

ПИРОЛИЗ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ШИН ГРУЗОВОГО АВТОТРАНСПОРТА

© С. С. Азиханов¹, И. Я. Петров^{2,*}, К. Ю. Ушаков¹, В. З. Горина¹, А. Р. Богомолов^{1,3}

¹ Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28

² Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН,
650000, г. Кемерово, Советский пр., д. 18

³ Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 1

* E-mail: ipetrov@kemcity.ru

Поступила в Редакцию 13 марта 2022 г.

После доработки 23 сентября 2022 г.

Принята к публикации 23 сентября 2022 г.

В интервале температур 550–700°C исследован пиролиз при атмосферном давлении различных фракций резиновой крошки (с размерами частиц 0–1, 1–3, 2–3.5 и 2–4 мм), полученной из отходов крупногабаритных шин грузового автотранспорта. Показано, что в исследуемом интервале температур размер частиц резиновой крошки оказывает лишь незначительное влияние на распределение продуктов ее пиролиза, состоящих из пиролизного газа, пиролизной жидкости и твердого углеродного остатка. Пиролизный газ представляет собой смесь преимущественно легких углеводородов состава C₁–C₄ и водорода, концентрация которого увеличивается с повышением температуры термообработки; пиролизный газ может использоваться в качестве высококалорийного топлива, а также может служить сырьем для получения водорода. Пиролизная жидкость представляет собой смесь алициклических, ароматических и линейных углеводородов состава C₈–C₁₇ с довольно высоким содержанием продуктов, имеющих повышенную добавленную стоимость, таких как лимонен (до ~35.5 мас%) и цимол (до ~14.5 мас%); после их извлечения пиролизная жидкость может использоваться как печное топливо или в качестве сырья для производства моторных топлив и ценных химических соединений. Твердый углеродный остаток имеет сравнительно развитую мезопористую структуру (с преобладающим размером пор в интервале ~200–400 Å) и может быть использован в качестве сырья для производства углеродных сорбентов.

Ключевые слова: пиролиз; резиновая крошка; температура термообработки; высококалорийный газ; пиролизная жидкость; твердый углеродсодержащий остаток

DOI: 10.31857/S0044461822060123, EDN: DLJNYD

Динамичный рост производства резинотехнических изделий, особенно тех, которые используются в автомобильной промышленности, является причиной огромного количества отходов, в основном в виде отработанных шин, которых во всем мире ежегодно производится более 17 млн т [1]. Преобладающим направлением использования отработанных крупногабаритных шин грузового автотранспорта в России является их вывоз на неорганизованные свалки. Растущее количество использованных шин представляет серьезную угрозу для окружающей среды [2]. Для Кузбасса как региона с развитым топлив-

но-энергетическим комплексом и стремительным ростом единиц обслуживающего его грузового автотранспорта весьма актуальной становится проблема переработки отработанных (в значительной степени крупногабаритных) шин. Она встает наиболее остро, так как при открытой добыче полезных ископаемых используется большой парк карьерных автосамосвалов с высокой грузоподъемностью. В настоящее время в мировой практике используется ряд технологий по утилизации и переработке изношенных шин, основными из которых являются следующие [2, 3]:

1. Захоронение шин. Вывозимые на свалки или рассеянные на окружающих территориях шины способны в течение длительного времени загрязнять окружающую среду вследствие высокой стойкости к воздействию внешних факторов (солнечного света, кислорода, озона, микробиологических воздействий). Очень часто для этого организуются специальные массовые хранилища целых или измельченных шин, которые после закладки покрываются слоем земли толщиной не менее 15 см, чтобы уменьшить опасность возникновения пожара. Однако, поскольку захоронение отработанных шин является крайне неэффективным решением (как с экономической, так и экологической точки зрения), в странах Евросоюза такой способ утилизации шин с 2006 г. запрещен.

2. Механическая и криомеханическая переработка шин с получением резиновой крошки или резинового порошка. Измельчение отработанных резинотехнических изделий позволяет использовать резиновую крошку (гранулят) или резиновый порошок в производстве новых материалов, из которых могут быть изготовлены различные объекты практического назначения, например, в производстве теплоизоляционных материалов, асфальтобетонных композиций, резиновых ковров и плит, обуви и т. д. [1]. Основными недостатками данных технологий являются довольно значительные затраты энергии на такую переработку шинных отходов и очень ограниченный рынок сбыта получаемой продукции.

3. Сжигание шин с целью получения энергии. Тепло, получаемое при сжигании отходов автошин, может быть направлено на производство пара, который может использоваться в бытовых целях (например, для отопления зданий), а также для производства электроэнергии или создания необходимых температурных режимов в промышленных процессах. Однако для сжигания шин и других видов резинотехнических изделий необходимы специальные печи и очистительные установки, позволяющие улавливать вредные газы (в частности, серосодержащие вещества) и соединения тяжелых металлов. Кроме того, в состав автошин входят различные металлические элементы (бортовые кольца, металлокорд, шипы противоскольжения), которые перед сжиганием необходимо удалять, что требует больших дополнительных затрат.

4. Пиролиз и газификация шин. Целевыми продуктами этих процессов являются газообразные и жидкие топлива (высококалорийный газ, бензиновые и дизельные углеводородные фракции, печное топливо), а также твердые углеродные материалы (полукокс, углеродные сорбенты, наполнители и т. д.). Пиролиз многими авторами [3–7] рассматривается как весьма

привлекательный термохимический процесс, так как он позволяет отделить технический углерод от шин, а высвобождаемые летучие вещества (конденсируемые и неконденсируемые соединения) могут быть направлены на производство газообразных и жидких топлив, а также ценных химических соединений. В то же время при газификации образующегося твердого остатка пиролиза можно получать высококалорийный газ (например, синтез-газ) или (при частичной газификации) углеродные сорбенты с развитой пористой структурой [7–10]. В наиболее развитых странах (США, Японии, Германии, Швейцарии и др.) уже довольно длительное время эксплуатируются подобные опытно-промышленные установки по пиролизу шин мощностью 7–15 тыс. т в год по сырью [2]. Кроме того, проектируются крупномасштабные газификаторы по переработке изношенных автошин с восходящим потоком газа в рамках системы IGCC (газификации твердого топлива, интегрированной в систему комбинированного цикла производства электроэнергии), что позволит получать от 10.8 до 16.1 МДж электрической энергии на 1 кг исходного сырья [8]. Это позволяет рассматривать термохимическое направление утилизации изношенных автошин как наиболее перспективное, поскольку технологии пиролиза и газификации резинотехнических изделий помимо решения экологических проблем, связанных с уничтожением шинных отходов, дают возможность получать более широкий ассортимент товарной продукции, пользующейся значительным спросом на мировом рынке.

В ряде работ исследовалось влияние температуры на состав и выходы продуктов пиролиза автомобильных шин [11–17]. Так, Т. В. Петренко и др. [11, 12] показали, что путем высокотемпературной глубокой деструкции изношенных автопокрышек без доступа кислорода (т. е. путем пиролиза) можно получать из них нетрадиционные энергоносители в виде жидких и газообразных топлив, а также технический углерод — перспективное сырье для получения высокоэффективных сорбентов. Данный метод термообработки с получением товарных продуктов может осуществляться в двух вариантах: пиролиз предварительно измельченных покрышек (резиновой крошки) и пиролиз целых шин. Каждый из них имеет свои преимущества. В первом случае образуется большая поверхность тепло- и массообмена и, как следствие, ускоренное по сравнению с другим методом протекание процесса, а также уменьшаются энергозатраты, связанные с нагревом теплоносителя. Во втором — исключаются существенные энергетические затраты на предварительное дробление, но требуется интенсификация протекания процесса термообработки [1].

