

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АГЛЯДЫ REVIEWS

УДК 543.054
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249>

Поступила в редакцию 18.10.2019
Received 18.10.2019

Т. Н. Генарова^{1,2}, С. М. Лещев², В. В. Савчин¹, В. В. Левкина³

¹*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

³*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ ПИРОЛИЗНЫХ МАСЕЛ

Аннотация. Проведен аналитический обзор способов получения пиролизных масел различных отходов, обсуждены возможности и ограничения каждого подхода. Жидкие продукты пиролиза (пиролизные масла) являются перспективным источником ценных химических соединений, а также могут использоваться в качестве топлива. Достоверный анализ пиролизных масел необходим для изучения их компонентного состава, основных характеристик и поиска наиболее эффективных методов извлечения из них соединений. Известно, что результаты газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) жидких пиролизатов, как правило, не однозначны: существуют проблемы наложения пиков и неверной интерпретации полученных данных, обусловленные сложностью матрицы и многокомпонентностью состава объекта. Представлены данные по химическому составу пиролизных масел, полученных методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектрометрии, ГХ-МС, ГХ-ГХ-МС. Исходя из представленных результатов, пиролизное масло содержит, как правило, ароматические соединения, водорастворимые вещества и углеводороды. Обнаружено, что в научной литературе имеются противоречивые данные по химическому составу пиролизных масел изношенных автомобильных шин. Предложено проводить последовательную экстракционную пробоподготовку пиролизных смесей для повышения достоверности и точности компонентного и количественного состава ГХ-МС методом. Очевидно, достоверный анализ сложных пиролизных смесей без предварительной целенаправленной пробоподготовки маловероятен.

Ключевые слова: пиролиз, пиролизные масла, отходы, ГХ-МС

Для цитирования. Получение и анализ пиролизных масел / Т. Н. Генарова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 235–249. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249>

T. N. Henarava^{1,2}, S. M. Leschev², V. V. Sauchyn¹, V. V. Levkina³

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow Russia*

PREPARATION AND ANALYSIS OF PYROLYSIS OILS

Abstract. A critical review of the methods for producing pyrolysis waste oils was carried out, the possibilities and limitations of each approach were discussed. Liquid pyrolysis products (pyrolysis oils) are promising source of valuable chemical compounds, and can be also used as a fuel. A reliable analysis of pyrolysis oils is necessary to study their component composition, basic characteristics and to select the most suitable methods for the extraction of the necessary compounds. It is known that the results of GC-MS analysis of liquid pyrolysis products are usually ambiguous: there are problems of peaks overlapping and incorrect interpretation of the data, due to the complexity of the matrix and the multicomponent composition of the object. The paper presents data on the chemical composition of pyrolysis oils obtained by elemental analysis, IR spectroscopy, NMR spectrometry, GC-MS, GC-GC/MS. Based on the presented results, pyrolysis oil usually contains aromatic compounds, water-soluble substances and hydrocarbons. It was found out that there are conflicting data on the chemical composition of the pyrolysis oils of waste tires in the scientific literature. It is proposed to carry out sequential extraction sample preparation of pyrolysis mixtures to increase the reliability and accuracy of the componential and quantitative composition of the GC-MS method. Obviously, a reliable analysis of complex pyrolysis mixtures without preliminary targeted sample preparation seems unlikely.

Keywords: pyrolysis, pyrolysis oils, wastes, GC-MS

For citation. Henarava T. M., Leschev S. M., Sauchyn V. V., Levkina V. V. Preparation and analysis of pyrolysis oils. *Vesti Natsyonal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 235–249 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-235-249>

В мировой практике для переработки и обезвреживания отходов с преобладающей органической частью используются термические, химические, биологические, физико-химические методы и их комбинации [1]. В связи с этим в настоящее время в мире интенсивно проводятся работы, направленные на исследования проблемы переработки отходов и создание комплексных технологических процессов, а также универсального оборудования, которое позволяло бы перерабатывать широкий спектр органических отходов без их предварительной сортировки, сушки и механической обработки (измельчение, фракционирование, брикетирование).

Цель работы – аналитический обзор способов получения и анализа пиролизных масел.

Для реализации термической технологии переработки органических отходов необходимо провести их нагрев до заданной температуры, выдержать при определенной температуре в течение времени, необходимого для полного удаления воды и летучих соединений, затем провести охлаждение и конденсацию парогазовых продуктов, охладить твердые полупродукты.

В процессе термического разложения (термолиза, пиролиза) происходит нагрев содержащихся в отходах органических составляющих, испарение части их и перегрев образующихся паров, а также термическое разложение (термолиз) углеводов. Тепловая энергия к отходам подводится через их поверхность, так как внутреннее тепловыделение в отходах либо отсутствует, либо является весьма малым по сравнению с необходимыми затратами энергии на процесс термического разложения. Практически во всех процессах термической переработки используют измельченные отходы. Поэтому полное завершение термического разложения органических составляющих отходов протекает до момента прогрева кусков отходов до некоторой (зависит от вида отходов) характерной температуры.

Одной из проблем термолизной переработки отходов является определение выхода продуктов термического разложения и их удельной теплоты сгорания. Для определения выхода продуктов термического разложения любых отходов, содержащих органические составляющие, необходима информация о количестве неорганических составляющих, удельной теплоте сгорания исходных отходов, а также твердых, жидких и газообразных продуктов термического разложения. Нужна также информация об отношении жидких продуктов к твердым.

Информация о составе отходов (количестве неорганических составляющих) в большинстве случаев известна как и величина удельной теплоты сгорания органических составляющих. А для описания процессов термохимической конверсии отходов с преобладающей органической частью и создания инженерных методов расчета оборудования используются полуэмпирические модели, которые, как правило, основаны на данных, полученных в результате экспериментальных исследований выходов жидких, твердых и газообразных продуктов термического разложения и практически не учитывают сами механизмы образования продуктов.

