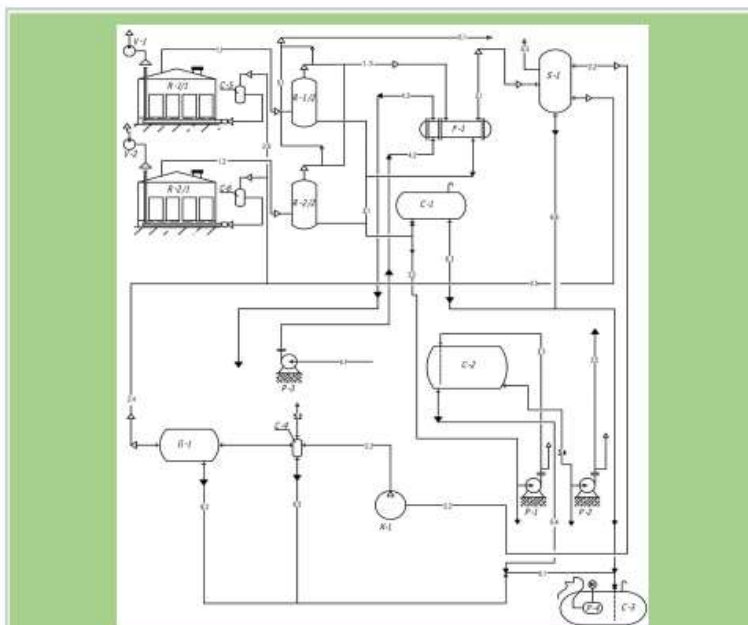


Рис. 1 – Принципова схема промислової установки піролізу ВАШ:
 R-1-2/1 – реторта (реакційна частина); R-1-2/2 – реторта (сепараційна частина); F-1 – холодильник-сепаратор; C-1-6 – смонсті; S-1 – ресивер; G-1 – газобірник; P-1-4 – насоси; P-4 –насос дренажний; K-1- компресор; V-1, 2 – вентилятори. 1.1-3 – 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

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

1.3 Методи аналізу

Визначення фізико-хімічних параметрів та фракційного складу РППВАШ проведено згідно актуальних нормативних документів України (ДСТУ4058-2001, ГОСТ 11011-85).

Хроматографічний аналіз визначення складу бензинових фракцій проводився з використанням хроматографів марок Crystal 2000M (аналіз фракції початку кипіння (фр. п. к.) 140 °С) та Кристалл-4000М-ЛЮКС (аналіз фр. п. к. 140–200 °С).

Хроматограф Crystal 2000M складається із насадкової хроматографічної колонки, довжина якої становить 3 м, а внутрішній діаметр – 3 мм. Стационарна рідка фаза – це 15 % поліетиленгліколадипінату, який нанесено на Динохром-Н (фракція 0,25-0315 мм). Умови в колонці – ізотерна 50 °С тривалістю 3 хвилини, нагрівання від 50 °С до 190 °С з швидкістю 6 градусів за хвилину, ізотерна 190 °С (10 хвилини). Детектор спрацьовує за теплопровідністю. Температура детектора – 190 °С. 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 моноестернітротерфталева кислота та поліетиленгліколь (молярне співвідношення 2:1) з товщиною плівки 0,5 мкм. Умови в колонці – ізотерна 40 °С тривалістю 5 хвилини, нагрівання від 40 °С до 160 °С з швидкістю 4 градуси за хвилину, ізотерна 160 °С (25 хвилини). Детектор спрацьовує за іонізацією у водневому полум'ї. Температура детектора – 200 °С. Загальний час хроматограми – 60 хвилини.

При ідентифікації хроматографічних піків, для ділянки лінійного програмування температури колонки, застосовували лінійні індекси утримування. База даних для індексів утримування була взята на основі NIST – National Institute of Standards and Technology та ГОСТ 2706.2-74. Визначення концентрації речовин проводили методом внутрішньої нормалізації за площами без врахування коефіцієнтів чутливості детектора.

2 Обговорення результатів

Усереднений матеріальний баланс процесу піролізу відпрацьованих автомобільних шин наведений у таблиці 1.

Таблиця 1

Матеріальний баланс процесу піролізу ВАШ

Сировина і продукти	% мас.
Зайшло: Відпрацьовані автомобільні шини	100,0
Вийшло: Газ	20,0
РППВАШ	35,0
Твердий залишок	30,0
Металокорд	15,0
Всього	100,0

Фізико-хімічні показники отриманих РППВАШ подані у табл. 2. У зв'язку з тим, що РППВАШ, переважно, застосовуються як компоненти котельних палив, їх характеристики порівнювалися із вимогами до товарних паливних мазутів марок 40 та 100.