I. M. Rodriguez и сотр. [13] не обнаружили существенного влияния температуры на выход и характеристики продуктов пиролиза при $T > 500^\circ\text{C}$. К аналогичному выводу пришли M. F. Laresgoiti и сотр. [14]; они отмечают, что при термообработке автомобильных шин выше 500°C температура процесса пиролиза не влияет на выходы газа и жидкости, которые в среднем составляют соответственно ~17 и 38%. По данным С. Vergueso и др. [15], увеличение выхода жидких продуктов с ростом температуры пиролиза отмечалось лишь в диапазоне от 400 до 500°C . Однако начиная с 500°C этот параметр оставался практически постоянным (что согласуется с результатами работ [13, 14]). Вместе с тем выход твердого вещества имел тенденцию, обратную тенденции, наблюдаемой для выхода жидкости, а для выхода газа наблюдался небольшой непрерывный рост в диапазоне температур от 400 (на 2.4 мас%) до 700°C (на 4.4 мас%) [15]. Другие температурные зависимости выходов продуктов пиролиза резинотехнических изделий получены в работах [16, 17]. Так, при пиролизе нарезанных автомобильных шин выход масляной фракции сначала возрастал с повышением температуры, достигая максимума в области $550\text{--}575^\circ\text{C}$, а затем снижался при более высоких температурах пиролиза. Это было объяснено усилением процессов крекинга резины и дальнейшим превращением образующихся жидких продуктов в газообразные; при этом выход твердого остатка (полукокса) с ростом температуры снижался, а выход газа увеличивался [16]. Согласно данным J. Nisar и др. [17], в ходе пиролиза резиновой крошки (с размером частиц <1 мм) при повышении температуры в интервале $500\text{--}770^\circ\text{C}$ наблюдалось увеличение выхода смол и газов, в то время как вы-

ходы масляной фракции (жидких углеводородов) и полукокса несколько снижались.

Как видно из приведенного выше краткого обзора литературных данных по пиролизу отходов резинотехнических изделий, результаты различных авторов далеко не всегда согласуются между собой, что может быть связано с различным составом исходного сырья и различиями в условиях его термической обработки. Дело в том, что в составе шинной резины используются различные виды каучуков, чаще всего — изопреновый, бутадиеновый и бутадиен-стирольный. Их термическое разложение протекает по разным механизмам и соответственно приводит к образованию различных продуктов пиролиза, в том числе соединений, обладающих повышенной добавленной стоимостью [18–21]. В имеющейся литературе практически отсутствуют данные о составе продуктов термического разложения крупногабаритных шин, которые используются при эксплуатации карьерных самосвалов в Кузбасском регионе.

Цель работы — изучение влияния температуры термообработки и размера частиц указанного вида сырья на состав и выходы продуктов его пиролиза, что позволило бы оценить возможность практического применения этих шинных отходов в энергетике и химической промышленности.

Экспериментальная часть

В качестве сырья в работе использовались измельченные фракции (резиновая крошка) отходов крупногабаритных шин карьерных самосвалов, полученные на установках ООО «СибЭкоПром» и предоставленные компаниями АО «УК «Кузбассразрезуголь»

Таблица 1
Характеристики исходного сырья

| Образец | Технический анализ, мас% | | | Элементный анализ, мас%, в пересчете на daf | | | | | Атомное отношение Н/С | Удельная теплота сгорания (низшая) Q_s , МДж·кг ⁻¹ |
|--|----------------------------------|---|--|--|-----|-----|-----|-----|-----------------------------|--|
| | аналитическая влажность W^a | зольность в пересчете на сухую массу A^d | выход летучих в пересчете на сухую беззольную массу (daf), V^{daf} | С | Н | Н | С | О* | | |
| Резиновая крошка АО «УК «Куз- бассразрезуголь» | 0.5 | 7.6 | 60.6 | 86.6 | 8.0 | 1.4 | 1.7 | 2.3 | 1.11 | 27.0 |
| Резиновая крошка АО ХК «СДС- Уголь» | 0.9 | 5.8 | 69.8 | 89.3 | 8.8 | 0.4 | 1.3 | 0.2 | 1.18 | 38.4 |

* По разности.

(фракции 0–1 и 2–3.5 мм) и АО ХК «СДС-Уголь» (фракции 1–3 и 2–4 мм). Их основные характеристики приведены в табл. 1.

Технический анализ исходных образцов резиновой крошки проводили по стандартным методикам,* элементный анализ этих материалов и твердых продуктов их пиролиза — с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Inc.).

Эксперименты по пиролизу резиновой крошки проводили на специально сконструированной лабораторной экспериментальной установке по пиролизу и газификации углеродсодержащих материалов (рис. 1). Используемый на этой установке реактор 5 с рабочим объемом ~250 см³ был изготовлен из нержавеющей стали; его обогрев (как и обогрев подогревателя CO₂ 4) осуществлялся с помощью внешней электрической спирали, температура в реакционной зоне реактора контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Скорость нагрева до достижения заданной температуры в среднем составляла 10–12 град·мин⁻¹, после чего нагрев продолжался в изотермическом режиме. Количество загружаемой резиновой крошки, подвергаемой пиролизу, обычно составляло ~80 г. В процессе пиролиза шинных отходов получали три вида продуктов: газообразные (преимущественно легкие углеводороды состава C₁–C₄ и водород), жидкие (пиролизная жидкость) и твердые (углеродсодержащий остаток).

Эксперименты по пиролизу различных фракций резиновой крошки при заданных температурах проводили в среде выделяющихся продуктов терморазложения исходного сырья до завершения выделения газообразных продуктов, образование которых начиналось при 500–520°C и прекращалось через ~40–60 мин (в зависимости от конечной температуры нагрева). Поэтому продолжительность экспериментов при всех заданных температурах составляла 1 ч с момента начала выделения газов. Часть газообразных продуктов пиролиза, выходящих из реактора 5, конденсировалась в результате охлаждения в теплообменнике 6 и накапливалась в виде пиролизной жидкости в сепараторе-отделителе 7; после завершения эксперимента эту пиролизную жидкость взвешивали и анализировали методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИКФП-спектроскопия). Образовавшийся твердый

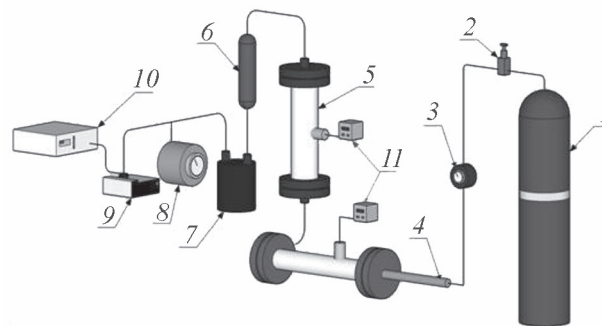


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — баллон с CO₂, 2 — вентиль, 3 — расходомер, 4 — подогреватель CO₂, 5 — реактор, 6 — теплообменник, 7 — сепаратор-отделитель, 8 — барабанный счетчик, 9 — перистальтический насос, 10 — газоанализатор, 11 — терморегулятор.

углеродный остаток после выгрузки из реактора также взвешивали, а затем проводили его элементный и ИК-спектральный анализы; кроме того, осуществляли анализы его зольности, текстуры и изучали морфологию его поверхности. Выходы жидких и твердых продуктов рассчитывали в процентах от массы исходной резиновой крошки. Количество выделяющихся газообразных продуктов фиксировали с помощью барабанного счетчика 8, состав основных компонентов газовой фазы (углеводороды C₁–C₄, H₂) анализировали (в объемных процентах) с помощью газоанализатора Тест-1. Выходы газов были определены по разнице между 100% и суммарными процентными выходами жидких и твердых продуктов. Баллон с CO₂ 1 и подогреватель газа 4 в описанных выше экспериментах не были задействованы, поскольку данные элементы установки предназначены для проведения процессов углекислотной активации образующегося при пиролизе твердого углеродсодержащего материала (эти эксперименты планируется провести в ближайшем будущем).