Один из таких подходов представлен в работе [2], в основу которого положен термогравиметрический анализ и гипотеза, основанная на том, что степень термического разложения смеси органических материалов (отходов) является суммой степеней термического разложения основных компонентов смеси. При этом в качестве основных компонентов органических (бытовых) отходов приняты бумага (целлюлоза), древесные материалы (целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза), пластмассы (главным образом полиэтилен), каждый компонент вносит свой процент в продукты разложения в зависимости от его содержания в исходной смеси.

В работе [3] выполнены экспериментальные исследования термической деструкции отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в интервале температур 400–500 °С с целью установления механизмов их термического разложения. Для проведения экспериментов разработан герметичный реактор, подключенный к системам сбора твердой фракции и поглощения газообразных продуктов. Установлено, что зависимость выхода газообразных продуктов разложения от времени в условиях постоянной скорости нагрева носит ступенчатый характер и обусловлена тем, что при температурах ниже температуры деструкции протекает термическое разложение газообразных веществ с поверхности ПЭТФ. Процесс же термической деструкции начинает протекать интенсивно лишь при нагреве до температуры 480–500 °С и заканчивается в течение менее 10 мин. Исследования показали, что твердые продукты представляют собой смесь перфторпарафинов.

В работе [4] экспериментально изучен раздельный пиролиз отходов полиэтилена, полипропилена, полиэфира, поливинилхлорида и полистирола, проводимый при температуре 500 °С и затем при более высоких температурах (1020–1200 °С) с выдержкой в течение 5–15 с. Установлено, что с ростом температуры и увеличением продолжительности пиролиза количество водорода, метана и других низкомолекулярных углеводородов возрастало, а количество углеводородов с более длинными цепочками ($C > 7$) значительно снижалось.

Количество газообразных компонентов [5–8], получаемых из полиэтилена и полипропилена, нагреваемых в атмосфере азота, почти постоянно при 40%-ном содержании углерода и изменениях температуры от 600 до 1000 °С. Отмечено, что в случае пиролиза в атмосфере водорода при температуре 1000 °С количество образующихся газов увеличивается в два раза. При этом степень газификации полистирола при 1000 °С составляет только 60 % углерода даже в атмосфере водорода. Таким образом, установлено, что с помощью описанной системы появляется возможность контролировать количество образования газообразных продуктов из пластиков при различных условиях.

Согласно модели, представленной в работе [9], существует две стадии пиролиза полимерных отходов: основной пиролиз, вторичный крекинг. На первой стадии образуются водяной пар и летучие продукты, которые содержат широкий спектр углеводородов, а затем протекают вторичные реакции. Кинетика пиролиза включает протекание экзотермической реакции (с поглощением тепловой энергии) в массе полимеров в реакторе и эндотермической реакции (с выделением тепла) в образовавшихся продуктах пиролиза. В процессе термического разложения органических полимеров выделяют четыре основных механизма: свободный разрыв углеводородной цепочки, окончательный разрыв углеводородной цепочки, возгонка и образование поперечных связей (структурообразование). Максимальный выход ароматических углеводородов в процессе пиролиза происходит при температуре 700–800 °С. Выход твердого углеродного продукта уменьшается при увеличении температуры от 300 до 720 °С. Установлено, что на протекание процесса пиролиза влияют следующие параметры: температура, время нахождения летучих продуктов в зоне реакции, давление и вид реакционной среды. Крекинг может протекать только при высоких температурах.

В последние годы во многих странах мира большое внимание уделяется проблеме использования образующихся в возрастающих количествах резинотехнических отходов, в том числе изношенных шин, которые являются одним из самых многотоннажных полимерных отходов.

Необходимо отметить, что наличие серы в шинах и получаемых продуктах представляет одну из проблем методов переработки данного вида отходов. В большинстве случаев необходимо осуществлять дополнительную обработку газообразных, жидких и твердых продуктов переработки шин термическими методами для получения коммерческих продуктов и снижения выбросов вредных соединений в окружающую среду. Данные обстоятельства привели к тому, что технологии пиролиза и газификации изношенных шин и других резинотехнических отходов в настоящее время не получили широкого коммерческого распространения. Большинство оборудования находится на уровне экспериментальных или полупромышленных установок.

Высокотехнологичные страны (США, Англия, Япония и др.) особое внимание уделяют разработкам технологий, исключающих прямое сжигание резинотехнических отходов. Наибольшее распространение получила технология пиролиза – управляемое термическое разложение автошин с конечным получением продуктов жидкой углеводородной фракции, аналога технического углерода (сажи) и металлического корда. В Англии по технологии пиролиза из 114 тыс. т утилизируемых шин перерабатывается 50 тыс. т. Американская фирма Energy Research International Inc. предлагает к использованию установку Reactor производительностью около 10 тыс. т использованных автомобильных шин в год по усовершенствованной пиролизной технологии. При этом из одной тонны шин производится 606 л дизельного масла, 227 кг высокосортного технического углерода, от 136 до 182 кг стальной проволоки и метан в качестве газообразного топлива.

В работах [10–12] приведены результаты исследования пиролиза шин с точки зрения образования основных компонентов. Методом молекулярной спектроскопии и термического анализа изучены линейные низкомолекулярные каучуки и стирольные каучуковые смеси с различным содержанием стирола. Влияние оксида цинка, серы, технического углерода на термическую деструкцию

линейных каучуков изучено методом термического анализа. Резиновые смеси и шинные компоненты изучены методом термического анализа и газовой хроматографии. Установлено, что спектры летучих продуктов пиролиза резиновых смесей могут быть составлены из спектров их каучуковых компонентов. Многоступенчатые кривые дифференциального термического анализа смесей каучуков могут быть разделены на секции в соответствии с термическим разложением линейных эластомеров. Кривые дифференциального термического анализа шинных деталей могут быть составлены из кривых основных каучуковых компонентов с достаточным приближением из экспериментальных кривых. Из кривых термического анализа выделены формальные кинетические параметры для изучения линейных каучуков. Термическое разложение шинных деталей рассчитано из формальных кинетических параметров для термического разложения их каучуковых составляющих.