Одержані РППВАШ за своїми експлуатаційними показниками цілком відповідають вимогам до паливних мазутів, окрім температури спалаху, що цілком логічно за наявності бензинових фракцій і підтверджується фракційним складом, поданим на рис. 3.

З метою приведення якості рідких продуктів піролізу автомобільних шин до вимог показників ДСТУ

4058-2001 до товарних паливних мазутів, РППВАШ було розділено на три фракції, а саме: фр. п. к. 140 °С, фр. п. к. 140–200 °С, фр. п. к. > 200 °С; вихід фракцій (без врахування втрат) становив 3,98 % мас., 18,65 % мас. та 77,37 % мас., відповідно. Розділення здійснювалося методом відгонки з однократною конденсацією, що в свою чергу моделювало процес, який можна здійснювати на промисловій установці в результаті її незначної реконструкції.

Таблиця 2

Основні фізико-хімічні показники РППВАШ

Показник	РППВАШ	Фр. п. к. > 200°C	Значення показника для марок мазуту за ДСТУ 4058-2001	
			40	100
В'язкість умовна за температури 80 °С, умовні градуси	1,2	3,9	≤8,0	≤16,0
Зольність, % мас.	0,03	0,08	≤0,12	≤0,14
Масова частка механічних домішок, % мас.	0,34	0,43	≤0,50	≤1,0
Масова частка води, %	0,4	0,0	≤1,0	≤1,0
Коксивність, %	0,021	0,3	–	–
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	17	115	≥90	≥110
Температура застигання, °С	–20	–10	≤10	≤25
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	927	976	–	–

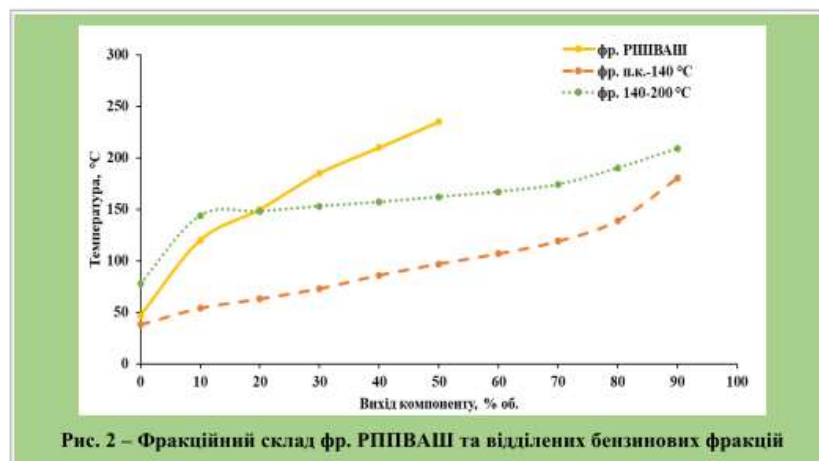


Рис. 2 – Фракційний склад фр. РППВАШ та відділених бензинових фракцій

Таблиця 3

Склад досліджуваної фракції п. к. 140 °С

Назва компонента	Вміст, % мас.
Бензол	7,20
Тіофен	0,06
Толуол	8,05
Етилбензол	0,24
Мета- і пара-ксилоли	3,15
Стирол	0,52
Псевдокумол	1,02
Неідентифіковані	79,76
Всього	100,00

Для фр. п. к. > 200 °С було встановлено основні експлуатаційні показники, аналогічні РППВАШ (див. табл. 2). Відділення бензинових фракцій дозволяє одержати продукт, який в подальшому можна використувати як компонент котельних палив або мазутів.

Бензинові фракції згідно встановленого їх фракційного складу (див. рис. 2) можна спробувати застосувати як компоненти товарних бензинів. Для встановлення перспективних подальших шляхів застосувань і досліджень бензинових фракцій визначено їх вуглеводневий склад. Хроматограми зображені на рис. 3, 4, а результати аналізу подані в табл. 3, 4.