Компонентный состав органических соединений, присутствующих в жидких продуктах пиролиза резиновой крошки, был определен с помощью газового хроматографа Agilent 6890N (Agilent Technologies, Inc.), снабженного масс-селективным детектором Agilent 5973; для разделения анализируемых компонентов использовалась капиллярная колонка HP-5ms, функционирующая в температурно-программируемом режиме. Идентификацию компонентного состава исследуемых жидких образцов осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров NIST 11. Фракционный состав жидких продуктов пиролиза, полученных после термообработки резиновой крош-

* ГОСТ 19816.4–91 (ИСО 247–90). Каучук и резина. Определение золы; ТУ 38.32.34.000-001-22937569–2020. Крошка резиновая. Технические условия; Speight J. G. Handbook of Coal Analysis. 2nd Ed. Hoboken, NJ (USA): John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 132–136.

ки при 600°C (фр. 2–3.5 мм), определяли методом простой перегонки при атмосферном давлении.

ИКФП-спектры образцов исходного сырья, а также жидких и твердых продуктов его термической обработки регистрировали на ИКФП-спектрометре Инфралюм (ООО НПФ «СИМЕКС») в спектральном диапазоне 4000–500 см⁻¹; спектры записывали либо с использованием методики прессования образцов с КВг, либо (в случае жидких образцов) — с применением методики нанесения пленки исследуемого материала на окошке из КВг.

Электронные изображения поверхности твердых продуктов пиролиза резиновой крошки были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LV (JEOL, Ltd), снабженном энергодисперсионным анализатором JED 2300.

Исследование текстурных характеристик твердого углеродного остатка, полученного после пиролиза резиновой крошки при 600°C, проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 (Micromeritics Instruments Corporation).

Значения удельных теплот сгорания образцов резиновой крошки и жидких продуктов ее пиролиза были определены на автоматическом изопериболическом калориметре AC-500 (LECO Corporation). Удельные теплоты сгорания пиролизных газов рассчитывали по формуле Менделеева.*

Обсуждение результатов

Как следует из данных материального баланса (рис. 2), при увеличении температуры термообработки в интервале 550–700°C размер частиц резиновой крошки оказывает довольно слабое влияние на распределение образующихся продуктов. Выходы пиролизного газа (~16–21 мас%) с повышением температуры пиролиза практически не изменяются или слегка возрастают, а выходы пиролизных жидкостей (~35–42 мас%) либо практически не изменяются, либо слегка уменьшаются независимо от размера частиц в исследованных фракциях резиновой крошки (0–1, 1–3, 2–3.5 и 2–4 мм).

Выходы твердого углеродного остатка (~38–45 мас%) для всех исследованных фракций резиновой крошки немного уменьшаются с ростом температуры пиролиза. Эти данные в целом согласуются с резуль-

татами пиролиза резиновой крошки, полученными в работе [17], и подтверждают вывод [16] о том, что размер частиц резины менее 5 мм практически не оказывает существенного влияния на скорость процесса их терморазложения.

Среди основных газообразных продуктов пиролиза резиновой крошки были идентифицированы H₂ (45–67 об%) и углеводороды состава C₁–C₄ (31–47 об%), в значительно меньшей степени — CO₂, CO и H₂S (табл. 2); эти компоненты присутствовали во всех газообразных продуктах пиролиза резиновой крошки независимо от ее фракционного состава.

Содержание водорода в пиролизном газе с повышением температуры пиролиза в целом увеличивалось (рис. 3, а), тогда как содержание углеводородов состава C₁–C₄ в целом снижалось для всех изученных фракций резиновой крошки (рис. 3, б). Однако для фракций с наименьшими размерами частиц (0–1 и 1–3 мм) увеличение доли водорода и соответственно снижение доли углеводородов C₁–C₄ наблюдалось лишь до температуры ~650°C, а при дальнейшем повышении температуры практически не изменялось.

Следует отметить, что общая тенденция к увеличению образования водорода и уменьшению выходов углеводородов состава C₁–C₄ с повышением температуры пиролиза была зафиксирована ранее в работе [15], где в качестве сырья использовались образцы резины размером 20 × 20 мм. Кроме того, замедление роста и постепенное снижение выходов углеводородов в ходе пиролиза резиновой крошки (размер частиц <1 мм) при температурах выше 650°C отмечено также в работе [17].

Пиролизный газ, получаемый в ходе термообработки резиновой крошки, имеет достаточно высокую теплотворную способность ($Q_s \sim 19\text{--}22$ МДж·нм⁻³) (табл. 3) с повышенным содержанием H₂ (рис. 3, а), что позволяет рекомендовать его к использованию в качестве высококалорийного топлива в муниципальной энергетике и местной промышленности, а также для выделения газообразного водорода.

Большинство авторов, изучавших жидкие продукты пиролиза шин, сходятся во мнении, что состав этих продуктов представлен в основном алкилпроизводными циклических и полициклических ароматических и алициклических углеводородов, а также линейными алкенами, алканами и небольшими количествами серо-, азот- и кислородсодержащих соединений [14, 20, 22–26]. По данным ИКФП-спектроскопии, в составе пиролизных жидкостей, полученных в работе, присутствуют ароматические группы (3055–3050, 1615–1500 см⁻¹), алканы и (или) нафтены (2960–2850, 1460–1450, 1375 см⁻¹), алке-

* Теплоэнергетика и теплотехника. Кн. 2. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: Справ. / Под ред. В. А. Григорьева, В. М. Зорина. 2-е изд. перераб. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 358.

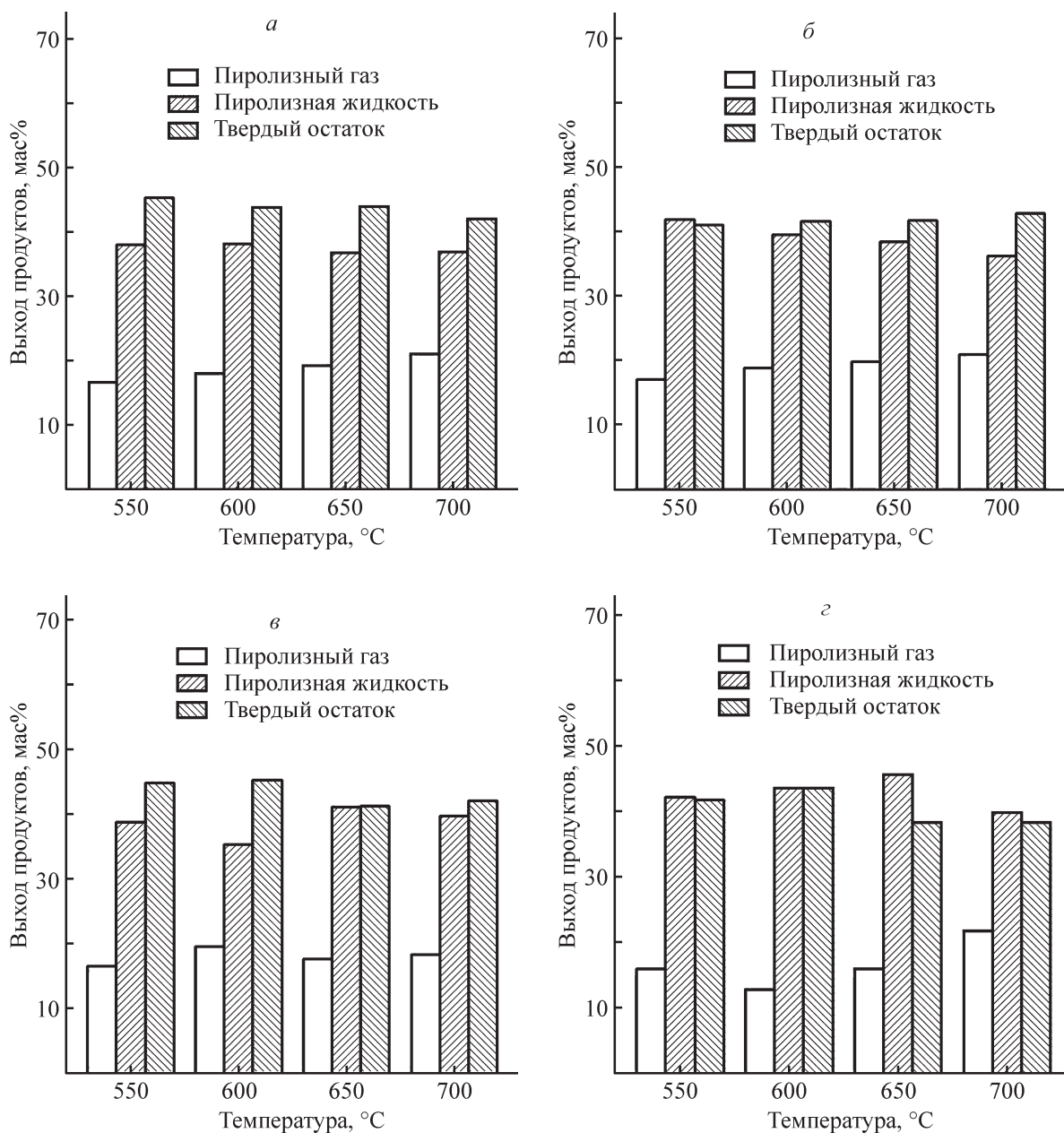


Рис. 2. Материальный баланс процесса пиролиза различных фракций резиновой крошки (мм): а) 0–1, б) 1–3, в) 2–3.5, г) 2–4.