С использованием специальной установки для термолиза резиновой крошки получены экспериментальные данные, на основании которых разработана модель [13–15] тепло- и массопереноса при предположении о кольцевой засыпке крошки, постоянстве угла естественного откоса и однородности физических свойств. Расчетные результаты, полученные с использованием данной модели, находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными, полученными на установке производительностью 3 тыс. т/год. Для достижения максимально эффективной площади и коэффициента теплопередачи некоторые важные параметры колонны деструкции с множеством полых дисков оптимизированы на основе ранее разработанной модели тепло- и массопереноса, включая степень перекрытия площади, осевую скорость вращения, порядок расположения, число и угол установки ножей и расстояние между ними.

Результаты исследований пиролиза изношенных шин в коническом реакторе с фонтанирующим слоем при температурах 425, 500, 550 и 610 °С в периодическом процессе представлены в работе [16]. Продукты пиролиза непрерывно анализировались методом газовой хроматографии. Установлено, что температура оказывает существенное влияние на распределение газообразных, жидких, ароматических фракций и гудрона. Экспериментально установлено, что количество газообразных и ароматических фракций возрастает с ростом температуры, в то время как количество жидкой фракции и гудрона уменьшается.

Исследовался пиролиз изношенных шин в реакторе периодического действия при атмосферном давлении [17]. Изучено влияние карбида кальция, используемого в качестве катализатора, на распределение продуктов пиролиза. Выход угольного остатка снижается с увеличением температуры пиролиза, в то время как общий выход газообразной и жидкой фракций возрастает. Получена жидкая фракция с температурой кипения 320 °С. Изучены физические и химические свойства продуктов пиролиза. В результате процесса получено 45 % ароматических, 35 % алифатических и 20 % полярных углеводородов. Данные дистилляции показали, что около 80 % масла имеют точку кипения более 270 °С. Удельный вес, кинематическая вязкость, точка замерзания и дизельный индекс находятся в пределах, соответствующих показателям дизельного топлива. Для угольного остатка определена площадь поверхности до и после кислотной деполимеризации для определения поглощающих характеристик при обработке сточных вод.

Изучено удаление серы из жидких и твердых продуктов, полученных при пиролизе изношенных шин, а также использование угля с малым содержанием серы в качестве топлива. Влияние скорости нагревания и температуры пиролиза изучено в диапазоне температур 325–1000 °С, где происходит основное выделение газов. Установлено, что общее выделение серы в реакции пиролиза практически не так сильно зависит от скорости нагрева, как от максимальной температуры проведения процесса [18–20].

В начальный момент времени перегретый водяной пар, попадая на поверхность кусков изношенных шин, охлаждается и конденсируется. За счет теплоты перегрева и фазового перехода происходит нагрев резины до температуры свыше 100 °С, и процесс конденсации при этом прекращается. Наступает стадия испарения выпавшего конденсата. После испарения всего конденсата продолжается разогрев материала до температуры, при которой наступает термическая деструкция резины.

Экспериментально установлено, что деструкция резины происходит с образованием в начальный момент жидкой фазы (поверхность резины покрывается каплями продуктов деструкции),

которая частично испаряется, а затем частично претерпевает вторичную деструкцию с образованием газообразных продуктов. Установлено, что термическая деструкция резины начинается при температуре 280–300 °С, а заканчивается при 450–500 °С и протекает с поглощением теплоты.

Согласно изложенным выше основным физическим представлениям сформулирована система уравнений баланса массы, количества движения и энергии для реактора, в котором происходит термическая деструкция изношенных шин. Использование данной системы уравнений позволило теоретически описать процесс термического разложения изношенных шин в реакторе со слоем измельченных шин в условиях фильтрации теплоносителя через слой.

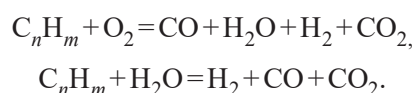
В работе [21] описана технология термохимической переработки резиносодержащих материалов в углеводородной среде с получением битумов, мастик, вяжущих, строительных материалов. Технология термической деструкции отходов в среде углеводородных растворителей явилась результатом многолетних исследований в области термохимических процессов переработки вторичных полимерных материалов и прежде всего резинотехнических материалов.

Изучение процесса проводилось на опытно-промышленной установке. В качестве углеводородного растворителя использовались отработанные масла. Исходным сырьем служили бортовые кольца, изношенные и бракованные шины. Процесс термической деструкции состоял из следующих стадий: подготовка материалов и оборудования, стабилизация углеводородного растворителя, термическая деструкция резинотехнических отходов, продувка суспензии растворенной резины газом-носителем и выгрузка готовой продукции [22].

При разложении резинотехнических отходов в среде масел получается суспензия сажи в тяжелом масле, которую можно использовать в качестве топлива вместо мазута, а в некоторых случаях включать в процесс получения каучука. При нагревании изношенной резины в среде углеводородной жидкости в течение 1–5 ч при 204–427 °С получают пиролизное масло, которое при дополнительной обработке превращается в смолу. Его можно вводить в резиновые смеси в дозировках до 50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Однако разработанная технология не получила широкого распространения вследствие недостаточной изученности экологических аспектов и несовершенства конструкций оборудования.

Важным направлением термической переработки отходов с преобладающей органической частью является получение целевых продуктов, топлив или сырья для производства продукции. В результате термической переработки отходов при средних температурах (300–600 °С) образуются газообразные, жидкие и твердые продукты. В основном данные продукты необходимо дополнительно перерабатывать с целью получения коммерческой продукции [23]. При этом несмотря на то, что газообразные продукты термического разложения органических отходов содержат некоторые ценные составляющие (например, ароматические углеводороды), целесообразно использовать их лишь в качестве топлива для энергетического обеспечения процесса переработки.