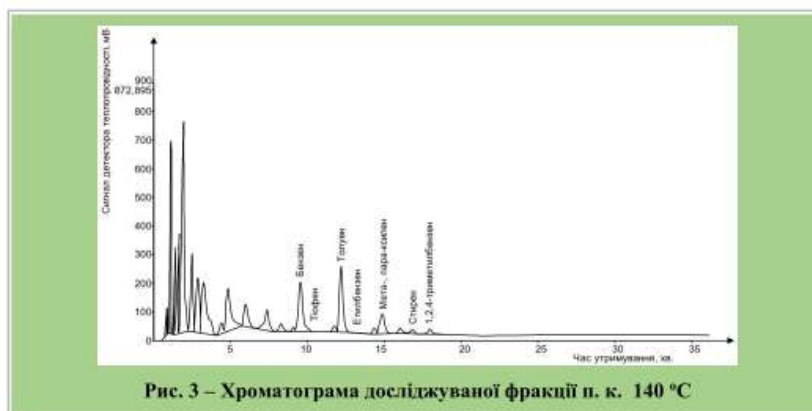


Рис. 3 – Хроматограма досліджуваної фракції п. к. 140 °С

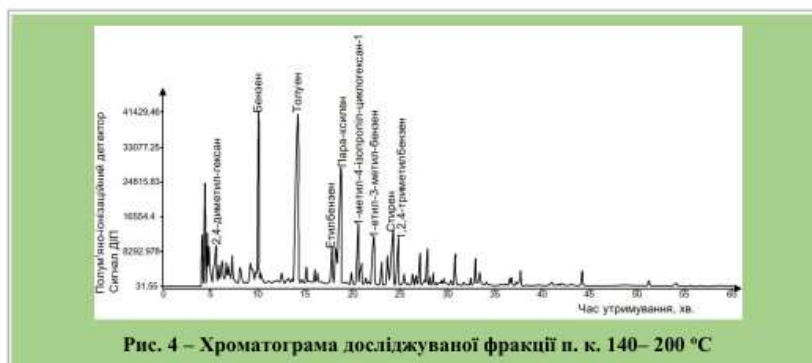


Рис. 4 – Хроматограма досліджуваної фракції п. к. 140–200 °С

Таблиця 4
Склад досліджуваної фракції 140–200 °С

Речовина	Вміст, % мас.
2,4-диметил-гексан	2,30
Бензол	7,27
Толуол	16,55
Етилбензол	2,37
Пара-Ксилол	7,97
Лімонен	3,03
1-етил-3-метил-бензол	3,31
Стирол	2,61
1,2,4-триметил-бензол	2,38
Неідентифіковані	52,21
Всього	100,00

Як видно з одержаних даних, основу фр. п. к. 140–200 °С складають ароматичні сполуки; присутні також ненасичені вуглеводні у кількості щонайменше 5 % мас. (стирол,

лімонен). Легка бензинова фракція (п. к. 140 °С) містить у своєму складі меншу кількість сполук аренового ряду, водночас вміст бензолу становить понад 5 % мас. Все вищевказане є недопустимим для бензинових фракцій, оскільки вони не відповідають екологічним вимогам до бензинів (високий вміст ароматичних сполук) та характеризуються низькою стабільністю (порівняно високий вміст ненасичених вуглеводнів). Тому метою подальших досліджень буде встановлення ефективних та простих методів, що дадуть змогу суттєво зменшити вміст ароматичних і ненасичених сполук без суттєвої реконструкції поданої на рис. 1 установки. Розробка такого методу дасть змогу ефективно застосовувати бензинові фракції на малотонажних установках піролізу ВАШ, які не мають змоги використовувати для їх переробки типові гідрогенізаційні процеси.

Висновки

Порівнявши характеристики РПВАШ з вимогами нормативних документів, можна стверджувати, що вони не можуть застосовуватися як компонент котельного палива,

першочергово, через низьку температуру спалаху у відкритому тиглі.

Після відділення бензинових фракцій (п. к. 200 °C) отриманий залишок (фр. п. к. > 200 °C) відповідає вимогам ДСТУ 4058-2001 до мазутів марок «40» і «100», що дає змогу запропонувати його використання як компонент котельного палива.

У бензинових фракціях міститься багато ароматичних сполук, у фр. п. к. 200 °C присутні ненасичені вуглеводні у кількості щонайменше 5 % мас. (стирол, лімонен). Такий продукт характеризується поганими екологічними властивостями та володіє низькою стабільністю. Тому метою подальших досліджень буде знаходження і встановлення ефективних та простих методів, що дадуть змогу суттєво зменшити вміст ароматичних і ненасичених сполук без застосування гідрогенізаційних процесів.