Таблица 2

Компонентный состав и выходы газообразных продуктов пиролиза резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм) в зависимости от температуры ее термообработки

| Температура, °С | Выход газа, мас% | Содержание, об% | | | | |
|-----------------|------------------|-----------------|---|-----------------|------|------------------|
| | | H ₂ | углеводороды состава C ₁ –C ₄ | CO ₂ | CO | H ₂ S |
| 550 | 16.56 | 50.50 | 46.60 | 0.90 | 0.00 | 2.00 |
| 600 | 19.56 | 52.80 | 44.40 | 0.40 | 1.30 | 1.10 |
| 650 | 17.63 | 61.50 | 36.90 | 0.40 | 0.00 | 1.20 |
| 700 | 18.31 | 64.80 | 34.20 | 0.00 | 0.00 | 1.00 |

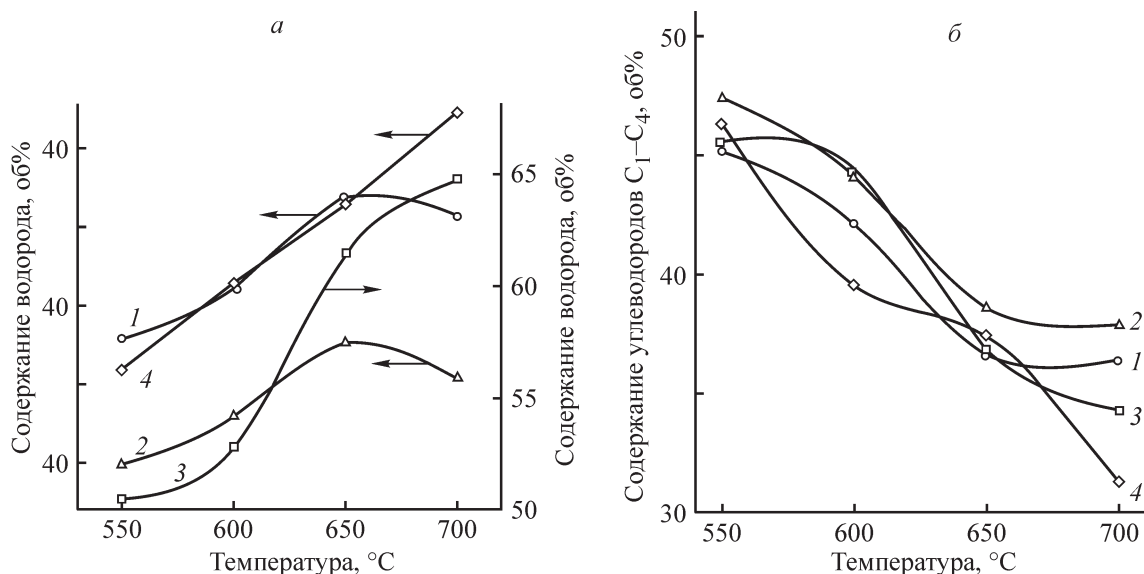


Рис. 3. Содержание водорода (а) и углеводородов состава C₁–C₄ (б) в пиролизном газе для различных фракций резиновой крошки (мм): 1 — 0–1, 2 — 1–3, 3 — 2–3.5, 4 — 2–4.

Таблица 3

Удельные теплоты сгорания газообразных и жидких продуктов пиролиза резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм)

| Продукт | Температура пиролиза, °С | | | |
|---|--------------------------|-------|-------|-------|
| | 550 | 600 | 650 | 700 |
| Пиролизный газ (МДж·нм ⁻³) | 22.16 | 21.78 | 21.17 | 19.26 |
| Пиролизная жидкость (МДж·кг ⁻¹) | 4.37 | 42.19 | 41.92 | 43.30 |

ны (3100–3060, 1660–1640 см⁻¹), кетоны и (или) альдегиды (1720–1680 см⁻¹) (рис. 4, а, б и табл. 4). Перечисленные полосы поглощения были идентифицированы также в жидких продуктах, полученных при изучении пиролиза шин другими исследователями [13, 14, 16, 20, 22–26]. В отличие от ИКФП-спектров пиролизных жидкостей ИКФП-спектры твердых продуктов пиролиза резиновой крошки (рис. 4, в, г) не содержат полос поглощения С–Н-групп, что свидетельствует об отсутствии алкановых, алкеновых и ароматических углеводородных структур в составе данных углеродных остатков. Наличие полосы поглощения в области ~1610–1590 см⁻¹, очевидно, связано с колебаниями С=C-связей в графеновых слоях углеродного каркаса твердого продукта. Интенсивная ИК-полоса в области 1100–1050 см⁻¹, по-видимому, представляет собой суперпозицию нескольких полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям эфирных С–О–С-связей, а также связей типа Si=O и (или) S=O от неорганических примесей, которые могут присутствовать в углеродном остатке пиролиза шин вследствие того,

что добавки серы и аморфного SiO₂ используются в процессе производства шинной резины [6].

Доля светлых фракций (бензиновой и дизельной), выделенных при разгонке полученной пиролизной жидкости, по массе не превышала 1/3 от общего ее количества, тогда как содержание высококипящих компонентов в ней составляло более 67 мас% (табл. 5).

Согласно данным хроматомасс-спектрометрического анализа (табл. 6), среди основных компонентов жидких продуктов пиролиза резиновой крошки следует отметить присутствие лимонена (в виде смеси оптических изомеров циклического терпена) и других алкилпроизводных циклогексена, а также *n*-цимола (т. е. *n*-метилкумола или *n*-изопропилтолуола) и других алкилпроизводных бензола (толуола, ксилолов, этилбензола и триметилбензолов). В значительно меньшей степени в составе пиролизных жидкостей представлены производные нафталина, индена и высшие линейные углеводороды (пентадекан, гептадекан). Однако с увеличением температуры термообработки резиновой крошки доля лимонена и

Таблица 4

Основные области поглощения функциональных групп, наблюдаемых в ИКФП-спектрах продуктов пиролиза резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм)

| Область поглощения, см ⁻¹ | Тип колебаний функциональных групп | Класс соединений |
|--------------------------------------|--|--------------------------|
| 3100–3060 | Валентные =C—H | Алкены, циклоалкены |
| 3055–3050 | Валентные =C—H | Ароматические соединения |
| 2953 | Асим. валентные C—H (CH ₃ -группы) | Алканы |
| 2925–2915 | Асим. валентные C—H (CH ₂ -группы) | Алканы, нафтенy |
| 2870–2850 | Сим. валентные C—H (CH ₃ - + CH ₂ -группы) | Алканы, нафтенy |
| 1720–1680 | Валентные C=O | Альдегиды, кетоны |
| 1660–1640 | Валентные C=C | Алкены, циклоалкены |
| 1615–1500 | Валентные C=C | Ароматические соединения |
| 1500–1480 | Валентные C=C | Ароматические соединения |
| 1460–1450 | Деформационные C—H (асим. CH ₃ - + CH ₂ -группы) | Алканы, нафтенy |
| 1375 | Деформационные C—H (сим. CH ₃ -группы) | Алканы |
| 1100–1050 | Валентные C—O—C | Простые эфиры |
| 1100–1050 | Валентные Si=O и S=O | Силикаты, сульфаты |
| 980–900 | Деформационные (внеплоскостные) =C—H | Алкены, циклоалкены |
| 900–700 | Деформационные (внеплоскостные) =C—H | Ароматические соединения |