Водород и непредельные углеводороды, содержащиеся в восстановительном газе, при температуре свыше 500 °С вступают в реакцию с углеводородными соединениями, содержащимися на поверхности резиновой крошки, образуя пары углеводородных соединений от C5 до C14 и углеводородные газы от C1 до C5. Водяные пары и кислород, нагреваясь за счет тепла твердых продуктов, вступают с оставшимися на их поверхности углеводородами в известные реакции и образуют дополнительный объем восстановительного газа:



Использование парогазовой смеси в качестве рабочей среды интенсифицирует тепло- и массообменные процессы, ускоряет термическое разложение отходов и снижает энергозатраты на их разложение.

Известно [24], что теплоемкость перегретого водяного пара примерно в 2 раза выше теплоемкости продуктов сгорания. Теплоемкость газообразных продуктов разложения (после отделения масла), состоящих в основном из метана, водорода, оксида углерода и др., примерно в 2 и более раз выше теплоемкости продуктов сгорания.

Таким образом, парогазовая смесь имеет более высокую теплоемкость, чем продукты сгорания. Вследствие этого такая смесь обладает более высоким теплосодержанием, чем продукты сгорания, а это означает, что для нагрева резиновых отходов до температуры разложения требуется значительно (в ~2 и более раз) меньшее количество парогазовой смеси, нежели продуктов сгорания. Кроме этого, парогазовая смесь имеет более высокий коэффициент теплообмена, что приводит к интенсификации процессов тепломассопереноса, определяющих производительность установки для переработки отходов.

Известен способ обработки отходов полимерных композиций, включающий их термолиз в реакторе при 400–1500 °С в потоке парогазовой смеси, содержащей перегретый водяной пар, азот и окислы углерода, с образованием твердого углеродного остатка и выделением газообразных продуктов, последующее измельчение углеродного остатка в потоке газообразных продуктов при 350–400 °С и его магнитную обработку, термолиз парогазовых продуктов при 1400–1500 °С [25].

К недостаткам данного способа следует отнести: большой удельный расход энергии, что обусловлено высокой температурой термолиза (до 1500 °С), а также большими при такой температуре тепловыми потерями в окружающую среду; большое количество вредных веществ, образующихся при термическом разложении парогазовых продуктов, и необходимость использования сложных систем очистки; необходимость применения жаропрочных и коррозионностойких материалов для изготовления оборудования, что существенно удорожает получаемые по данному способу целевые продукты.

Известно устройство для термолиза резиновых отходов (неизмельченных шин), включающее реактор в виде кольцевой камеры с газоходом для вывода газовой смеси, люк для загрузки и выгрузки, нагреватель, выполненный в виде нескольких обечаек, оснащенных спиральными пластинами для турбулизации греющего газа, с патрубками подвода и отвода греющего газа, а также газогенератор, работающий на техническом углероде. Причем обечайки нагревателя установлены снаружи и внутри неразъемной кольцевой камеры термолиза, выполненной с возможностью ее поворота вокруг горизонтальной оси при помощи опорного устройства с лебедкой [26].

Недостатки данного устройства: высокий удельный расход энергии на процесс обработки, обусловленный периодичностью работы устройства и большой длительностью термолиза изношенных шин из-за низкоэффективного теплообмена между греющим газом и неизмельченными шинами, имеющими малую удельную поверхность теплообмена; большие выбросы вредных веществ в окружающую среду, вызванные использованием в качестве греющего газа продуктов сгорания топлива, полученного путем газификации технического углерода; высокая взрывоопасность из-за наличия в термолизной камере легковоспламеняющихся продуктов термолиза шин и высокой температуры в камере, что может привести к выбросу в окружающую среду токсичных продуктов.

Известно устройство для обработки резиновых отходов (неизмельченных шин), включающее вертикальный реактор с нагревателем, шлюзовой камерой для загрузки шин сбоку от реактора и шлюзовой камерой разгрузки в нижней части реактора, конденсатор для конденсации части продуктов термолиза, подключенный входом к выходу парогазовой фазы из реактора, и накопительную емкость-отстойник жидкой фазы с краном и расходомером [27]. Шлюзовые камеры загрузки и выгрузки выполнены с водяными затворами с возможностью герметизации реактора. Шлюзовая камера загрузки снабжена транспортером загрузки, который на входе и выходе водяного затвора оборудован прижимными вальцами. Реактор дополнительно снабжен патроном каталитического крекинга и оборудован печью с горелками. Корпус печи выполнен коническим в виде направляющей для нанизывания шин на вершину конуса с транспортера загрузки. В основании конуса печи смонтирован кольцевой инфракрасный излучатель из жаропрочной стали.

Недостатками данного устройства являются: высокий удельный расход энергии на процесс обработки, что вызвано увлажнением шин при их прохождении через водяной затвор и последующими затратами энергии на испарение воды, вносимой с шинами в реактор; низкое качество

получаемого углеродистого остатка термоліза шин из-за осаждения части жидких продуктов термоліза на частицах углеродистого остатка при выгрузке остатка через водяной затвор, на поверхности которого неизбежно конденсируются газообразные продукты термоліза, образуя при этом масляную пленку; высокая взрывоопасность из-за низкой степени надежности водяных затворов, обусловленной неустойчивостью таких затворов при резком росте давления в реакторе.

Разработано устройство для обработки резиновых отходов (неизмельченных шин), включающее реактор термоліза в виде герметичной камеры с газоходами для подачи и вывода газовой смеси, нагреватель газа, подключенный выходом к газоходу для подачи газовой смеси в реактор, конденсатор для конденсации части продуктов термоліза, подключенный входом к выходу реактора, компрессор для циркуляции газовой смеси, подключенный входом к выходу конденсатора и выходом к входу нагревателя, сепаратор с емкостью для сбора жидкости, полученной в результате термоліза [28].

К недостатку данного устройства следует отнести низкое качество получаемых продуктов обработки из-за сложности регулирования процесса отбора газа из камеры термоліза и неэффективного выделения продуктов обработки в сепараторе.

