# Промышленная теплоэнергетика (05.14.04)

## УДК 620.9:662.92.001.5 DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-37-48

## Теплотехнические характеристики процесса пиролиза отработанных шин

### С.К. Попов, В.Д. Ванюшкин, Э.А. Сериков

Ежегодное существенное пополнение количества отработанных автомобильных шин порождает серьезную экологическую проблему и делает актуальным дальнейший поиск эффективных ресурсосберегающих способов их утилизации. Растет число исследований процессов термохимической конверсии отходов шин, в том числе процесса пиролиза с получением ценных продуктов: твердой фракции (коксового остатка), жидкой углеводородной фракции (пиролизного масла) и неконденсирующейся газообразной фракции (пиролизного газа). Представлен обзор промышленных и опытно-промышленных пиролизных установок и реакторов. Для реализации непрерывного процесса наиболее перспективны вращающийся барабанный реактор, шахтный и шнековый реакторы.

Разработка новых ресурсосберегающих решений по пиролизу отходов шин требует знания теплотехнических характеристик данного процесса, включающих информацию о материальных и тепловых потоках реактора пиролиза. Представлены состав и теплотехнические свойства отходов шин, а также удельные выходы, состав и топливные свойства материальных потоков продуктов пиролиза: пиролизного газа, пиролизного масла и коксового остатка.

Информация о структуре теплового баланса установки или реактора пиролиза либо отсутствует, либо является неполной. На основе литературных данных сформирован и исследован тепловой баланс промышленной пиролизной установки со шнековыми реакторами, характеризующейся удельной теплотой термодеструкции 0,640 МДж/(кг шин). Результаты расчета коррелируют с данными, опубликованными для промышленной установки. Информация о структуре теплового баланса пиролизной камеры достаточно корректна для использования в инженерной практике.

Установлено, что удельное теплопотребление процесса пиролиза составляет 2,269 МДж/(кг шин). Оно может быть использовано при расчете пиролизных установок с иными конструкциями реакторов пиролиза.

Ключевые слова: пиролиз, материальный и тепловой балансы, удельное теплопотребление, отходы шин.

Для цитирования: Попов С.К., Ванюшкин В.Д., Сериков Э.А. Теплотехнические характеристики процесса пиролиза отработанных шин // Вестник МЭИ. 2021. № 6. С. 37—48. DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-37-48.

# Thermal Characteristics of the Waste Tire Pyrolysis Process

## S.K. Popov, V.D. Vanyushkin, E.A. Serikov

A significant annual growth in the number of spent car tires creates a serious environmental problem and calls for the need to continue searching for efficient resource-saving methods of their recycling. There is a growing number of efforts aimed at studying waste tire thermochemical conversion processes, including their pyrolysis to obtain valuable products, including a solid fraction (coke residue), liquid hydrocarbon fraction (pyrolysis oil), and noncondensable gaseous fraction (pyrolysis gas). Commercial and pilot pyrolysis plants and reactors are reviewed. A rotating drum reactor, shaft and screw reactors are the most promising solutions for implementing a continuous process.

The development of new resource-saving solutions for the pyrolysis of waste tire requires knowledge of the thermal characteristics of this process, including information on the material and heat flows in the pyrolysis reactor. The composition and thermal properties of waste tire, as well as specific outputs, composition and fuel properties of pyrolysis product material flows, including pyrolysis gas, pyrolysis oil and coke residue, are presented.

Information on the pyrolysis plant or reactor heat balance structure is either absent or incomplete. Based on the data available in the literature, the heat balance of a commercial pyrolysis plant equipped with screw reactors characterized by a specific thermal destruction heat of 0.640 MJ/(kg of tires) is drawn up and studied. The numerical analysis results correlate with the data published for the commercial-grade plant. Information on the pyrolysis chamber heat balance structure is correct enough for use in engineering practice.

It has been found that the specific heat consumption for the pyrolysis process is 2.269 MJ/(kg of tires). This value can be used in numerically analyzing pyrolysis plants equipped with other designs of pyrolysis reactors.

Key words: pyrolysis, material and heat balances, specific heat consumption, waste tires.

*For citation:* Popov S.K., Vanyushkin V.D., Serikov E.A. Thermal Characteristics of the Waste Tire Pyrolysis Process. Bulletin of MPEI. 2021;6:37–48. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-37-48.

#### Введение

Количество отработанных автомобильных шин ежегодно пополняется на 1 млрд [1, 2]. Более 50% выбрасываются на свалки без какой-либо переработки, что порождает серьезную экологическую проблему и делает актуальным дальнейший поиск эффективных ресурсосберегающих способов утилизации отходов.

В последнее время наблюдается рост числа исследований процессов термохимической конверсии отходов шин, в том числе безокислительной конверсии (пиролиза) с получением ценных продуктов: твердой фракции — коксового остатка (технического углерода), жидкой углеводородной фракции (пиролизного масла) и неконденсирующейся газообразной фракции (пиролизного газа) [3 — 10]. Обзор лабораторных исследований процесса пиролиза отходов шин представлен в [11]. Ряд исследований доведен до уровня опытнопромышленных и промышленных установок.

В [12] описан реактор периодического действия, отапливаемый пиролизным газом и коксовым остатком. Исходный материал размещают в корзине и загружают в герметизируемую реторту с внешним обогревом. Охлаждение реторты — продувкой углекислым газом. Производительность — 1000 т/г или 1000/8760 = 0,114 т/ч.

Комплекс работ, выполненных под руководством В. Калитко в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси (ИТМО), привел к созданию промышленной установки пиролиза отходов шин, реализованной для ENRESTEC Co. (Тайвань) в 2006 — 2008 гг. [4 — 7, 13 — 17]. Установка спроектирована как двухпоточная система пиролиза (по 1 т/ч каждая линия). Процесс реализуется в шнековых реакторах, обогреваемых извне продуктами горения части потока пиролизного масла и всего потока пиролизного газа. Одновременно генерируется пар, направляемый в рабочий объем реакторов для обеспечения взрывобезопасности, а также для повышения герметичности

реакторов (подавления присосов воздуха). Температура пиролиза — 400...450 °С. Установка вырабатывает качественный технический углерод с остаточным содержанием масел 1...2%.

Согласно [5], в ИТМО спроектирована туннельная печь пиролиза для переработки цельных шин. Шины размещают в емкостях (картриджах) и непрерывно перемещают по туннелю, подвергая прямому нагреву перегретым паром с температурой 500...600 °С. Печь была реализована в Литве в 2004 — 2005 гг. как промышленная установка производительностью 120 т/сут. Однако она была признана неэффективной как из-за невысокой производительности, так и вследствие низкого качества технического углерода.

Наиболее распространенными реакторами являются вращающаяся барабанная печь, шахтная печь с плотным фильтруемым слоем, шнековая печь, реактор с вакуумированием и псевдоожиженным (кипящим) слоем [18].

Критический обзор условий реализации пиролиза отходов шин в реакторах различного типа дан в [19]. Сделан вывод о предпочтительности использования вращающихся барабанных печей, печей с кипящим или подвижным слоем для реализации непрерывного процесса пиролиза.

В таблице 1 приведены характеристики ряда промышленных и опытно-промышленных установок пиролиза отходов шин [18]. Реакторы пиролиза шин периодического действия обычно обладают производительностью 1...2 т/сут., для увеличения пропускной способности могут быть добавлены дополнительные модули. С целью увеличения производительности разработаны непрерывно действующие реакторы пиролиза шин, среди которых наиболее востребованы барабанные вращающиеся печи.