Таблица 5

Фракционный состав пиролизной жидкости, полученной после термообработки резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм) при 600°C

| Фракция | Бензиновая | Дизельная | Мазут |
|----------------------------|------------|-----------|-------|
| Температурный интервал, °C | <180 | 180–360 | >360 |
| Выход фракции, мас% | 3.7 | 28.5 | 67.8 |

алкилпроизводных циклогексена постепенно снижается, но относительное содержание алкилпроизводных нафталина и высших линейных углеводородов возрастает. Ранее в ряде работ [14, 22] отмечалось, что с повышением температуры процесса в интервале ~300–550°C содержание бензола, толуола и ксилолов увеличивается, но при более высоких температурах пиролиза концентрация этих ароматических углеводородов снижается, несмотря на рост общего содержания ароматических соединений (главным образом за счет увеличения количества алкилзамещенной ароматики [27, 28]). Поскольку атомное отношение Н/С при этом практически не изменяется, предполагается [27], что при повышении температуры пиролиза все большее количество неароматических соединений связывается с ароматическими структурами.

Обращает на себя внимание отсутствие серосодержащих соединений в составе жидких продуктов пиролиза всех исследуемых фракций резиновой крошки,

хотя об их присутствии в составе пиролизных жидкостей, полученных при различных условиях, ранее сообщалось в ряде работ [3]. Возможная причина этого будет рассмотрена ниже при описании состава твердых продуктов пиролиза.

Основным источником образования лимонена при пиролизе шин является полиизопреновый каучук, причем на появление лимонена среди продуктов разложения сильно влияет температура обработки резинотехнических отходов [29, 30]. Согласно [18, 21, 31], в рассматриваемом процессе возможны два маршрута образования лимонена, которые представлены на схеме. Увеличение температуры пиролиза выше 500°C способствует протеканию вторичных реакций разложения лимонена с последующей конверсией продуктов его превращений до алкилпроизводных бензола и индена [19, 21], что подтверждается присутствием этих компонентов в пиролитических маслах, полученных в работе (табл. 6). Это также

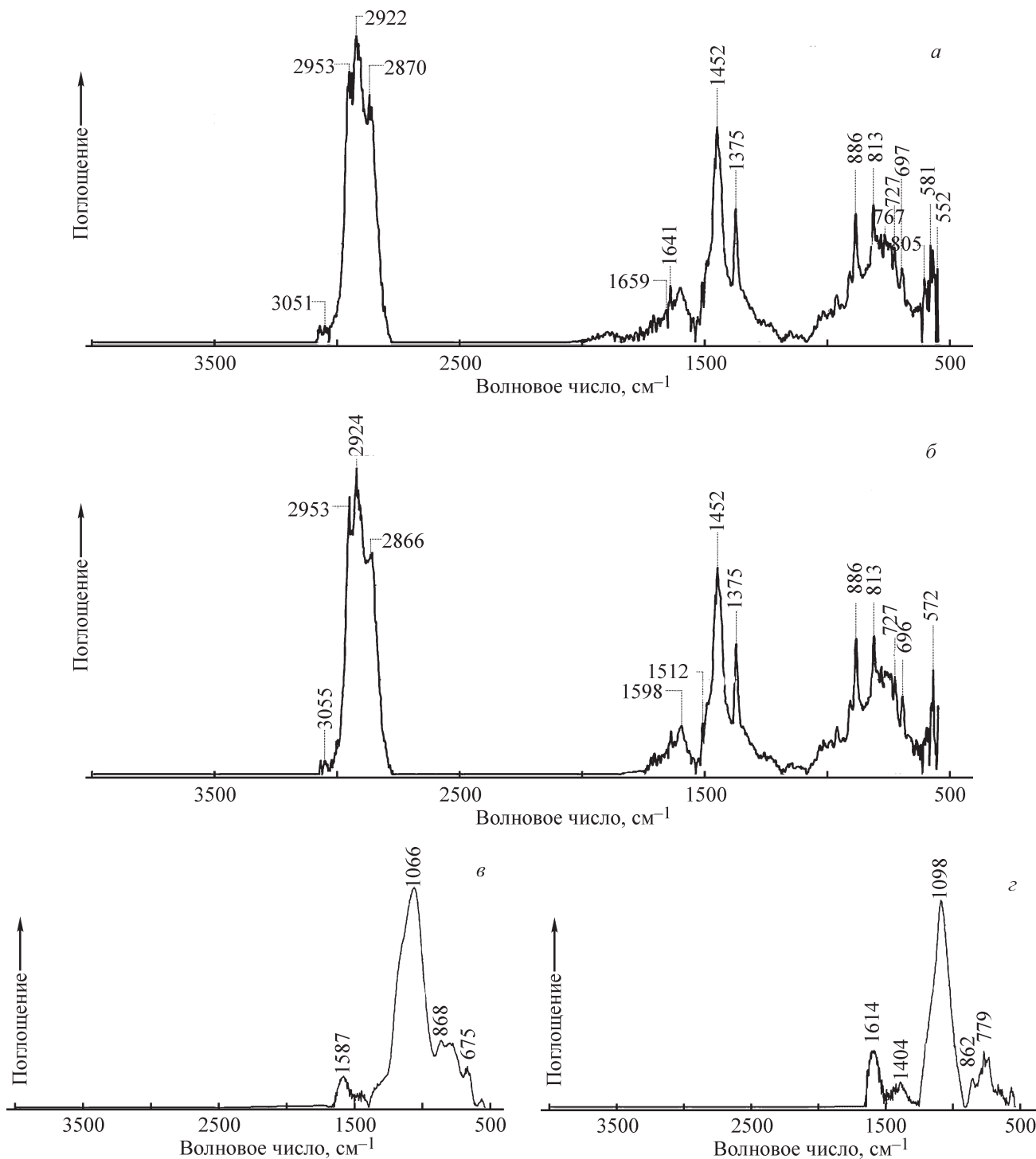


Рис. 4. ИК-спектры с Фурье-преобразованием жидких (а, б) и твердых (в, з) продуктов пиролиза резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм), полученных при 600 (а, в) и 700°C (б, з).

согласуется с данными К. Ding и др. [32], которые показали, что при температуре 500°C и ниже основными продуктами разложения лимонена являются изомеризованные алкены, тогда как при увеличении температуры до 600°C и выше доля ароматики начинает расти. Показано также [14, 20, 32], что высокая

температура способствует превращению других циклоалкенов и линейных углеводородов в ароматические соединения.