Известно устройство для обработки измельченных резиновых отходов, включающее реактор термоліза в виде камеры с газоходами для подачи и вывода парогазовой смеси, парогенератор, теплообменник для перегрева пара, образующегося в парогенераторе, топку для обогрева теплообменника, вентилятор для циркуляции парогазовой смеси внутри реактора, последовательно подключенные к газоходу для вывода парогазовой смеси из реактора, конденсатор и сепаратор, камеру загрузки и камеру охлаждения и выгрузки, расположенные с двух противоположных сторон реактора и соединенные с ним шлюзовыми затворами, контейнер в камере загрузки на тележке с возможностью его перемещения в реактор и из реактора в камеру охлаждения и выгрузки [10]. Устройство содержит также дисперсную засыпку из огнеупорного материала, образующую газоход из топки в дымовую трубу. Теплообменник выполнен в виде двух соединенных последовательно секций, и выход последней секции подключен к топке, причем дисперсная засыпка размещена между сводом топки и реактором.

Недостатками данного устройства являются: высокий удельный расход энергии на процесс обработки резиновых отходов, обусловленный низкой эффективностью передачи тепла в реакторе к отходам, тепловыми потерями с продуктами сгорания топлива, выбрасываемыми в дымовую трубу, а также необходимостью поддерживать дисперсную засыпку при высокой температуре; большие выбросы вредных продуктов сгорания в окружающую среду, как следствие, сжигания неконденсирующихся газов термоліза и топлива в топке под реактором; низкое качество получаемых продуктов обработки резиновых отходов, вызванное неравномерностью прогрева отходов в реакторе, длительностью нагрева из-за низкой эффективности передачи тепла, а также неравномерностью нагрева самого реактора, у которого нижняя часть над топкой оказывается перегретой, а верхняя часть имеет более низкую температуру.

В работе [29] проведен пиролиз резиновой крошки в установке со шнековым термолізным реактором в среде азота, оксида углерода и водяного пара. Разработанная установка позволяет уменьшить энергетические затраты при термической обработке изношенных шин и снизить вредные выбросы в окружающую среду. В настоящее время проводятся исследования по повышению качества получаемых продуктов.

Таким образом, вопрос пиролиза резинотехнических отходов остается открытым ввиду существующих ограничений отдельных подходов.

Анализ пиролизных масел. Анализ пиролизных продуктов является весьма трудной задачей в связи с их сложностью и многокомпонентностью. Пиролизные масла резинотехнических изделий, биоматериалов, пластика и других отходов содержат различные классы органических веществ с огромным разбросом молекулярной массы, представленных различными классами органических соединений, таких как углеводороды, амиды, фенолы, амины, органические кислоты, сероорганические вещества и др.

Определение химического состава жидких пиролизатов важно как для поиска эффективного способа их очистки и дальнейшего использования в качестве топлива, так и для оценки степени их токсичности. Основными методами анализа пиролизных масел являются газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, элементный анализ, ЯМР- и ИК-спектроскопия [30].

Пиролизные масла автомобильных шин представляют собой сложную смесь нескольких сотен органических соединений. Основными классами пиролизных смесей являются ароматические углеводороды, алкены, алканы [31]. Кроме указанных углеводородов были идентифицированы хлор-, сера-, азот- и кислородсодержащие органические соединения, включая различные кислоты и спирты.

Ароматические соединения представляют собой соединения с одним и более бензольным кольцом и их алкил-производные: фенантрен, пирен, нафталин, метил-, диметил- и триметил-нафталины [32].

Азотсодержащие соединения также присутствуют в маслах и составляют около 3 % от общего количества масла [33]. Эти соединения, вероятно, получены из ускорителей, используемых в составе шин, которые часто представляют собой соединения на основе серы и азота, такие как бензотиазолы, тиомочевины, тиурамы, амины и т. д. Среди сероорганических соединений бензотиазол является единственным идентифицированным компонентом и составляет ≈ 1 % площади [33, 34].

При исследовании химического состава пиролизных масел ГХ-МС методом большинство пиков не идентифицировано ввиду многокомпонентности смеси [35]. В работе [32] ГХ-МС методом проведен анализ пиролизного масла и обнаружены только алифатические (43,04 %) и ароматические соединения (29,15 %).

В литературе имеется несколько работ, посвященных изучению пиролизных масел изношенных автомобильных шин, в каждой из них представлены свои конкретные методики и цели, а результаты их анализа различаются. В работе [36] проводили анализ только ароматической фракции пиролизных масел с помощью последовательной элюирующей хроматографии и ГХ-МС.

В работе [37] проводили фракционную перегонку масла при атмосферном давлении и полученную фракцию нефти анализировали с помощью ГХ-МС и ИК-спектроскопии, а идентифицировали только азотистые соединения. Авторы работы [38] также проводили перегонку пиролизных масел и идентифицировали ГХ-МС методом и элементным анализом только фракцию легкой нефти (температура кипения < 160 °С), составляющей всего 20 об.% от общего количества масла.

Пиролизные масла содержат значительную долю полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [39–42]. В работе [43] обнаружено, что основными соединениями пиролизного масла являются толуол, диметилциклогексены, этилбензол, ксилолы, стирол, метилоктен, этилметилбензолы, метилэтилбензолы и лимонен. Следует отметить, что в работе [32] идентифицировали 15,7 % толуола, 21,2 % ксилолов, 6,9 % лимонена во фракции легкой нефти, которая составляла всего ≈ 20 % от общего количества пиролизного масла. Относительное содержание толуола составляет 4,40 %; ксилола – 3,48, лимонена – 5,12 % [37]. Эти концентрации выше, чем концентрации, полученные в работе [38] (толуола – 1,77 %, лимонена – 3,10, ксилолов – 1,68 % и т. д.) и те, которые представлены в работе [34] (толуола – 1,86 %, ксилолов – 1,60, лимонена – 4,00 %).

В научной литературе в составе пиролизных масел также указываются кислородорганические соединения [44, 45], такие как фенолы, органические кислоты, относительное содержание которых составляет до 2–3 % от общей площади пиков хроматограммы. Присутствие этих соединений объясняют термическим разложением кислородсодержащих компонентов шины: стеариновой кислоты и масел-наполнителей.