Компания Xinxiang Doing Renewable Energy Equipment Co. Ltd. (КНР) производит несколько типоразмеров установок непрерывного пиролиза шин с

Таблица 1

Компания	Месторасположение установки	Тип реактора	Производительность, т/сут.
Splainex Ltd	Нидерланды	Вращающаяся печь	20
Xinxiang Doing Renewable Energy Equipment Co. Ltd	Xinxiang, KHP	Вращающаяся печь	612
RESEM	KHP	Вращающаяся печь	820
Kouei Industries	Канада	Печь с плотным слоем	16
DG Engineering	ΦΡΓ	Вращающаяся печь	10
FAB India	Индия	Вращающаяся печь	512
Octagon Consolidated	Малайзия	Вращающаяся печь	2,4120
No-Waste Technology	ΦΡΓ	Печь с плотным слоем	4
PYReco	Великобритания	Вращающаяся печь	200
Pyrocrat Systems	Индия	Вращающаяся печь	210

Промышленные и опытно-промышленные пиролизные установки

производительностью от 6 до 10 т/сут. отработанных шин. Основной элемент установки — барабанный вращающийся реактор диаметром от 2,2 до 2,8 м и длиной от 5,5 до 8 м в зависимости от производительности. Скорость вращения — примерно 0,4 об./мин. Масло конденсируют в тяжелую и легкую фракции, предусмотрено включение каталитической камеры до конденсации масла. Сообщается, что выход масла составляет от 45 до 52 мас.%, кокса — 30 мас.%, стали — от 12 до 15 мас.%. Полученный газ очищают и сжигают, а горячие дымовые газы рециркулируют, чтобы провести косвенный нагрев реактора для обеспечения теплопотребления процесса пиролиза. Согласно [20], по состоянию на январь 2021 г. в провинции Юнань (КНР) работало 6 установок по 12 т/сут.

Компания FAB (Индия) выпускает аналогичные установки с вращающейся печью. Производительность реакторов составляет от 5 до 12 т/сут. отходов шин, диаметр реакторов — от 2,2 до 2,6 м, длина — от 6,0 до 6,6 м.

По данным компании No-Waste Technology (ФРГ) [18] в пиролизном реакторе с плотным слоем цельных (неизмельченных) шин из 1 т отходов шин получают 380 кг коксового остатка, 300 кг пиролизного масла, 170 кг стали и 150 кг пиролизного газа, в основном состоящего из метана.

Наиболее эффективно проблема ресурсосбережения при пиролизе отходов шин может быть решена в рамках организации непрерывного процесса. Это потребует знаний характеристик материальных потоков процесса пиролиза.

#### Характеристики отходов шин

В таблице 2 приведены сведения о составе шин, а в табл. 3 — теплотехнические характеристики отходов: результаты технического (Proximate-анализа) [21] и элементного (Ultimate-анализа) анализов отходов шин.

Высшая теплота сгорания отходов шин составляет 38,3 [26], 36,2 [27], 36,5 [28], 38,6 [29], 33,4 [30] МДж/кг.

#### Удельные выходы продуктов пиролиза

В [19] с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) установлено, что температура начала термической деградации отходов шин составляет 350 °С, а развитый процесс пиролиза протекает в диапазоне 450...700 °С.

Согласно [24], при температуре пиролиза 500 °С удельные массовые выходы компонентов продуктов пиролиза составляют: 35% коксового остатка, 50% пиролизного касла, 10% пиролизного газа и 5% стального корда.

В работе [31] представлены результаты многофакторного статистического анализа удельного выхода и состава продуктов пиролиза отходов шин в среде водорода при температурах 450, 500, 550 и 600 °С. Температурный диапазон 450...500 °С благоприятен для получения коксового остатка независимо от наличия/ отсутствия водорода. Напротив, более высокие температуры хороши для выхода жидкой и газообразной фракций. Максимум удельного выхода жидкой фракции наблюдался при 550 °С, когда 37 % исходной массы превратилось в жидкость. Установлено, что постоянный поток водорода способствует росту доли жидких продуктов пиролиза. Более того, водородная атмосфера увеличивает теплоту сгорания жидкой фракции.

Влияние температуры пиролиза отходов шин в диапазоне от 500 до 750 °С на удельные выходы продуктов исследовано в [32]. Показано, что суммарный выход углеводородов с ростом температуры пиролиза возрастает от 60 до 85%, при этом удельный выход жидкой фракции тем больше, чем меньше температура пиролиза.

Авторами [33] выполнен поиск оптимальных условий пиролиза измельченных отходов шин в реакторе с плотным фильтруемым слоем в атмосфере азота. Установлена оптимальная температура процесса (430 °C), при которой удельный выход коксового остатка составил 32,5%, пиролизного масла — 51,0%. При 460 °C эти величины составляют соответственно 34,1 и 53,0%.

Сводка данных по удельным выходам продуктов пиролиза дана в табл. 4.

Таблииа 2

# Состав шин легковых автомобилей на сухую массу, % [22]

$A^d$	$\mathbf{C}^{d}$	$\mathbf{H}^{d}$	$\mathbf{N}^{d}$	$\mathbf{O}^d$	S <sup>d</sup>
4,16	83,92	6,83	0,78	3,39	0,92

Таблица 3

#### Теплотехнический состав отходов шин

Волицио	Значение		
Беличина	[23, 24]	[25]	
Proximate-анализ (рабочая масса – as received $(r)$ basis, %):			
влажность М	0,20	4,700	
связанный углерод FC	29,4	26,28	
летучие VM	66,1	54,53	
зольность А	4,30	14,49	
Сумма $M + FC + VM + A$	100,0	100,00	
Ultimate-анализ (сухая беззольная мас- ca – dry ash-free ( <i>daf</i> ) basis, %):			
C	86,1	84,10	
Н	7,10	6,690	
0	3,30	7,210	
Ν	1,90	0,390	
S	1,6 0	1,610	
Сумма	100,0	100,00	

П р и м е ч а н и е. Результаты Proximate-анализа в третьей колонке [25] приведены для воздушно-сухой массы.

Вестник МЭИ. № 6. 2021

В [35] использован вращающийся барабанный реактор для изучения пиролиза шин при различных температурах. Реактор диаметром 0,3 м и длиной 3 м вращался со скоростью от 0,45 до 0,9 об./мин и обладал внешним электрообогревом, что соответствовало эффективной длине нагрева 1,8 м. Наивысший выход масла 45,1 мас.% был получен при температуре пиролиза 500 °C с выходом газа 13,6 мас.%. Максимальный выход газа составил 18,3 мас.% при 650 °C из-за вторичных реакций крекинга масляного пара при более высоких температурах и длительного времени пребывания газов в горячей зоне реактора.

#### Состав и топливные свойства пиролизного газа

В [29] установлено, что пиролизный газ состоит в основном из  $H_2$ , CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Согласно [18], основными компонентами пиролизного газа являются водород H<sub>2</sub>, метан CH<sub>4</sub>, этан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, этен  $C_{2}H_{4}$ , пропан  $C_{3}H_{8}$ , пропен  $C_{3}H_{6}$ , бутан  $C_{4}H_{10}$ , бутен  $C_4H_8$ , бутадиен  $C_4H_6$ , диоксид углерода  $CO_2$ , оксид углерода СО и сероводород H<sub>2</sub>S. В таблице 5 приведены данные по составу пиролизного газа.

Газ обладает значительной теплотворной способностью в диапазоне от 20 до 65 МДж/м<sup>3</sup> и более в зависимости от состава газа, который, в свою очередь, зависит от температуры пиролиза, скорости нагрева, типа реактора и т. д. [38, 40 — 42]. Многие исследователи отмечают, что газ имеет достаточную энергетическую ценность как топливо для обеспечения в реакторе необходимой температуры пиролиза.