Лимонен широко используется в парфюмерии, фармакологии, бытовой химии и пищевой промышленности [5, 33, 34], тогда как *n*-цимол входит в

Таблица 6

Состав пиролизных жидкостей, полученных при различных температурах термообработки резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм)

| Компонент | Содержание, мас% | | | |
|---|------------------|--------|--------|-------|
| | 550°C | 600°C | 650°C | 700°C |
| (1-Метилэтилиден)-циклобутан | 2.75 | 2.21 | 2.50 | 2.31 |
| Толуол | 5.01 | 4.95 | 5.57 | 4.62 |
| 1,3-Диметил-1-циклогексен | 1.71 | 1.44 | 1.45 | 1.45 |
| Этилбензол | 2.99 | 2.68 | 2.43 | 2.53 |
| <i>n</i> -Ксилол | 5.16 | 5.29 | 5.92 | 5.05 |
| <i>o</i> - + <i>m</i> -ксилолы | 1.89 | 1.84 | 2.01 | 1.69 |
| 2,5,5-Триметил-1,3,6-гептатриен | 2.36 | 1.84 | 1.83 | 1.83 |
| <i>o</i> - + <i>m</i> - + <i>n</i> -этилтолуолы | 3.92 | 4.43 | 4.51 | 4.09 |
| 1,3,5,5-Тетраметил-1,3-циклогексадиен | 1.83 | 3.20 | 2.71 | 2.43 |
| 1,2,3- + 1,2,4- + 1,3,5-триметилбензолы | 2.91 | 2.66 | 2.48 | 2.27 |
| 1-Метил-4-(1-метилэтил)-1,3-циклогексадиен | 1.71 | 1.43 | 1.39 | 1.42 |
| <i>n</i> -Цимол | 14.64 | 12.33 | 12.82 | 13.70 |
| <i>D</i> - + <i>L</i> -лимонен | 35.44 | 25.76 | 28.04 | 27.94 |
| 1-Метил-4-(1-метилэтилиден)-циклогексен | 6.95 | 5.78 | 5.77 | 5.51 |
| 2,3-Дигидро-5-метил-1Н-инден | — | 1.43 | 1.56 | 1.32 |
| 2,3-Дигидро-4,7-диметил-1Н-инден | — | — | — | 1.39 |
| Нафталин | — | 1.28 | 1.48 | — |
| 2,3-Дигидро-1,6-диметил-1Н-инден | — | 1.42 | — | — |
| 1- + 2-метилнафталины | — | 1.78 | 1.97 | 1.78 |
| 1,2,3-Триметилинден + 1,1,3-триметил-1Н-инден | — | 2.39 | 1.80 | 2.14 |
| 1,4- + 1,5- + 1,6- + 1,7- + 2,6- + 2,7-диметилнафталины | 1.30 | 4.75 | 5.01 | 5.53 |
| 2,6,6-Триметил-1,3-циклогексадиен | 2.24 | 1.63 | 1.66 | 1.72 |
| 2,4-Диметилхинолин | 2.82 | 2.37 | 2.37 | 2.37 |
| 1,3-Диизопропенил-6-метилциклогексен | 1.97 | 1.35 | 1.45 | 1.41 |
| Пентадекан | — | 1.25 | — | — |
| 1,4,6- + 1,6,7-триметилнафталины | 1.89 | 1.94 | 2.02 | 2.23 |
| Гептадекан | — | 1.38 | — | 1.61 |
| 1,2,3,4-Тетраметилнафталин + хамазулен | — | 1.25 | 1.34 | 1.57 |
| Итого: | 99.49 | 100.06 | 100.09 | 99.91 |

состав ряда парфюмерных композиций и пищевых эссенций [33]. Извлечение из жидких продуктов пиролиза резиновой крошки как лимонена, так и, возможно, *n*-цимола, обладающих высокой добавленной стоимостью и пользующихся спросом на мировом рынке [29, 30, 33–35], может существенно улучшить экономические показатели процесса пиролитической переработки шинных отходов. Таким образом, полученные в работе жидкие продукты пиролиза резиновой крошки можно рассматривать как смесь

различных алициклических, ароматических и линейных углеводородов состава C₈–C₁₇ с достаточным высоким содержанием лимонена и *n*-цимола, а учитывая превосходные показатели теплотворной способности этих жидкостей ($Q_s \sim 42\text{--}43 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, табл. 2), можно ожидать, что после извлечения из данных продуктов лимонена и *n*-цимола указанные жидкости могут быть с успехом использованы на практике в качестве печного топлива для решения различных энергетических проблем или в качестве

[14, 20, 22, 23, 25, 26], серосодержащие соединения в их составе также не были обнаружены либо были зафиксированы в крайне низких концентрациях [24].

Анализ электронно-микроскопических изображений показывает, что в результате выделения летучих продуктов, образующихся при пиролизе резиновой крошки, на поверхности ее твердых остатков возникают поры (углубления и каверны размером 10–20 мкм), при этом усиливается шероховатость поверхности образцов (рис. 5, *a–z*). При этом на поверхности образца, полученного при 700°C (ТП-4), отчетливо видны щелевидные поры в виде трещин и разрывов углеродной структуры (рис. 5, *z*). Это свидетельствует о значительных преобразованиях углеродного каркаса твердых продуктов пиролиза и формировании в нем пористой структуры.

Для изучения изменений пористой структуры исследуемых твердых продуктов пиролиза были выполнены измерения их текстурных характеристик, т. е. определены значения удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$),

объемов пор (суммарный объем пор V_{Σ} , объемы микро- и мезопор V_{micro} , V_{meso}), а также значения среднего диаметра пор (D_{pores}) (табл. 8). Все исследуемые образцы (ТП-1–ТП-4) характеризуются мезопористой структурой; этот вывод следует из изотерм адсорбции–десорбции азота, которые относятся к IV типу по классификации IUPAC [36]. Так, на приведенных на рис. 6, *a* изотермах наблюдаются петли гистерезиса, по внешнему виду которых, согласно классификации IUPAC, можно судить о формах и типах пористой структуры исследуемых образцов. Наблюдаемый гистерезис обусловлен капиллярной конденсацией азота в порах углеродного остатка. В частности, для образца, изображение поверхности которого представлено на рис. 6, *a*, характерен тип H3-гистерезиса, свидетельствующий о том, что в данном образце имеются щелевидные мезопоры, образованные плоскопараллельными поверхностями углеродных структур.

Наличие щелевидных пор в твердых продуктах пиролиза резиновой крошки (особенно после тер-