Бібліографічний список

1. Europe – 91% of all End of Life Tyres collected and treated in 2018 // ETRMA - European Tyre & Rubber Manufacturers' Association [Electronic Resource]. 2020. URL: <https://www.etrma.org/>
2. Williams P. T. Pyrolysis of waste tyres: A review // *Waste Management*. 2013. 33(8). P. 1714–1728. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
3. Fernández A. M., Barriocanal C., Alvarez R. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 203–204. P. 236–243. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.014>
4. Nagursky A., Khlbyshyn Y., Grynyshyn O., Bitumen compositions for cold applied roofing products // *Chemistry & Chemical Technology* 2017. Vol. 11. №2. P. 226–229. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht11.02.226>
5. Sienkiewicz M., Janik H., Borzdzowska-Labuda K., Kucińska-Lipka J. Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. // *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 147. P. 560–571. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.121>
6. Qijing Wu, Shuai Leng, Qianqian Zhang, Jun Xiao. Resource and environmental assessment of pyrolysis-based high-value utilization of waste passenger tires // *Waste Management*. 2021. Vol. 126. P. 201–208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.008>
7. Berruoco C., Esperanza E., Mastral F. J., Ceamanos J., Garcia-Bacaicoa P. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005. Vol. 74(1–2). P. 245–253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.0.007>
8. Oledzka E., Sobczak M., Pysklo L., Luksa A. Technological and economical aspects of the pyrolysis of end-of-life tyres and the refining of the products obtained // *Polimery*. 2006. Vol. 51(06). P. 407–414. DOI: <https://doi.org/10.14314/polimery.2006.407>
9. Bao-kui Yi, Chun-yuan Ma, Gui-fang Chen, Shou-yun Chen Study on Pyrolysis of Used Tyre in Subcritical and Supercritical Water // *International Conference on Energy and Environment Technology* 2009. DOI: <https://doi.org/10.1109/ICEET.2009.427>
10. Huang H., Tang L. and C. Z. Wu. Characterization of Gaseous and Solid Product from Thermal Plasma Pyrolysis of Waste Rubber // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37(19). P. 4463–4467. DOI: <https://doi.org/10.1021/es034193c>
11. Huang H., Tang L. Pyrolysis treatment of waste tire powder in a capacitively coupled RF plasma reactor // *Energy Conversion and Management*. 2009. Vol. 50(3). P. 611–617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.10.023>
12. Williams P. T., Brindle A. J., Fluidised bed catalytic pyrolysis of scrap tyres: Influence of catalyst: tyre ratio and catalyst temperature // *Waste Management & Research*. 2002. Vol. 20(6). P. 546–555. DOI: <https://doi.org/10.1177/0734242X0202000609>
13. Boyu Qu, Aimin Li, Yi Qu, Tian Wang, Yun Zhang, Xin Wang, Yuan Gao, Weng Fu, Guozhao Ji. Kinetic analysis of waste tire pyrolysis with metal oxide and zeolitic catalysts // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020. 152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104949>
14. López Gartzén, Olazar Martín, Aguado Roberto, Bilbao Javier. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor // *Fuel*. 2010. Vol. 89(8). P. 1946–1952. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.029>
15. Zhiwei Wang, Kiranraj G. Burra, Mengju Zhang, Xueqin Li, Matteo Policella, Tingzhou Lei, Ashwani K. Gupta. Co-pyrolysis of waste tire and pine bark for syngas and char production // *Fuel*. 2020. Article 117878. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117878>
16. Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A. Progress in Used Tyres Management in the European Union: A Review. // *Waste Management*, Vol. 32, №. 10, 2012. P. 1742–1751. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
17. Edward L. K., Mui Danny C. K. Ko, Gordon McKay. Production of active carbons from waste tyres – a review // *Carbon*. 2004. Vol. 42(14). P. 2789–2805. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.023>
18. Al-Rahbi A. S., Williams P. T. Production of activated carbons from waste tyres for low temperature NOx control // *Waste management*. 2016. T. 49. - P. 188–195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.030>
19. Hooshang Pakdel, Dana Magdalena, Pantea Christian Roy Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001. Vol. 57(1). P. 91–107. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00136-4)
20. Isabel de Marco Rodriguez, M. F. Laresgoiti, M. A. Cabrero, A. Torres, M. J. Chomón, B. Caballero Pyrolysis of scrap tyres // *Fuel Processing Technology*. 2001. Vol. 72(1). P. 9–22. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00174-6)

Рукотис надійшов до редакції 19.01.2022



THE OBTAINING AND STUDYING OF THE COMPOSITION OF CAR TIRE BASED LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS

© S. V. Pyshiev, Doctor of Technical Sciences, Yu. V. Lipko, A. O. Shlyakhova, B. A. Korchak, Ph.D. in technical sciences (Lviv Polytechnic National University, 79013, Lviv, Bandera street, 12, Ukraine)

The actual problem of the accumulation of used car tires in the environment has been considered and rational ways of its solving have been proposed. The "traditional" (thermal) method has been considered, the essence of which lies in the following technological operations: the extraction of metal parts from the tires, the grinding of the obtained rubber material and its heating to high temperatures without air access. The result products of the pyrolysis of used car tires are gas, liquid fraction and carbon black. To carry out the process of pyrolysis of used car tires, a basic technological scheme of the process has been proposed, which was implemented on a pilot scale. The main product is liquid pyrolysis products of used car tires, the mass yield of which is about 35 %.