В [41] проанализирован состав газов, образующихся при пиролизе шин различных типов и марок в реакторе периодического действия с неподвижным слоем при температуре 500 °C. Для каждого типа шин получался существенно иной состав газа. Например, выход водорода менялся от 13,8 до 27,6 об.%, выход метана — от 14,1 до 27,9 об.% в зависимости от типа шин.

Теплотворная способность газов также зависела от типа шин и составляла от 29,9 до 42,1 МДж/м<sup>3</sup>. В [43] сообщено о существенных отличиях в составе газов пиролиза шин разных марок. Так, для шести различных исследованных шин наблюдались отклонения более чем на 100% в концентрациях водорода, этана и этена.

#### Состав и топливные свойства пиролизного масла

Исследованию элементного состава, температуры вспышки, теплоты сгорания пиролизного масла в зависимости от условий его получения посвящено множество работ. Некоторые результаты приведены в табл. 6.

Согласно [18], теплотворная способность пиролизного масла составляет от 38 до 42,66 МДж/кг и сопоставима с калорийностью нефтяных топлив.

В [31] исследована зависимость удельного выхода и других характеристик пиролизного масла от температуры процесса и наличия/отсутствия водорода

Таблица 5

#### Состав пиролизного газа

45,00

49,09

41,30

39.16

34,10

40,00

35,00

37,59

IC	Содержание компонента, об.%			
компонент	[36]	[12]	[22]	
$CH_4$	26,73	30,4	23,92	
Углеводороды + $H_2S$	37,86	22,4	37,18	
Этан	—	14,3	9,000	
Этен	—		4,370	
Пропан	—	5,00	11,80	
Н-бутан	—	1,00	—	
Изобутан	—	2,10	7,640	
Гексан	—	—	0,190	
$H_2S$	—		4,180	
$N_2$	15,05		—	
$H_2$	14,87	17,9	26,06	
CO <sub>2</sub>	2,450	9,90	2,410	
СО	1,730	4,20	1,150	
O <sub>2</sub>	1,310			

Удел

5,00

2,39

13,6

7.94

12.9

9,10

10,0

16,5

ьные выходы продукто	ов пиролиза		
	Выход продуктов пиролиза, %		Истонные
Пиролизный газ	Пиролизное масло	Коксовый остаток	Источник

50,00

38,12

45,10

52.74

53,00

51,00

55,00

45.9

[12]

[34]

[35] [36]

[33]

[37]

[38]

[39]

#### Таблица б

# Теплотехнические характеристики пиролизного масла

Bernning	Значение			
Беличина	[43]	[35]	[44]	
Температура вспышки, °С	20,00	17,00	65,00	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	910,0	962,0	833,0	
С, масс. %	88,00	84,26	79,61	
Н, масс. %	9,400	10,39	10,04	
N, масс. %	0,450	0,420	0,940	
S, масс. %	1,500	1,540	0,110	
О, масс. %	0,500	3,390	9,300	
А, масс. %	0,002	следы	_	
Влажность, об. %	4,600	0,880	_	
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	42,00	41,70	42,66	

в рабочем пространстве реактора пиролиза. Результаты исследования даны в табл. 7.

Пиролиз в потоке водорода характеризуется большим выходом жидкой фракции для всех экспериментальных температур. При 550 и 600 °С наблюдается самый высокий прирост выхода жидкой фракции с переходом на водородную атмосферу — 18,5 и 32,7% соответственно.

#### Состав и теплота сгорания коксового остатка

Коксовый остаток (технический углерод) — твердый продукт пиролиза автомобильных шин. Это относительно хрупкий, жирный на ощупь черный продукт. В [45] коксовый остаток назван пирокарбоном и описан как однородный, тонко измельченный порошок черного цвета, нетоксичный, инертный материал с высоким содержанием углерода. При пиролизе отходов шин пирокарбон имеет следующий состав: до 80% чистого углерода, 18% золовых частиц и 2% влаги.

В таблице 8 дан состав коксового остатка на сухую массу. При этом влажность на аналитическую массу  $W^a = 0.53\%$ . Результаты технического и элементного анализов состава коксового остатка и его теплота сгорания представлены в табл. 9.

Приведены результаты исследования теплового баланса промышленной установки пиролиза отходов шин с целью оценки удельного теплопотребления процесса.

#### Материальный и тепловой балансы промышленной установки пиролиза отходов шин

В работе [5] изложены описание промышленной установки пиролиза отходов шин и данные по материальным и тепловым потокам. Схема установки изображена на рис. 1.

Основной элемент установки — пиролизная камера II с двумя шнековыми реакторами Р1 и Р2. Исходный материал ИМ (измельченные отходы шин) последовательно проходит реакторы Р1 и Р2, превращаясь в кокс (коксовый остаток, технический углерод). Образующаяся при этом газообразная фракция ГФ движется в противотоке с твердой фазой, также проходя последовательно оба шнековых реактора.

Пиролизная камера отапливается продуктами горения ПГ пиролизного масла и пиролизного газа, сжигаемых в камере сгорания І. Подача воздуха в камеру сгорания регулируется так, чтобы на выходе обеспечить у потока ПГ заданный уровень температуры продуктов горения  $t_1 = 900...1100$  °C.

Таблица 7

Режим пиролиза	Удельный массовый выход, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Высшая теплота сгорания, МДж/кг	Содержание серы, %	Зольность, %
450 °С без Н <sub>2</sub>	10,14	830	48,67	1,09	0,10
500 °С без Н <sub>2</sub>	17,91	850	47,24	1,06	0,04
550 °С без Н <sub>2</sub>	31,09	880	47,41	0,89	0,04
600 °С без Н <sub>2</sub>	24,57	860	46,95	1,07	0,04
450 °С с Н <sub>2</sub>	14,59	860	45,95	0,87	0,04
500 °С с Н <sub>2</sub>	20,47	850	48,06	0,78	0,04
550 °C c H <sub>2</sub>	37,25	870	47,34	0,67	0,08
600 °C c H <sub>2</sub>	32,56	880	47,93	0,80	0,03

#### Характеристики пиролизного масла

Таблица 8

#### Состав коксового остатка на сухую массу, % [36]

$A^d$	$\mathbf{C}^{d}$	$\mathbf{H}^{d}$	$\mathbf{N}^{d}$	$\mathbf{O}^d$	$\mathbb{S}^d$
12,78	85,27	0,33	0,26	0	2,33

Таблица 9

Состав и топливные свойства коксового остатка

<b>D</b>	Значение			
Величина	[35]	[34]	[24]	
Proximate-анализ (%):				
влажность ( $M$ , as received)	2,350	3,570		
связанный углерод (FC, dry)	71,54	71,89	81,55	
летучие (VM, dry)	16,14	12,78	4,350	
зольность ( <i>Ash</i> , dry)	12,32	15,33	14,10	
Сумма FC+VM+Ash	100	100	100	
Ultimate-анализ ( <i>daf</i> , %):				
С	82,17	85,31		
Н	2,280	1,770	_	
N	0,610	0,340		
S	2,320	2,130		
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	31,50	30,70		





I — камера сгорания; II — пиролизная камера; III — испаритель; IV, V — масляный и паровой конденсаторы; VI — сепаратор; P1, P2 — шнековые реакторы; СП — спиральный пароперегреватель; ИМ — исходный материал; НП, ПП — насыщенный и перегретый пар; ГФ — газообразная фракция; ПГ — продукты горения; ОГ, УГ — отходящие и уходящие газы; В — вода; М — пиролизное масло

Чтобы исключить присосы и обеспечить взрывобезопасность пиролизного газа в рабочий объем реакторов вводят перегретый пар ПП. С этой целью в пиролизную камеру из испарителя III направляют насыщенный пар НП, нагревающийся в спиральном пароперегревателе СП, навитом на каждый из реакторов. Из пароперегревателя пар попадает внутрь реактора, где смешивается с газообразной фракцией, образующейся в ходе пиролиза. Данная смесь переходит из пиролизной камеры в масляный конденсатор IV, а затем — в паровой конденсатор V, в результате чего формируется поток сконденсировавшегося пиролизного масла и осушенного пиролизного газа. Часть пиролизного масла и весь поток пиролизного газа идут в камеру сгорания I.