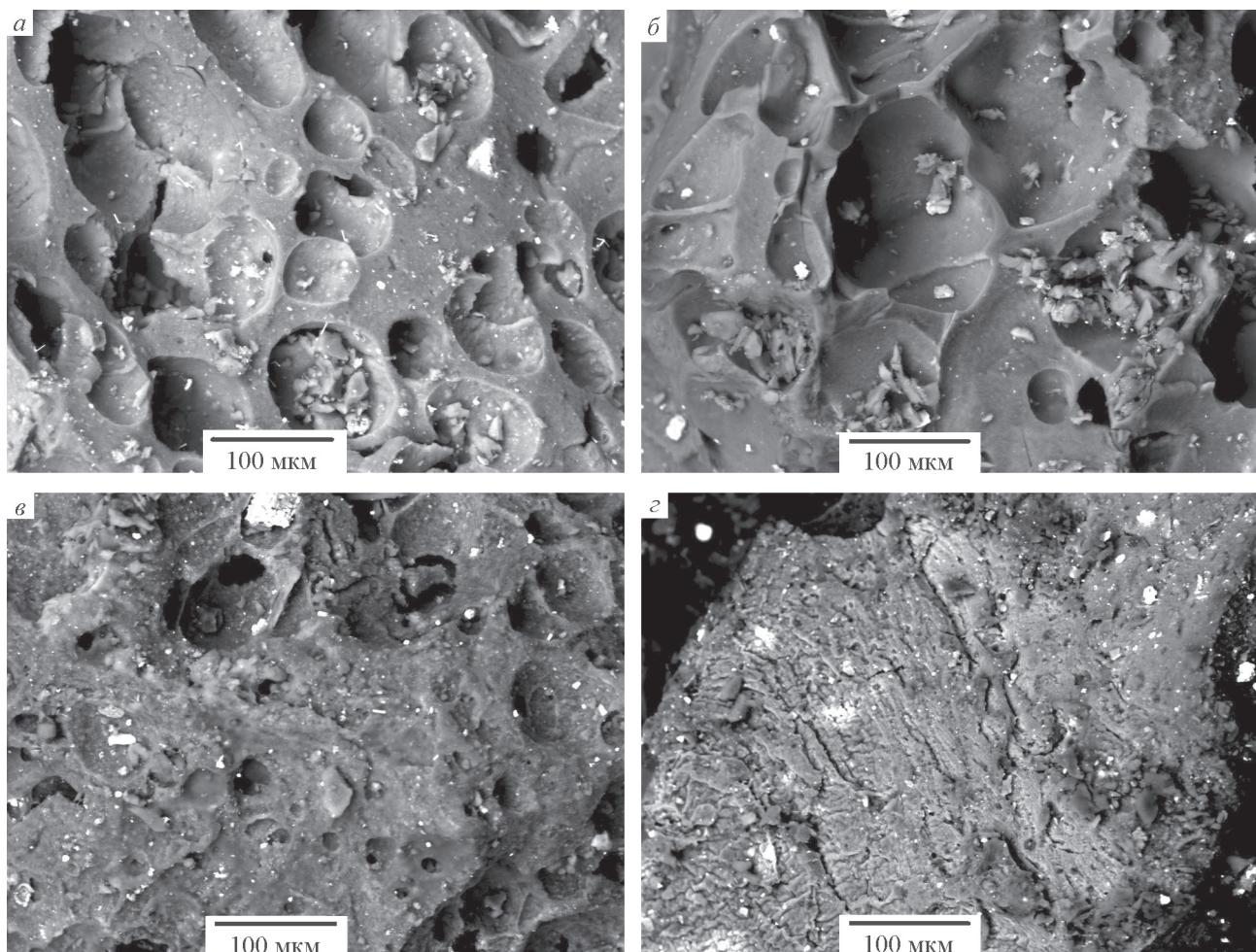


Рис. 5. Электронные изображения поверхности твердых остатков пиролиза резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм), полученных при 550 (*a*) (ТП-1), 600 (*b*) (ТП-2), 650 (*v*) (ТП-3) и 700°C (*z*) (ТП-4).

Таблица 8

Текстурные характеристики твердых продуктов пиролиза резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм), полученных при различных температурах ее термообработки

| Образец твердого продукта | Температура пиролиза, °C | Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ | Суммарный объем пор V_{Σ} , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ | Объем микропор V_{micro} , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ | Объем мезопор V_{meso} , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ | Средний диаметр пор D_{pores} , Å |
|---------------------------|--------------------------|--|--|---|---|--|
| ТП-1 | 550 | 37.5 | 0.2523 | 0.0004 | 0.2508 | 267 |
| ТП-2 | 600 | 46.2 | 0.2756 | 0.0003 | 0.2751 | 238 |
| ТП-3 | 650 | 46.6 | 0.2967 | 0.0003 | 0.2949 | 253 |
| ТП-4 | 700 | 48.5 | 0.2919 | 0.0002 | 0.2913 | 240 |

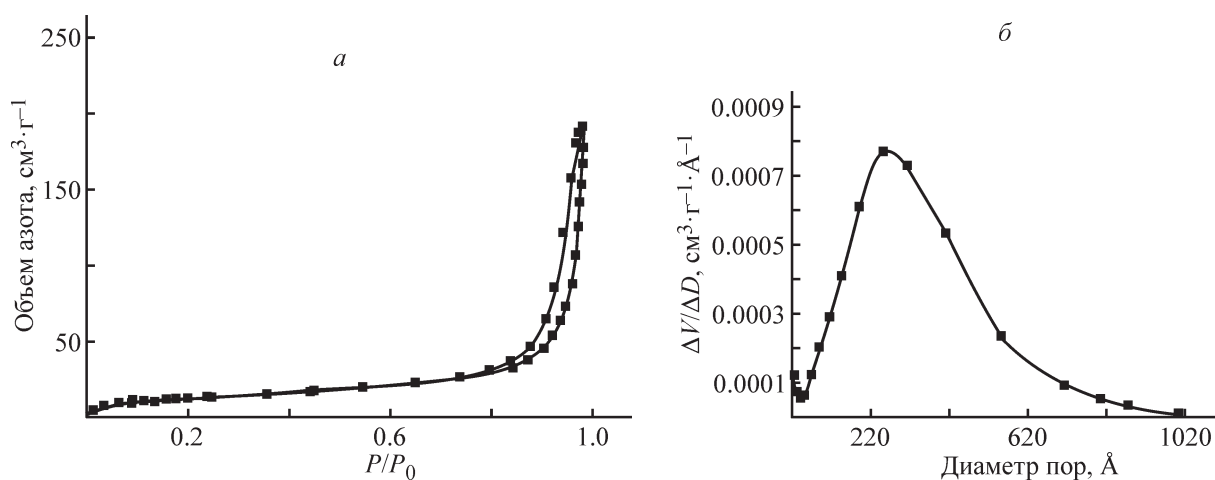


Рис. 6. Изотерма адсорбции–десорбции азота (а) и кривая распределения пор по размерам (б) в углеродном остатке пиролиза резиновой крошки (фр. 2–3.5 мм), полученном при 600°C.

мообработки при $T = 700^\circ\text{C}$) подтверждается также результатами электронной микроскопии (рис. 5, з), что было отмечено выше. Кривые распределения мезопор по размерам (для расчета использован метод Баррета–Джойнера–Халенды [36, с. 149–151]) свидетельствуют о том, что формирование мезопористого пространства в исследуемых образцах (рис. 6, б) происходит преимущественно за счет мезопор диаметром 20–1020 Å (2–102 нм) с преобладающим размером пор в области ~200–400 Å (20–40 нм). Таким образом, можно сделать вывод, что твердые продукты пиролиза резиновой крошки являются мезопористыми материалами с пренебрежимо малым объемом микропор (относительное содержание мезопор по объему составляет более 90%). Показатели пористой структуры (объем пор и удельная поверхность) полученных твердых углеродных остатков могут быть значительно улучшены в ходе их окислительной термообработки (например, в процессе уголекислотной активации) [7–10], что позволяет рассматривать данные продукты в качестве перспективного сырья для

производства относительно дешевых углеродных сорбентов.

Выводы

С увеличением температуры термообработки различных фракций резиновой крошки в интервале 550–700°C размер ее частиц оказывает довольно слабое влияние на распределение агрегатного состояния образующихся продуктов пиролиза. При этом выходы пиролизного газа с повышением температуры пиролиза практически не изменяются или слегка возрастают, а выходы пиролизных жидкостей либо остаются практически постоянными, либо слегка уменьшаются независимо от размера частиц резиновой крошки (0–1, 1–3, 2–3.5 и 2–4 мм). Выходы твердого углеродного остатка для всех исследованных фракций резиновой крошки немного уменьшаются с ростом температуры пиролиза. Пиролизный газ, получаемый в ходе термообработки резиновой крошки, состоит в основном из H_2 и углеводородов состава $\text{C}_1\text{--C}_4$ и име-

ет достаточно высокую теплотворную способность ($Q_s \sim 19\text{--}22 \text{ МДж}\cdot\text{нм}^{-3}$), что позволяет рекомендовать его к использованию в качестве высококалорийного топлива в муниципальной энергетике и местной промышленности, а также для выделения газообразного водорода. Пиролизная жидкость представляет собой смесь преимущественно алициклических, ароматических и линейных углеводородов состава $C_8\text{--}C_{17}$ с довольно высоким содержанием продуктов, имеющих повышенную добавленную стоимость, таких как лимонен ($\sim 26.0\text{--}35.5 \text{ мас}\%$) и цимол ($\sim 12.3\text{--}14.6 \text{ мас}\%$). После их извлечения пиролизная жидкость может использоваться как печное топливо или в качестве сырья для производства моторных топлив и ценных химических соединений. Твердый углеродный остаток имеет сравнительно развитую мезопористую структуру (с преобладающим размером пор $\sim 200\text{--}400 \text{ \AA}$) и может быть использован в качестве сырья для производства углеродных сорбентов.

Финасирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в соответствии с дополнительным соглашением о предоставлении субсидии из Федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Кемеровского регионального центра коллективного пользования СО РАН (КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН) за техническую помощь при проведении анализов структуры и состава образцов отходов резинотехнических изделий, а также продуктов их термообработки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. С. Азиханов — постановка задач, планирование исследований, эксперименты по пиролизу; И. Я. Петров — интерпретация данных ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и хроматомасс-спектрометрии; К. Ю. Ушаков — эксперименты по пиролизу, анализ газообразных продуктов и опреде-

ление теплотворной способности сырья и продуктов пиролиза; В. З. Горина — технический анализ сырья, фракционный состав жидких продуктов пиролиза, сбор литературных данных и литературный обзор; А. Р. Богомоллов — интерпретация данных электронной микроскопии и адсорбционных измерений.