Разделение, идентификация и количественный анализ целевых компонентов пиролизного масла является сложной задачей. В работах [31, 33, 35] указано, что результаты ГХ-МС метода пиролизных смесей зачастую не однозначны и приводят к неверной интерпретации полученных данных. В работе [44] отмечается проблема идентификации хроматографических пиков, в част-

ности наличие на хроматограмме пиролизного масла двух пиков, регистрируемых масс-детектором как лимонен. Обнаружено [45] несколько одинаковых соединений с различными временами удерживания, например метилциклопентен (7,57 и 7,99 мин), триметилпентан (11,02 и 11,98 мин), диметилциклогексен (15,64, 15,82 и 16,41 мин) и др. Причина такого явления неизвестна и, вероятно, состоит в том, что пики представляют собой не индивидуальные вещества, а их смеси.

Пиролизное масло содержит различные классы соединений с огромным разбросом молекулярной массы органических соединений (от C6 до C28) [46–50]. Неудивительно, что пики соединений с разной молекулярной массой и различной полярностью даже при использовании различных колонок очень часто налагаются.

В работе [51] использовали многомерную газовую хроматографию (ГХ) с линейным модулятором для анализа пиролизных масел. Обычный ГХ анализ проводили с той же системой, но вместо второй колонки использовали инертную колонку для получения сравнительной хроматограммы. В обычной зоне ГХ, к примеру, идентифицировали только два соединения: пропенилфуран и метилфуранон. Для этой же зоны методом многомерной хроматографии зарегистрировали четыре новых соединения: 3,4-диметил-2-гексанон, *n*-ксилол, 2,4-гексадиенал и 1-(ацетилокси)-2-пропанон. Новые соединения, идентифицированные многомерной ГХ, фактически наложились на пики соединений пропенилфурана и метилфуранона. Таким образом, на хроматограмме одним пиком может выходить смесь соединений, а в самом пиролизном масле авторы идентифицировали более 1000 соединений. В работе методами ГХ и ГХ-ГХ-МС [52] провели идентификацию основных компонентов пиролизного масла и также обнаружили, что несколько соединений элюируются в соседние времена удерживания, что приводит к неверным результатам.

Несмотря на то что огромное количество работ посвящено анализу продуктов пиролиза, существует много проблем идентификации пиролизных продуктов. Результаты ГХ-МС и ГХ-ГХ-МС методов в большинстве случаев сомнительны, многочисленные данные противоречивы. На рис. 1 представлены усредненные данные по содержанию классов соединений пиролизных масел резинотехнических изделий.

Методом элементного анализа установлено, что пиролизное масло содержит 4 мас.% серосодержащих соединений, однако ГХ-МС методом надежно идентифицирован только бензотиазол, который составляет около 1 % от общего количества пиролизного масла.

Проблема идентификации пиролизных смесей настолько остра, что разработка достоверного анализа пиролизных масел крайне актуальна, и, по всей видимости, может быть решена методом предварительной пробоподготовки. При этом классические методы кристаллизации и дистилляции,

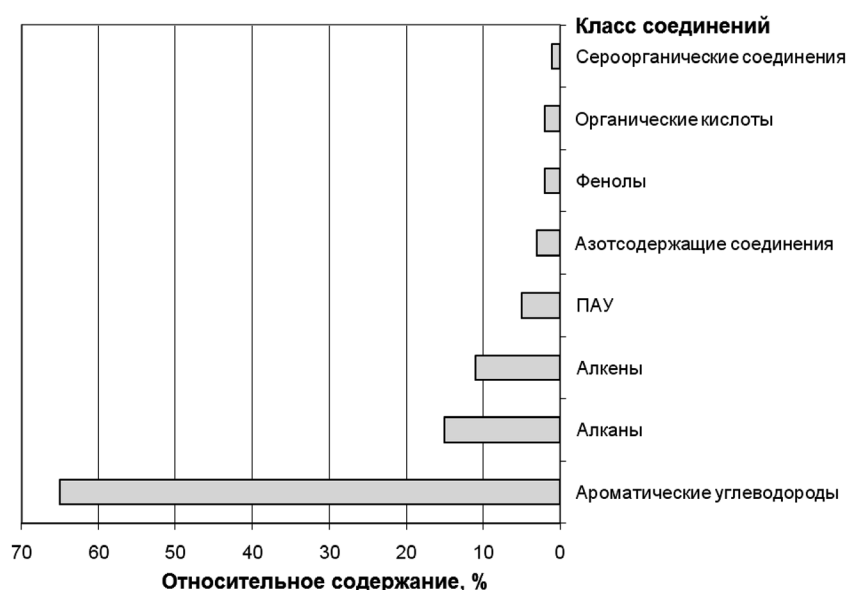


Рис. 1. Результаты анализа пиролизных масел автомобильных шин

Fig. 1. Results of tire pyrolysis oils analysis

широко применяемые как в химической технологии, так и в лабораторной практике, надежного разделения органических веществ зачастую не обеспечивают.

Известно, что экстракционные методы разделения и концентрирования выгодно отличаются простотой, быстротой и эффективностью. Между тем их использование для пробоподготовки пиролизных смесей и последующего их ГХ анализа носит фрагментарный и эмпирический характер [53]. Таким образом, необходимо применение целенаправленного подхода к проблеме идентификации соединений продуктов пиролиза. Разработка методик экстракционной пробоподготовки пиролизных продуктов позволит установить закономерности экстракции основных компонентов пиролизных смесей различными растворителями, выбрать наиболее оптимальные условия разделения и концентрирования их компонентов со схожими свойствами, а также повысить достоверность их анализа хромато-масс-спектрометрическим методом.