Продукты горения, использованные для отопления пиролизной камеры, составляют на выходе из нее поток отходящих газов ОГ с температурой  $t_2 = 480$  °C и направляются в испаритель III, после чего сбрасываются в атмосферу (поток уходящих газов УГ). Конденсат, образовавшийся в паровом конденсаторе V, следует в сепаратор VI для отделения пиролизного масла. Образующаяся при этом вода повторно попадает в испаритель.

Представляет интерес задача составления тепловых балансов элементов установки с целью анализа их структуры и определения важной характеристики процесса — удельного теплопотребления рассматриваемого процесса пиролиза.

Уравнение теплового баланса камеры сгорания:

$$Q_{oil} + Q_{gas} = Q_{waste} (t_1) + Q_{env};$$

$$Q_{oil} = G_{oil}^{burn} Q_{low.oil}^r; \quad Q_{gas} = B_{gas} Q_{low.gas};$$

$$Q_{waste} (t_1) = Q_{waste}^{oil} (t_1) + Q_{waste}^{gas} (t_1);$$

$$Q_{env} = (1 - k_{save}) (Q_{oil} + Q_{gas}),$$
(1)

где  $Q_{oil}, Q_{gas}$  — химически связанная теплота пиролизных масла и газа;  $G_{oil}^{burn}$  — массовый расход пиролизного масла, подаваемого на сжигание, кг/с;  $Q_{lowoil}^{r}$  – низшая теплота сгорания пиролизного масла в расчете на рабочую массу, кДж/кг; В<sub>дах</sub> — объемный расход пиролизного газа, м<sup>3</sup>/с;  $Q_{low,gas}$  — низшая теплота сгорания пиролизного газа, кДж/м<sup>3</sup>;  $Q_{env}$  — теплота, теряемая в окружающую среду через ограждение камеры;  $k_{save}$  коэффициент сохранения теплоты, учитывающий наличие тепловых потерь через ограждение камеры в окружающую среду; t<sub>1</sub> — температура продуктов горения на выходе из камеры сгорания (на входе в камеру пиролиза), °С (объемные расходы приведены к нормальным условиям: 0 °С, давление — 0,1013 МПа);  $Q_{waste}(t)$  — тепловой поток с продуктами горения при температуре t, складывающийся из теплового потока с продуктами горения пиролизного масла  $Q_{waste}^{oil}\left(t
ight)$  и теплового потока с продуктами горения пиролизного газа  $Q_{waste}^{gas}(t)$ .

Полагая, что в камере идет полное горение обоих топлив, расчет материального баланса процесса горения и теплового потока  $Q_{waste}(t)$  может быть выполнен по известным методикам [46].

Согласно [5], при массовом расходе шин 750 кг/ч (или  $G_{tire} = 750/3600 = 0,2083$  кг/с) расход пиролизного масла на сжигание составляет 30 кг/ч (или  $G_{oil} =$  $= 30/3600 = 8,333\cdot10^{-3}$  кг/с), расход пиролизного газа — 75 м<sup>3</sup>/ч (или  $B_{gas} = 75/3600 = 2,083\cdot10^{-2}$  м<sup>3</sup>/с); теплоты сгорания —  $Q_{lowoil}^{r} = 42000$  кДж/кг,  $Q_{lowgas} = 39000$  кДж/м<sup>3</sup>; коэффициенты расхода воздуха на сжигание пиролизного масла —  $\alpha_{oil}^{air} = 1,30...1,35$ , на сжигание пиролизного газа —  $\alpha_{gas}^{air} = 1,05...1,10$ ; для обеспечения заданной температуры  $t_1 = 900...1100$  °С предусмотрен ввод дополнительного воздуха на разбавление продуктов горения.

Для расчета  $Q_{waste}^{oil}(t)$  и  $Q_{waste}^{gas}(t)$  требуется знать составы пиролизного масла и пиролизного газа, которые в [5] не представлены.

Выбирем для пиролизного масла элементный состав на сухую беззольную массу согласно [35] (см. табл. 6): С — 84,26; Н — 10,89; О — 3,39; N — 0,42; S — 1,04%.

Возьмем для пиролизного газа два варианта состава: вариант 1 (колонка 2 в табл. 5) с  $Q_{low,gas} =$  = 36730 кДж/м<sup>3</sup> [36]; вариант 2 (колонка 4 в табл. 5) с  $Q_{low,gas} =$  45070 кДж/м<sup>3</sup> [22]. Приведенная в [5] величина  $Q_{low,gas} =$  39000 кДж/м<sup>3</sup> лежит в диапазоне значений, охваченных рассматриваемыми вариантами.

Ввод дополнительного воздуха на разбавление продуктов горения учтен в расчетах через величину  $\alpha_{gas}^{air}$ . Уравнение (1) может быть использовано для определения величины  $\alpha_{gas}^{air}$ , обеспечивающей поддержание температуры  $t_1$  в диапазоне 900...1100 °С.

Уравнение теплового баланса пиролизной камеры:

$$\begin{aligned} Q_{tyre}^{in} + Q_{waste} \left(t_{1}\right) + Q_{steam}^{in} &= \\ &= \Delta Q + Q_{coke}^{out} + Q_{oil}^{out} + Q_{gas}^{out} + Q_{steam}^{out} + Q_{waste} \left(t_{2}\right) + Q_{env}; \quad (2) \\ &Q_{env} = \left(1 - k_{save}\right) \left(Q_{waste} \left(t_{1}\right) - Q_{waste} \left(t_{2}\right)\right). \end{aligned}$$

Слагаемые данного уравнения описываются следующими формулами:

$$Q_{tyre}^{in} = G_{tyre}Q_{low.tyre}^{r};$$

$$Q_{steam}^{oin} = G_{steam}\left(r_{evapor} + c_{water} t_{boil}\right);$$

$$Q_{coke}^{out} = m_{coke}G_{tyre}\left(Q_{low.coke}^{r} + c_{coke} t_{pyrol}\right);$$

$$Q_{oil}^{out} = m_{oil}G_{tyre}\left(Q_{low.oil}^{r} + c_{oil} t_{pyrol}\right);$$
(3)

$$\begin{aligned} Q_{gas}^{out} &= \frac{m_{gas}}{\rho_{gas}} G_{tyre} \left( Q_{low.gas} + c_{gas} \left( t_{pyrol} \right) t_{pyrol} \right); \\ Q_{steam}^{out} &= G_{steam} \left( r_{evapor} + c_{steam} \left( t_{pyrol} \right) t_{pyrol} \right), \end{aligned}$$