Информация об авторах

Азиханов Сергей Сейфудинович, к.т.н., доцент кафедры теплоэнергетики КузГТУ им. Т. Ф. Горбачева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3127-4384>

Петров Иван Яковлевич, к.х.н., н.с. лаборатории глубокой переработки угля ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2742-4375>

Ушаков Константин Юрьевич, ст. преподаватель кафедры теплоэнергетики КузГТУ им. Т. Ф. Горбачева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7232-8185>

Горина Вероника Зиннуровна, преподаватель кафедры теплоэнергетики КузГТУ им. Т. Ф. Горбачева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0192-530X>

Богомоллов Александр Романович, д.т.н., проф., в.н.с. лаборатории проблем тепломассопереноса Института теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, зав. кафедрой теплоэнергетики КузГТУ им. Т. Ф. Горбачева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4746-0106>

Список литературы

- [1] *Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A.* Progress in used tyres management in the European Union: A Review // *Waste Manage.* 2012. V. 22. N 10. P. 1742–1751. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
- [2] *Иванов К. С., Сурикова Т. Б.* Утилизация изношенных автомобильных шин. <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=302>
- [3] *Захарян Е. М., Максимов А. Л.* Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 10. С. 1226–1264. <https://doi.org/10.31857/S0044461821100017> [*Zakharyan E. M., Maksimov A. L.* Tire pyrolysis. Process features and composition of reaction products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 10. P. 1351–1388. <https://doi.org/10.1134/S1070427221100013>].
- [4] *Martinez J. D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M. V., Mastral A. M.* Waste tyre pyrolysis — a review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013. V. 23. P. 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
- [5] *Parthasarathy P., Choi H. S., Park H. C., Hwang J. G., Yoo H. S., Lee B.-K., Upadhyay M.* Influence of process

- conditions on product yield of waste tyre pyrolysis — a review // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. N 8. P. 2268–2286.
<https://doi.org/10.1007/s11814-016-0126-2>
- [6] *Czajczyńska D., Krzyżyńska R., Jouhara H., Spencer N.* Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A Review // *Energy*. 2017. V. 134. P. 1121–1131.
<http://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>
- [7] *Labaki M., Jeguirim M.* Thermochemical conversion of waste tyres — A Review // *Environ Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24. P. 9962–9992.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7780-0>
- [8] *Oboirien B. O., North B. C.* A review of waste tyre gasification // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 5169–5178.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.057>
- [9] *Machin E. B., Pedroso D. T., De Carvalho Jr. J. A.* Energetic valorization of waste tires // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017. V. 68. P. 306–315.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110>
- [10] *Saleh T. A., Gupta V. K.* Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A Review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 211. P. 93–101.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.06.006>
- [11] *Петренко Т. В.* Пиролиз резиновой крошки // *Твердые бытовые отходы*. 2007. № 4. С. 6–9.
- [12] *Новичков Ю. А., Петренко Т. В., Братчун В. И.* Исследование процесса бескислородного пиролиза изношенных автомобильных шин // *Вестн. Харьков. нац. автомобильно-дорожного ун-та*. 2005. № 29. С. 68–70.
- [13] *Rodriguez I. M., Laresgoiti M. F., Cabrero M. A., Torres A., Chomón M. J., Caballero M.* Pyrolysis of scrap tyres // *Fuel Process. Technol.* 2001. V. 72. N 1. P. 9–22.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00174-6)
- [14] *Laresgoiti M. F., Caballero B. M., De Marco I., Torres A., Cabrero M. A., Chomón M. J.* Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2004. V. 71. N 2. P. 917–934. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>
- [15] *Berrueco C., Esperanza E., Mastral F. J., Ceamanos J., García-Bacaicoa P.* Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005. V. 74. N 1–2. P. 245–253.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.007>
- [16] *González J. F., Encinar J. M., Canito J. L., Rodríguez J. J.* Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 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)
- [17] *Nisar J., Ali G., Ullah N., Awan I. A., Iqbal M., Shah A., Sirajuddin, Sayed M., Mahmood T., Khan M. S.* Pyrolysis of waste tire rubber: Influence of temperature on pyrolysates yield // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 2. P. 3469–3473.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.021>
- [18] *Xu F., Wang B., Yang D., Ming X., Jiang Y., Hao J., Qiao Y., Tian Y.* TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire // *Energ. Convers. Manage.* 2018. V. 175. P. 288–297.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.013>
- [19] *Kwon E., Castaldi M. J.* Fundamental understanding of the thermal degradation mechanisms of waste tires and their air pollutant generation in a N₂ atmosphere // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. N 15. P. 5996–6002. <https://doi.org/10.1021/es900564b>
- [20] *Singh R. K., Ruj B., Jana A., Mondal S., Jana B., Sadhukhan A. K., Gupta P.* Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2018. V. 135. P. 379–389.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.011>
- [21] *Li D., Lei S., Lin F., Zhong L., Ma W., Chen G.* Study of scrap tires pyrolysis — products distribution and mechanism // *Energy*. 2020. V. 213. Article 119038. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119038>
- [22] *Cunliffe A. M., Williams P. T.* Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1998. V. 44. N 2. P. 131–152.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00085-5)
- [23] *Kyari M., Cunliffe A., Williams P. T.* Characterization of oils, gases, and char in relation to the pyrolysis of different brands of scrap automotive tires // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. N 3. P. 1165–1173.
<https://doi.org/10.1021/ef049686x>
- [24] *Islam M. R., Haniu H., Beg M. R. A.* Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: Product yields, compositions and related properties // *Fuel*. 2008. V. 87. NN 13–14. P. 3112–3122.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.036>
- [25] *Fernández A. M., Barriocanal C., Alvarez R.* Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres // *J. Hazard Mater.* 2012. V. 203–204. P. 236–243.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.014>
- [26] *Chouaya S., Abbassi M. A., Younes R. B., Zoulalian A.* Scrap tires pyrolysis: Product yields, properties and chemical compositions of pyrolytic oil // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 10. P. 1603–1611.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218100063>
- [27] *Williams P. T., Besler S., Taylor D. T.* The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition // *Fuel*. 1990. V. 69. N 12. P. 1474–1482.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90193-T](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90193-T)
- [28] *Lucchesi A., Maschio G.* Semi-active carbon and aromatics produced by pyrolysis of scrap tires // *Conserv. Recycl.* 1983. V. 6. N 3. P. 85–90.
[https://doi.org/10.1016/0361-3658\(83\)90033-4](https://doi.org/10.1016/0361-3658(83)90033-4)

- [29] Januszewicz K., Kazimierski P., Kosakowski W., Lewandowski W. M. Waste tyres pyrolysis for obtaining limonene // *Materials*. 2020. V. 13. N 6. ID 1359. <https://doi.org/10.3390/ma13061359>
- [30] Pakdel H., Roy C., Aubin H., Jean G., Coulombe S. Formation of dl-limonene in used tire vacuum pyrolysis oils // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. N 9. P. 1646–1649. <https://doi.org/10.1021/es00021a018>
- [31] Zhang X., Wang T., Ma L., Chang J. Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives // *Waste Manage.* 2008. V. 28. N 11. P. 2301–2310. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>
- [32] Ding K., Zhong Z., Zhang B., Song Z., Qian X. Pyrolysis characteristics of waste tire in an analytical pyrolyzer coupled with gas chromatography/mass spectrometry // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. N 5. P. 3181–3187. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00247>
- [33] Хейфциц Л. А., Дацунин В. М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994. С. 57–110.
- [34] Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C. E., Görgens J. F. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
- [35] Farzad S., Mandegari M., Görgens J. F. A novel approach for valorization of waste tires into chemical and fuel (limonene and diesel) through pyrolysis: Process development and technoeconomic analysis // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 224. ID 107006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107006>
- [36] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. под ред. А. П. Карнаухова. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 121–207 [Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area, and porosity. London: Acad. Press Ltd., 1982].
-