Известно, что экстракция широко используется во многих областях промышленности и лабораторной практике. Между тем при анализе пиролизных масел экстракционная пробоподготовка практически не используется. Однако в работах проводят экстракционную пробоподготовку пиролизных масел [54–56]. В работе [57] для анализа пиролизного масла древесины использовали экстракцию растворитель–антирастворитель. Был применен способ получения органической фазы из пиролизного масла путем одновременного добавления гидрофобно-полярного растворителя и воды для разделения фаз. Поскольку добавление в масло гидрофобно-полярного растворителя, такого как дихлорметан, обычно не вызывает фазового расщепления, для улучшения разделения фаз использовали систему дихлорметан–вода. По сравнению с простой экстракцией водой, при экстракции смесью дихлорметан–вода в органическую фазу может диффундировать больше органических соединений из масла. Однако анализ полученного экстракта также будет затруднен ввиду наложения пиков различных классов соединений пиролизной смеси на хроматограмме.

Исходя из приблизительного химического состава пиролизного масла в работе [58] предложена схема его последовательной экстракционной пробоподготовки (рис. 2).

В результате последовательной экстракционной пробоподготовки сложная пиролизная смесь разделена на водорастворимые полярные вещества сравнительно небольшой молекулярной массы, в том числе органические кислоты и основания; водонерастворимые вещества с полярными функциональными группами в молекуле; многокольчатые арены конденсированного строения; алифатические и нафтеновые углеводороды, не содержащие других классов органических соединений.

Схожие результаты были получены для разных образцов пиролизных масел. Сравнение полученных данных по составу пиролизного масла и традиционных нефтей показывает, что они имеют схожий состав по природе и молекулярной массе углеводородов. Таким образом, пиролизные масла могут быть использованы в качестве топлива после предварительной обработки, например гидроочистки.

Таким образом, экстракция водой, водным раствором кислоты, водным раствором щелочи позволяет извлечь гидрофильные основания и кислоты; экстракция этиленгликолем – умеренно гидрофобные соединения; экстракция диметилсульфоксидом – многоядерные арены конденсированного строения, а обработка олеумом позволяет удалить непредельные углеводороды и алкилбензолы из гексанового раствора пиролизного масла. Очевидно, что эффективное разделение органических соединений, отличающихся полярностью и молекулярной массой, может быть достигнуто методом последовательной жидкостной экстракции с использованием воды, полярных органических растворителей и реагентов.

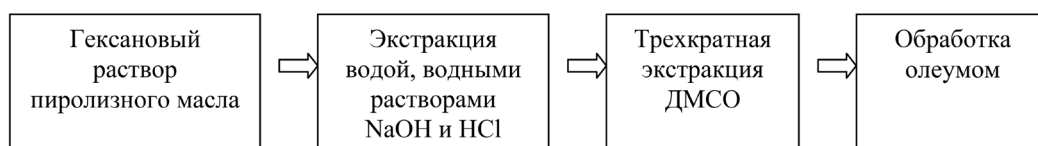


Рис. 2. Схема экстракционной пробоподготовки пиролизного масла

Fig. 2. Scheme of pyrolysis oil extraction sample preparation

Выводы. Представлен аналитический обзор по способам получения пиролизных масел различных отходов. Указаны недостатки существующих способов пиролиза. Показано, что данные о химическом составе пиролизных масел зачастую противоречивы. Достоверность результатов анализа пиролизных смесей сомнительна даже при использовании современных методов ГХ-МС и многомерной хроматографии. Предложено использование предварительной экстракционной пробоподготовки исходного пиролизного масла на классы соединений и смеси со схожими свойствами для повышения достоверности и точности его анализа.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского и Российского фондов фундаментальных исследований в рамках совместного научного проекта (№X19PM-014 от 02.05.2019 г. и №19-53-04008 от 13.03.2019 г. Бел_мол_a).

Acknowledgements. The present work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research – Russian Foundation for Basic Research through Grants No. X19PM-014 from 02.05.2019 and No. 19-53-04008 from 13.03.2019 bel_mol_a.