где  $\Delta Q$  — теплота, расходуемая на эндотермические реакции пиролиза;  $Q_{yre}^{in}$  — химически связанная теплота отходов шин;  $G_{yre}$  — массовый расход шин, кг/с;  $Q_{low,bre}^{r}$ ,  $Q_{low,coke}^{r}$  — низшая теплота сгорания отходов шин и коксового остатка в расчете на рабочую массу, кДж/кг;  $Q_{steam}^{in}$  — теплота насыщенного пара на входе в камеру;  $G_{steam}$  — массовый расход пара, кг/с;  $r_{evapor} = 2261$  кДж/кг — скрытая теплота испарения воды при температуре кипения  $t_{boil} = 100$  °C;  $c_{water} = 4,19$  кДж/(кг·°C) — удельные теплоемкость воды;  $c_{coke}$ ,  $c_{sie}$ ,  $c_{steam}(t_{pyrol})$  — удельные теплоемкости коксового остатка, пиролизного масла и

водяного пара, кДж/(кг·°С), при температуре продуктов пиролиза  $t_{pyrol}$ , °С;  $c_{gas}(t_{pyrol})$  — удельная теплоемкость пиролизного газа при температуре  $t_{pyrol}$ , кДж/(м<sup>3.</sup>°С);  $m_{coke}$ ,  $m_{oil}$ ,  $m_{gas}$  — удельные массовые выходы коксового остатка, пиролизного масла и пиролизного газа, кг/(кг шин);  $\rho_{gas}$  — плотность пиролизного газа при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;  $t_2$  — температура продуктов горения на выходе из камеры пиролиза (на входе в испаритель), °С.

Очевидно, что

$$m_{coke} + m_{oil} + m_{gas} = 1.$$
 (4)

Поскольку в установке весь пиролизный газ сжигается в камере сгорания, то справедливо уравнение

$$B_{gas} = \frac{m_{gas}}{\rho_{gas}} G_{tyre}.$$
 (5)

Важной характеристикой является теплота, расходуемая на эндотермические реакции пиролиза (или удельная теплота термодеструкции [5]), кДж/(кг шин):

$$\Delta q = \frac{\Delta Q}{G_{tyre}}.$$
(6)

Согласно оценке [5], величина  $\Delta q$  при температуре пиролиза 400...450 °С составляет приблизительно 640 кДж/(кг·шин).

Взяв за основу данные, содержащиеся в [5], примем:  $G_{steam} = 250$  кг/ч (или 6,9·10<sup>-2</sup> кг/с); температура продуктов пиролиза —  $t_{pyrol} = 400$  °C;  $t_2 = 480$  °C;  $m_{coke} = 0.35$ ;  $m_{oil} = 0.55$ ;  $m_{gas} = 0.10$ .

Недостающие в [5] данные по теплоте сгорания отходов шин  $Q_{low,pre}^r$  и коксового остатка  $Q_{low,coke}^r$  восполним следующим образом. Для отходов шин возьмем результаты Proximate- и Ultimate-анализов из [23, 24], значение высшей теплоты сгорания 38600 кДж/кг — из [29], отсюда получим  $Q_{low,pre}^r$  = 37060 кДж/кг. Соответственно для коксового остатка заимствуем состав сухой массы из [36], значение высшей теплоты сгорания 31500 кДж/кг — из [35]. Отсюда  $Q_{low,coke}^r$  = 31430 кДж/кг.

В [5] коэффициент сохранения теплоты  $k_{save} = 0,903$ . Поскольку это приблизительная оценка, то целесообразно провести исследование зависимости режимных показателей установки от  $k_{save}$  для двух вариантов состава пиролизного газа. Результаты решения системы уравнений (1) — (6), выполненного при  $\alpha_{gas}^{air} = 3,1$ , показаны на рис. 2.

Тепловой баланс камеры пиролиза с удельной теплотой термодеструкции  $\Delta q = 640$  кДж/(кг·шин), совпадающей с оценкой из [5], получается из решения системы уравнений при  $k_{save} = 0,95$  (в случае выбора второго варианта состава пиролизного газа с  $Q_{lowgas} =$ = 45070 кДж/м<sup>3</sup>), при этом  $t_2 = 941$  °C. Структура теплового баланса камеры пиролиза для этих условий дана в табл. 10.



Рис. 2. Зависимости  $\Delta q$  и температуры газов на выходе из камеры сгорания от  $k_{save}$  для различных составов пиролизного газа: *1*, 2 — газы с теплотой сгорания 36730 и 45070 кДж/м<sup>3</sup>; 3 – данные [5]

Анализ полученных результатов приводит к следующим выводам.

Использование исходных данных не из одного, а из нескольких источников вносит дополнительную погрешность в получаемые результаты (наряду с погрешностью эксперимента). Тем не менее, итоги расчета (линии 1 и 2 на рис. 2) коррелируют с данными, опубликованными для промышленной установки (точка 3 на рис. 2). Это дает основание считать информацию о структуре теплового баланса пиролизной камеры (см. табл. 10) достаточно корректной для применения в инженерной практике.

# Оценка удельного теплопотребления процесса пиролиза

Разделив все слагаемые  $Q_i^j$  уравнения (2) на  $G_{iyre}$  и перейдя к удельным теплотам (кДж/(кг·шин))

$$q_i^j = \frac{Q_i^j}{G_{tyre}}$$

получим уравнение теплового баланса камеры пиролиза в размерности кДж/(кг шин):

1000000000000000	Таблица	1	0
------------------	---------	---	---

#### Тепловой баланс камеры пиролиза

Приход				
Наименование	МДж/кг	%		
Теплота отходов шин	37,060	84,550		
Теплота насыщенного пара	0,893	2,0400		
Теплота дымовых газов на входе	5,876	13,410		
Итого	43,829	100,00		
Расход				
Наименование	МДж/кг	%		
Теплота коксового остатка	11,140	25,41		
Теплота пиролизного масла	23,320	53,21		
Теплота пиролизного газа	4,717	10,76		
Теплота перегретого пара	1,013	2,31		
Теплота дымовых газов на выходе	2,847	6,50		
Теплопотери в окружающую среду	0,152	0,35		
Удельная теплота термодеструкции	0,640	1,46		
Итого	43,829	100,00		

$$q_{tyre}^{in} + q_{waste} \left(t_{1}\right) + q_{steam}^{in} = \Delta q + q_{coke}^{out} + q_{out}^{out} + q_{eas}^{out} + q_{steam}^{out} + q_{waste} \left(t_{2}\right) + q_{env}.$$
(7)

Анализ данного уравнения приводит к выводу, что удельное теплопотребление процесса пиролиза связано с компонентами (7) соотношением

$$q_{add} = q_{waste}(t_1) - q_{waste}(t_2) + q_{steam}^{in} - q_{steam}^{out} - \Delta q_{steam}^{out}$$

Для промышленной установки пиролиза, используя данные табл. 10, получим

Данное значение можно рассматривать как оценку теплопотребления процесса пиролиза отходов шин.

#### Заключение

Анализ состояния проблемы утилизации отходов шин и направлений ее решения показал, что одним из перспективных ресурсосберегающих направлений является низкотемпературный пиролиз с получением товарных продуктов. Реализация процесса возможна в установке непрерывного действия, включающей в свой состав теплотехнологический реактор — барабанную печь с внешним обогревом.

Сопоставительный анализ литературных данных по удельным расходам и теплотехническим характеристикам материальных потоков процесса пиролиза свидетельствует о значительном разбросе значений указанных величин. Установлены диапазоны варьирования ряда теплотехнических характеристик.

С учетом опубликованных данных изучен тепловой баланс промышленной установки пиролиза со

шнековыми реакторами, характеризующейся удельной теплотой термодеструкции 0,640 МДж/(кг·шин). Установлено, что удельное теплопотребление процесса пиролиза составляет 2,269 МДж/(кг·шин).