In order to search a further rational use of liquid pyrolysis products of used car tires, a number of their physicochemical properties and fractional composition have been analysed, and their hydrocarbon composition has been determined. Comparison of the characteristics of liquid pyrolysis products of used car tires with the requirements of regulatory documents for commercial fuels allowed to assert that these materials cannot be used as a component of boiler fuel. The main reason for this conclusion is the low flash point in the open crucible. After the removing of gasoline fractions from the liquid products of pyrolysis of used car tires (boiling temperature 200 °C), the resulting residue (boiling temperature > 200 °C) met the requirements of DSTU 4058-2001 for fuel oils of grades "40" and "100". This fact allows to use such a material as a component of boiler fuel.

The possibility of using gasoline fractions as components of commercial gasoline is analyzed. The revealed high content of aromatic compounds and a relatively high content of unsaturated hydrocarbons in the composition of the fractions (fr. with a boiling interval of 140–200 °C and fr. with initial boiling point of 140 °C) are unacceptable for gasoline fractions. Establishing effective and simple methods for reducing the content of aromatic and unsaturated compounds without significant reconstruction of the installation will be the goal of further research.

Key words: used car tires, pyrolysis, liquid pyrolysis products, chromatography, boiler fuel, gasoline fractions.

Corresponding author S. V. Pyshiev, e-mail: gsjva@polymet.lviv.ua

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

© С. В. Пышев, докт. техн. наук, Ю. В. Липко, А. О. Шляхова, Б. А. Корчак, канд. техн. наук (Национальный университет "Львовская политехника", 79013, г. Львов, ул. С. Бандеры, 12, Украина)

Рассмотрена актуальная проблема накопления отработанных автомобильных шин в окружающей среде и предложены рациональные пути ее решения. Рассмотрен «традиционный» (термический) метод, суть которого заключается в следующих технологических операциях: высвобождение из шин металлических частей, измельчение оставшегося после осуществления этой операции резинового материала и его нагревание до высоких температур без доступа воздуха. В результате пиролиза отработанных автомобильных шин получают газ, жидкую фракцию и твердый углерод. Для проведения процесса пиролиза отработанных автомобильных шин предложена принципиальная технологическая схема процесса, которая реализована в опытно-промышленном масштабе. Целевым продуктом являются жидкие продукты пиролиза отработанных автомобильных шин, массовый выход которых составляет около 35 % по массе.

С целью дальнейшего рационального использования жидких продуктов пиролиза отработанных автомобильных шин проведен анализ ряда их физико-химических свойств, фракционного состава и определен их углеводородный состав. Сравнение характеристики жидких продуктов пиролиза отработанных автомобильных шин с требованиями нормативных документов к товарным топливам дало основание утверждать, что рассматриваемые материалы не могут применяться как компонент котельного топлива. Первоочередной причиной подобного вывода является низкая температура вспышки в открытом тигле. После удаления из жидких продуктов пиролиза отработанных автомобильных шин бензиновых фракций (п. к. 200 °C) полученный остаток (п. к. >200 °C) соответствует требованиям ДСТУ 4058-2001 к мазутам марок «40» и «100», что позволяет использовать его как компонент котельного топлива.

Проанализирована возможность применения бензиновых фракций в качестве компонентов товарных бензинов. Выявленное высокое содержание ароматических соединений и сравнительно высокое содержание ненасыщенных углеводородов в составе фракций (фр. с пределами выкипания 140–200 °C и фр. с п. к. 140 °C) недопустимо для бензиновых фракций. Установление эффективных и простых методов уменьшения содержания ароматических и ненасыщенных соединений без существенной реконструкции установки будет целью дальнейших исследований.

Ключевые слова: отработанные автомобильные шины, пиролиз, жидкие продукты пиролиза, хроматография, котельное топливо, бензиновые фракции.

Автор для переписки С. В. Пышев, e-mail: gsjva@polymet.lviv.ua