Результаты исследования дают основание считать полученную информацию о структуре теплового ба-

#### Литература

1. Williams P.T. Pyrolysis of Waste Tyres: A Review // Waste Management. 2013. V. 33. No. 8. Pp. 1714—1728.

2. **The Composition** of a Tyre: Typical Components. Banbury: The Waste & Resources Action Programme, 2006.

3. **Ramirez-Canon A.** Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream // Environments. 2018. V. 5. Pp. 72–83.

4. **Kalitko V.A.** Steam-thermal Recycling of Tire Shreds: Calculation of the Rate of Explosion-proof Feed of Steam // J. Engineering Phys. and Thermophys. 2008. V. 81. No. 4. Pp. 781—786.

5. **Kalitko U.** Waste Tire Pyrolysis: Heat-Mass Balances & New Engineering Solutions with Steam // J. Solid Waste Techn. and Management. 2012. V. 6. Pp. 1—32.

6. Kalitko U. Triple-screw Reactor & Jet Venturi Condenser for Scrap Tire Pyrolysis Recycling with Steam [Электрон. pecypc] www.researchgate.net/publication/233965315\_new\_tire\_pyrolysis\_prospect\_ for 2013 (дата обращения 08.05.2021).

7. Kalitko U. Waste Moving-Stirring Bed in Thermal Processing of Auger or Kiln Pyrolysis Reactor: Math Model Engineering Solution for the Effective Cross-Section Charge of Reactors [Электрон. ресурс] www.researchgate.net/publication/275649560 (дата обращения 08.05.2021).

8. **Castaldi M.J., Kwon E., Weiss B.** Beneficial use of Waste Tires: an Integrated Gasification and Combustion Process Design via Thermogravimetric Analysis (TGA) of Styrene-Butadiene Rubber (SBR) and Polyisoprene (IR) // Environmental Eng. Sci. 2007. V. 24. No. 8. Pp. 1160—1178.

9. Naveed S., Malik A., Ramzan N., Akram M. A Comparative Study of Gasification of Food Waste (FW), Poultry Waste (PW), Municipal Solid Waste (MSW) and Used Tires (UT) // Nucleus. 2009. V. 46. Pp. 77–81.

10. **Kiser J.V.L.** Scrap-tire Pyrolysis: The Impossible Dream? // Scrap Magazine. 2002. V. 59. No. 5. Pp. 34—41.

11. **Попов С. К., Ванюшкин В.Д., Валинеева А.А.** Моделирование и исследование охлаждения твердых продуктов пиролиза отходов шин // Вестник МЭИ. 2020. № 6. С. 18—28.

12. Переработка отработанных автомобильных шин методом низкотемпературного пиролиза [Электрон. pecypc] www.msd.com.ua/sbornik-statej-iinformacionnyx-materialov-po-texnologiyam-pererabotkimunicipal-nyx-otxodov/pererabotka-otrabotannyxavtomobilnyx-shin-metodom-nizkotemperaturnogopiroliza (дата обращения 08.05.2021). ланса пиролизной камеры достаточно корректной для использования в инженерной практике.

Значение удельного теплопотребления процесса пиролиза можно применять при расчете пиролизных установок с иными конструкциями реакторов пиролиза например, для барабанных печей с внешним обогревом.

#### References

1. Williams P.T. Pyrolysis of Waste Tyres: A Review. Waste Management. 2013;33;8:1714—1728.

2. **The Composition** of a Tyre: Typical Components. Banbury: The Waste & Resources Action Programme, 2006.

3. **Ramirez-Canon A.** Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream. Environments. 2018;5:72—83.

4. Kalitko V.A. Steam-thermal Recycling of Tire Shreds: Calculation of the Rate of Explosion-proof Feed of Steam. J. Engineering Phys. and Thermophys. 2008;81;4:781—786.

5. Kalitko U. Waste Tire Pyrolysis: Heat-Mass Balances & New Engineering Solutions with Steam. J. Solid Waste Techn. and Management. 2012;6:1—32.

6. Kalitko U. Triple-screw Reactor & Jet Venturi Condenser for Scrap Tire Pyrolysis Recycling with Steam [Elektron. Resurs] www.researchgate.net/publication/233965315\_new\_tire\_pyrolysis\_prospect\_ for 2013 (Data Obrashcheniya 08.05.2021).

7. Kalitko U. Waste Moving-Stirring Bed in Thermal Processing of Auger or Kiln Pyrolysis Reactor: Math Model Engineering Solution for the Effective Cross-Section Charge of Reactors [Elektron. Resurs] www.researchgate.net/publication/275649560 (Data Obrashcheniya 08.05.2021).

8. **Castaldi M.J., Kwon E., Weiss B.** Beneficial use of Waste Tires: an Integrated Gasification and Combustion Process Design via Thermogravimetric Analysis (TGA) of Styrene-Butadiene Rubber (SBR) and Polyisoprene (IR). Environmental Eng. Sci. 2007;24;8:1160—1178.

9. Naveed S., Malik A., Ramzan N., Akram M. A Comparative Study of Gasification of Food Waste (FW), Poultry Waste (PW), Municipal Solid Waste (MSW) and Used Tires (UT). Nucleus. 2009;46:77—81.

10. **Kiser J.V.L.** Scrap-tire Pyrolysis: The Impossible Dream?. Scrap Magazine. 2002;59;5:34—41.

11. **Popov S.K., Vanyushkin V.D., Valineeva A.A.** Modelirovanie i Issledovanie Okhlazhdeniya Tverdykh Produktov Piroliza Otkhodov Shin. Vestnik MEI. 2020;6: 18—28. (in Russian).

12. **Pererabotka** Otrabotannykh Avtomobil'nykh Shin Metodom Nizkotemperaturnogo Piroliza [Elektron. Resurs] www.msd.com.ua/sbornik-statej-i-informacionnyxmaterialov-po-texnologiyam-pererabotki-municipalnyxotxodov/pererabotka-otrabotannyx-avtomobilnyx-shinmetodom-nizkotemperaturnogo-piroliza (Data Obrashcheniya 08.05.2021). (in Russian). 13. Kalitko V.A. e. a. Steam Thermolysis of Discarded Tires: Testing and Analyzing of the Specific Fuel Consumption with Tail Gas Burning, Steam Generation and Secondary Waste Slime Processing // J. Engineering Phys. and Thermophys. 2009. V. 82. No. 2. Pp. 236—245.

14. Kalitko U., Morgan Chun-Yao Wu. Tire Scrap Pyrolysis Recycling by Steaming Way: Heat-Mass Balance Solutions and Developments // Pyrolysis: Types, Processes, Industrial Sources and Products. N.-Y.: Nova Sci. Publ., 2009. Pp. 79—115.

15. **Kalitko V.A.** Tire Shreds Steam-Thermal Recycling Process Modernization and Development by Inherent Gas Burning with Steam // J. Engineering Phys. and Thermophys. 2010. V. 83. No. 1. Pp. 179—187.

16. **Kalitko V.A.** A Thermal-Hydrodynamic Lock Sealing with Steam Feeding for Tire Scrap Pyrolysis in Reactor of Screw Type // J. Engineering Phys. and Thermophys. 2010. V. 83. No. 2. Pp. 324—330.

17. Kalitko U. Waste Tire Pyrolysis Recycling with Steaming: Heat-Mass Balances & Engineering Solutions for By-Products Quality. In: Material Recycling. Edited by D.S. Achilias. InTechOpen Publishers // Material Recycling — Trends and Perspectives. London: IntechOpen, 2012. Pp. 213—236.

18. Williams P.T. Pyrolysis of Waste Tyres: a Review // Waste Management. 2013. V. 33. No. 8. Pp. 1714—1728.

19. Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J.M., Castano P. Opportunities and Barriers for Producing High Quality Guels from the Pyrolysis of Scrap Tires // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2016. V. 56. Pp. 745—759.

20. Xinxiang China [Электрон. pecypc] www.chinadoing.com (дата обращения 08.05.2021).

21. ГОСТ Р 53357—2013 (ИСО 17246:2010). Топливо твердое минеральное. Технический анализ.

22. Czajczynska D. Use of Pyrolytic Gas from Waste Tire as a Fuel: A review // Energy. 2017. V. 134. Pp. 1121—1131.

23. **Dinusha I.** Activated Carbon from Waste Tires [Электрон. pecypc] www.researchgate.net/publication/ 322750723\_ACTIVATED\_CARBON\_FROM\_WASTE\_ TIRES?channel=doi&linkId=5a6d692f0f7e9bd4ca6c14ea &showFulltext=true (дата обращения 08.05.2021).

24. **Teng H., Lin Yu-Chuan, Hsu Li-Yeh.** Production of Activated Carbon from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide // J. the Air & Waste Management Association. 2000. V. 50. No. 11. Pp. 1940—1946.

25. Geng J. Fabrication of Activated Carbon Using Two-step Co-pyrolysis of Used Rubber and Sawdust // Bioresources. 2017. V. 12(4). Pp. 8641—8652.

26. Lopez F.A., Centeno T.A., Alguacil F.J., Lobato B. Distillation of Granulated Scrap Tires in a Pilot Plant // J Hazard Mater. 2011. V. 190. Pp. 285—292.

27. Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Rodriguez J.J. Pyrolysis of Automobile Tyre Waste. Influence of Operating Variables and Kinetics Study // J. Analytical and Applied Pyrolysis. 2001. V. 58—59. Pp. 667—683.

13. Kalitko V.A. e. a. Steam Thermolysis of Discarded Tires: Testing and Analyzing of the Specific Fuel Consumption with Tail Gas Burning, Steam Generation and Secondary Waste Slime Processing. J. Engineering Phys. and Thermophys. 2009;82;2:236—245.

14. Kalitko U., Morgan Chun-Yao Wu. Tire Scrap Pyrolysis Recycling by Steaming Way: Heat-Mass Balance Solutions and Developments. Pyrolysis: Types, Processes, Industrial Sources and Products. N.-Y.: Nova Sci. Publ., 2009:79—115.

15. **Kalitko V.A.** Tire Shreds Steam-Thermal Recycling Process Modernization and Development by Inherent Gas Burning with Steam. J. Engineering Phys. and Thermophys. 2010;83;1:179—187.

16. **Kalitko V.A.** A Thermal-Hydrodynamic Lock Sealing with Steam Feeding for Tire Scrap Pyrolysis in Reactor of Screw Type. J. Engineering Phys. and Thermophys. 2010;83;2:324—330.

17. Kalitko U. Waste Tire Pyrolysis Recycling with Steaming: Heat-Mass Balances & Engineering Solutions for By-Products Quality. In: Material Recycling. Edited by D.S. Achilias. InTechOpen Publishers. Material Recycling — Trends and Perspectives. London: IntechOpen, 2012:213—236.

18. **Williams P.T.** Pyrolysis of Waste Tyres: a Review. Waste Management. 2013;33;8:1714—1728.

19. Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J.M., Castano P. Opportunities and Barriers for Producing High Quality Guels from the Pyrolysis of Scrap Tires. Renewable and Sustainable Energy Rev. 2016;56:745—759.

20. **Xinxiang** China [Elektron. Resurs] www.china-doing.com (Data Obrashcheniya 08.05.2021).

21. GOST R 53357—2013 (ISO 17246:2010). Toplivo Tverdoe Mineral'noe. Tekhnicheskiy Analiz. (in Russian).

22. **Czajczynska D.** Use of Pyrolytic Gas from Waste Tire as a Fuel: A review. Energy. 2017;134:1121—1131.

23. **Dinusha I.** Activated Carbon from Waste Tires [Elektron. Resurs] www.researchgate.net/publication/ 322750723\_ACTIVATED\_CARBON\_FROM\_WASTE\_ TIRES?channel=doi&linkId=5a6d692f0f7e9bd4ca6c14ea &showFulltext=true (Data Obrashcheniya 08.05.2021).

24. **Teng H., Lin Yu-Chuan, Hsu Li-Yeh.** Production of Activated Carbon from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide. J. the Air & Waste Management Association. 2000;50;11:1940—1946.

25. **Geng J.** Fabrication of Activated Carbon Using Two-step Co-pyrolysis of Used Rubber and Sawdust. Bioresources. 2017;12(4):8641—8652.

26. Lopez F.A., Centeno T.A., Alguacil F.J., Lobato B. Distillation of Granulated Scrap Tires in a Pilot Plant. J Hazard Mater. 2011;190:285—292.

27. Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Rodriguez J.J. Pyrolysis of Automobile Tyre Waste. Influence of Operating Variables and Kinetics Study. J. Analytical and Applied Pyrolysis. 2001;58—59:667—683.

46

28. Zhang W, Yin X, Wu C, Chen Y. Pyrolysis of Waste Tires in a Circulating Fluidized-bed Reactor // Energy. 2001. V. 26. Pp. 385—399.

29. Zhang X., Wang T., Chang J. Vacuum Pyrolysis of Waste Tires with Basic Additives // Waste Management. 2008. V. 28. No. 11. Pp. 2301–2310.

30. Ucar S., Karagoz S., Ozkan A.R., Yanik J. Evaluation of Two Different Scrap Tires as Hydrocarbon Source by Pyrolysis // Fuel. 2005. V. 84. Pp. 1884—1892.

31. **Ramirez-Canon A.** Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream // Environments. 2018. V. 5(6). Pp. 72—83.

32. **Day M.** Pyrolysis of Auto Shredder Residue: Experiments with a Laboratory Screw Kiln Reactor // J. Analytical and Applied Pyrolysis. 1999. V. 51(1–2). Pp. 181–200.

33. **Barbooti M.M.** Optimization of Pyrolysis Conditions of Scrap Tires under Inert Gas Atmosphere // J. Analytical and Applied Pyrolysis. 2004. V. 72(1). Pp. 165—170.

34. Galvagno S., Casu S., Casabianca T., Calabrese A., Cornacchia G. Pyrolysis Process for the Treatment of Scrap Tyres: Preliminary Experimental Results // Waste Management. 2002. V. 22. Pp. 917—923.

35. Li S.Q., Yao Q., Chi Y., Yan J.H., Cen K.F. Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor // Industrial Eng. Chem. Research. 2004. V. 43. No. 17. Pp. 5133—5145.

36. Čížková A. Comparison of Yield of Tires Pyrolysis in Laboratory and Pilot Scales // GeoSci. Eng. 2009. No. 4. Pp. 60—65.

37. Kaminsky W., Mennerich C. Pyrolysis of Synthetic Rubber in a Fluidised-bed Reactor to Yield 1,3-Butadiene, Styrene and Carbon Black // J. Analytical and Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58—59. Pp. 803—811.

38. Williams P.T., Besler S., Taylor D.T. The Pyrolysis of Scrap Automotive Tires: The Influence of Temperature and Heating Rate on Product Composition // Fuel. 1990. V. 69. Pp. 1474—1482.

39. Boxiong S., Chunfei W., Liang C., Binbin G., Rui W. Pyrolysis of Waste Tyres: the Influence of USY Catalys/Tyre Ratio on Products // J. Analytical and Appl. Pyrolysis. 2007. V. 78. Pp. 243—249.

40. Leung D.Y.C., Yin X.L., Zhao Z.L., Xu B.Y., Chen Y. Pyrolysis of Tire Powder: Influence of Operation Variables on The Composition and Yields of Gaseous Product// Fuel Processing Technology. 2002. V. 79. Pp. 141—155.

41. Kyari M., Cunliffe A., Williams P.T. Characterisation of Oils, Gases and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires // Energy and Fuels. 2005. V. 19. Pp. 1165—1173.

42. Rada E.C., Ragazzi M., Dal Maschio R., Ischia M., Panaitescu V.N. Energy Recovery from Tyres Waste Through Thermal Option // Scientific Bulletin, Politehnica University of Bucharest, Series D: Mechanical Engineering. 2012. V. 74. Pp. 201—210. 28. Zhang W, Yin X, Wu C, Chen Y. Pyrolysis of Waste Tires in a Circulating Fluidized-bed Reactor. Energy. 2001;26:385—399.

29. **Zhang X., Wang T., Chang J.** Vacuum Pyrolysis of Waste Tires with Basic Additives. Waste Management. 2008;28;11:2301–2310.

30. Ucar S., Karagoz S., Ozkan A.R., Yanik J. Evaluation of Two Different Scrap Tires as Hydrocarbon Source by Pyrolysis. Fuel. 2005;84:1884—1892.

31. **Ramirez-Canon A.** Decomposition of Used Tyre Rubber by Pyrolysis: Enhancement of the Physical Properties of the Liquid Fraction Using a Hydrogen Stream. Environments. 2018;5(6):72—83.

32. **Day M.** Pyrolysis of Auto Shredder Residue: Experiments with a Laboratory Screw Kiln Reactor. J. Analytical and Applied Pyrolysis. 1999;51(1-2):181-200.

33. **Barbooti M.M.** Optimization of Pyrolysis Conditions of Scrap Tires under Inert Gas Atmosphere. J. Analytical and Applied Pyrolysis. 2004;72(1):165—170.

34. Galvagno S., Casu S., Casabianca T., Calabrese A., Cornacchia G. Pyrolysis Process for the Treatment of Scrap Tyres: Preliminary Experimental Results. Waste Management. 2002;22:917—923.

35. Li S.Q., Yao Q., Chi Y., Yan J.H., Cen K.F. Pilot-Scale Pyrolysis of Scrap Tires in a Continuous Rotary Kiln Reactor. Industrial Eng. Chem. Research. 2004;43; 17:5133—5145.

36. Čížková A. Comparison of Yield of Tires Pyrolysis in Laboratory and Pilot Scales. GeoSci. Eng. 2009;4: 60—65.

37. Kaminsky W., Mennerich C. Pyrolysis of Synthetic Rubber in a Fluidised-bed Reactor to Yield 1,3-Butadiene, Styrene and Carbon Black. J. Analytical and Appl. Pyrolysis. 2001;58—59:803—811.

38. Williams P.T., Besler S., Taylor D.T. The Pyrolysis of Scrap Automotive Tires: The Influence of Temperature and Heating Rate on Product Composition. Fuel. 1990;69:1474—1482.

39. Boxiong S., Chunfei W., Liang C., Binbin G., Rui W. Pyrolysis of Waste Tyres: the Influence of USY Catalys/Tyre Ratio on Products. J. Analytical and Appl. Pyrolysis. 2007;78:243—249.

40. Leung D.Y.C., Yin X.L., Zhao Z.L., Xu B.Y., Chen Y. Pyrolysis of Tire Powder: Influence of Operation Variables on The Composition and Yields of Gaseous Product. Fuel Processing Technology. 2002;79:141—155.

41. **Kyari M., Cunliffe A., Williams P.T.** Characterisation of Oils, Gases and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires. Energy and Fuels. 2005;19:1165—1173.

42. Rada E.C., Ragazzi M., Dal Maschio R., Ischia M., Panaitescu V.N. Energy Recovery from Tyres Waste Through Thermal Option. Scientific Bulletin, Politehnica University of Bucharest, Series D: Mechanical Engineering. 2012; 74:201—210. 43. Williams P.T., Bottrill R.P., Cunliffe A.M. Combustion of Tyre Pyrolysis Oil // Transactions of the Institution of Chem. Engineers. 1998. V. 76. Pp. 291—301.

44. Banar M., Akyıldız V., Ozkan A., Cokaygil Z., Onay O. Characterization of Pyrolytic Oil Obtained from Pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel) // Energy Conversion and Management. 2012.V. 62. Pp. 22—30.

45. Белоусов В.Н., Иванов А.Н., Смородин С.Н. Термическое обезвреживание твердых бытовых отходов и отработанных автомобильных покрышек // Энергетика и автоматизация в современном обществе: Материалы II Всеросс. науч.-практ. конф. СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2018. Вып. 2. С. 39—41.

46. Попов С.К., Ипполитов В.А. Решение задач высокотемпературной теплотехнологии в среде Mathcad. М.: Издат. дом МЭИ, 2009. 43. Williams P.T., Bottrill R.P., Cunliffe A.M. Combustion of Tyre Pyrolysis Oil. Transactions of the Institution of Chem. Engineers. 1998;76:291—301.

44. Banar M., Akyıldız V., Ozkan A., Cokaygil Z., Onay O. Characterization of Pyrolytic Oil Obtained from Pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel). Energy Conversion and Management. 2012;62:22—30.

45. **Belousov V.N., Ivanov A.N., Smorodin S.N.** Termicheskoe Obezvrezhivanie Tverdykh Bytovykh Otkhodov i Otrabotannykh Avtomobil'nykh Pokryshek. Energetika i Avtomatizatsiya v Sovremennom Obshchestve: Materialy II Vseross. Nauch.-prakt. Konf. SPb: VSHTE SPbGUPTD, 2018;2:39—41. (in Russian).

46. **Popov S.K., Ippolitov V.A.** Reshenie Zadach Vysokotemperaturnoy Teplotekhnologii v Srede Mathsad. M.: Izdat. Dom MEI, 2009. (in Russian).

#### Сведения об авторах:

**Попов Станислав Константинович** — доктор технических наук, профессор кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей НИУ МЭИ, e-mail: PopovSK@mpei.ru

Ванюшкин Вячеслав Дмитриевич — старший инженер ООО «Энергоцентр», e-mail: VaniushkinVD@yandex.ru Сериков Эрнест Акимович — кандидат технических наук, профессор кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей НИУ МЭИ, профессор кафедры промышленной теплоэнергетики Алматинского университета энергетики и связи, e-mail: ernestserikov41@gmail.com

#### Information about authors:

**Popov Stanislav K.** — Dr.Sci. (Techn.), Professor of Innovative Technologies for High-Tech Industries Dept., NRU MPEI, e-mail: PopovSK@mpei.ru

Vaniushkin Vyacheslav D. — Senior Engineer of JSC «Energotsentr», e-mail: VaniushkinVD@yandex.ru Serikov Ernest A. — Ph.D. (Techn.), Professor of Innovative Technologies for High-Tech Industries Dept., NRU MPEI, Professor of Industrial Heat Power Engineering Dept., Almaty University of Power Engineering and Telecommunications, e-mail: ernestserikov41@gmail.com

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов Conflict of interests: the authors declare no conflict of interest

Статья поступила в редакцию: *11.05.2021* The article received to the editor: *11.05.2021*