Список использованных источников

1. Бахонина, Е. И. Современные технологии переработки и утилизации углеводородсодержащих отходов. Термические методы утилизации и обезвреживания углеводородсодержащих отходов / Е. И. Бахонина // Башкир. хим. журн. – 2015. – Т. 22, № 1. – С. 20–29.
2. Cozzani, V. Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modeling by a thermogravimetric and calorimetric approach / V. Cozzani, L. Petarca, L. Tognotti // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74, N 6. – P. 903–912. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)00018-m](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00018-m)
3. Зенкевич, И. Г. Экологические и аналитические аспекты термической деструкции фторсодержащих полимеров / И. Г. Зенкевич, М. В. Рагулина, А. А. Родин // *Экологич. химия*. – 2007. – Т. 16, № 1. – С. 9–17.
4. Juh-Cherng, C. Theoretical and experimental study on the emission characteristics of waste plastics incineration by modified O₂/RFG combustion technology / Chen Juh-Cherng, Huang Jian-Sheng // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86, N 17. – P. 2824–2832. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.008>
5. Seidelt, S. Description of the pyrolysis by thermal degradation behavior of main components / S. Seidelt, M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn // *Anal. and Appl. Pyrol.* – 2006. – Vol. 75, N 1. – P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.002>
6. Яцун, А. В. Газообразные продукты пиролиза автомобильных покрышек под действием сверхвысоких частот / А. В. Яцун, П. Н. Коновалов, Н. П. Коновалов // *Химия твердого топлива*. – 2008. – № 3. – С. 70–75.
7. Method for utilization of rubber wastes by simultaneous pyrolysis with coal: pat. US7317132, USA / Z. Urbanski, R. Depczynski, J. Bujarski, J. Beck; publ. date: 08.01.2008.
8. Rofiqul Islam, M. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladesh bicycle/rickshaw tire wastes / M. Rofiqul Islam, M. S. Tushar, H. Haniu // *J. Anal. and Appl. Pyrol.* – 2008. – Vol. 82, N 1. – P. 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005>
9. Способ получения мягчителя резиновой смеси: пат. 2325409 Российская Федерация: МПК C08J11/04 / Т. Б. Минигалиев, В. П. Дорожкин, О. А. Сухова; дата публ.: 27.05.2008.
10. Способ переработки резинотехнических и органических отходов и устройство для его реализации: пат. 2321492 Российская Федерация: МПК B29B17/00 / М. П. Крестовников, А. Л. Снегоцкий; дата публ.: 10.04.2008.
11. Unapumnuk, K. Investigation into the removal of sulfur from tire derived fuel by pyrolysis / K. Unapumnuk, C. Keener Tim, L. Mingming, L. Fuyan // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87, N 6. – P. 951–956. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.036>
12. Аристархов, Д. В. Моделирование парового термоллиза резиновых отходов / Д. В. Аристархов, Г. И. Журавский // *ИФЖ*. – 2001. – Т. 74, № 6. – С. 146–151.
13. Zhurauski, H. Rubber: Types, Properties and Uses / H. Zhurauski, V. Zhdanok, N. Pavlukevich. – Nova Science Publishers. – 2011. – 670 p.
14. Аристархов, Д. В. Технологии и оборудование для переработки резинотехнических отходов / Д. В. Аристархов, Г. И. Журавский. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, Germany, 2012. – 124 с.
15. Журавский, Г. И. Твердые бытовые отходы в качестве энергетических ресурсов при производстве строительных материалов / Г. И. Журавский, О. Г. Мартинов // *Энергоэффективность*. – 2014. – № 55. – С. 25–31.
16. Журавский, Г. И. Твердые бытовые отходы в качестве энергетических ресурсов при производстве строительных материалов / Г. И. Журавский, О. Г. Мартинов // *Энергоэффективность*. – 2014. – № 56. – С. 22–26.
17. Мухутдинов, А. А. Адсорбенты из твердого остатка пиролиза изношенных шин / А. А. Мухутдинов, Г. В. Минхайдарова, Э. А. Мухутдинов // *Экология и промышленность России*. – 2005. – № 2. – С. 37–39.
18. Рожновский, И. А. Термические технологии переработки органических отходов / И. А. Рожновский, А. С. Матвейчук. – Минск: Юнипак, 2005. – 120 с.
19. Пиролиз: экологические и технологические аспекты / Д. С. Янковой [и др.] // *Экология производства*. – 2015. – № 6. – С. 52–55.
20. Термическая деструкция отходов / Д. С. Янковой [и др.] // *Экология производства*. – 2013. – № 12. – С. 38–41.
21. Альтернативное топливо из отходов / Г. И. Журавский [и др.] // *Инженер–механик*. – 2014. – № 2. – С. 9–14.
22. Бернадинер, И. М. Высокотемпературная переработка и обезвреживание жидких, пастообразных и твердых промышленных и медицинских отходов / И. М. Бернадинер, М. И. Бернадинер // *Экология и промышленность России*. – 2011. – № 4. – С. 19–21.

23. Ramirez-Canon, A. Decomposition of used Tyre Rubber by pyrolysis: enhancement of the physical properties of the liquid fraction using a hydrogen stream / A. Ramirez-Canon, Y. F. Muñoz-Camelo, P. Singh // *Environments*. – 2018. – Vol. 5, N 6. – P. 72–83. <https://doi.org/10.3390/environments5060072>
24. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber / D. Perondi [et al.] // *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*. – 2016. – Vol. 32, N 4. – P. 213–240. <https://doi.org/10.1177/147776061603200403>
25. Установка пиролизной переработки углеродсодержащего сырья: пат. 2258078 Российская Федерация: С10В 53/08, В29В 17/00 / Д. С. Стребков, В. В. Шломин, Г. Г. Вылегжанин; дата публ.: 10.08.2005.
26. Способ переработки изношенных шин и устройство для его реализации: пат. 2251483 Российская Федерация: МПК В29В 17/00, В29К 105/06, С08J 11/14 / А. В. Дроздов, В. В. Ковалев, А. С. Могильнер, Н. И. Калацкий; дата публ.: 10.05.2005.
27. Способ переработки твердого углеводородного сырья и установка для переработки твердого углеводородного сырья: пат. 2212430 Российская Федерация: МПК С10G 1/10, С08J 11/00, С08J 11/04 / И. Ф. Даутов, А. Н. Огнев, А. С. Иванчук, Е. А. Иванчук; дата публ.: 20.09.2003.
28. Устройство для переработки резиновых отходов: пат. 2247025 Российская Федерация: МПК В29В 17/00 / О. Г. Мартыненко, Г. И. Журавский, Н. В. Павлюкевич, Э. П. Полесский; дата публ.: 27.02.2005.
29. Lozhechnik, A. V. Pyrolysis of rubber in a screw reactor / A. V. Lozhechnik, V. V. Savchin // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2016. – Vol. 89, N 6. – P. 1482–1486. <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1517-2>
30. Jale, Y. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products / Y. Jale, C. Kornmayer, M. Saglam, M. Yüksel // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88. – P. 942–947. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.05.002>
31. Danon, B. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis / B. Danon, P. van der Gryp, C. E. Schwarz // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2015. Vol. –112. – P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
32. Williams, P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review / P. T. Williams // *Waste Management*. – 2013. – Vol. 33. – P. 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
33. Sfetsas, T. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / T. Sfetsas, C. Michailof, A. Lappas, B. Kneale // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol. 1218, N 21. – P. 3317–3325. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034>
34. Cumali, Y. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine / Y. Cumali // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Vol. 92 – P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
35. Quek, A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review / A. Quek, R. Balasubramanian // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 101. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
36. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment / R. Islam [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Development*. – 2010. – Vol. 1, N 1. – P. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>
37. Fractional distillation and characterization of tire derived pyrolysis oil / M. Makhan [et al.] // *International journal of engineering technologies*. – 2017. – Vol. 3, N 1. – P. 34–43. <https://doi.org/10.19072/ijet.280568>
38. Wiriyumpaiwong, S. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes / S. Wiriyumpaiwong, J. Jamradloedluk // *Energy Procedia*. – 2017. – Vol. 138. – P. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.071>
39. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / N. E. Sánchez [et al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 107. – P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065>
40. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products from pyrolysis of Eucalyptus grands by supercritical fluid extraction and GCMS determination / A. S. Pimentaa [et al.] // *Fuel*. – 1998. – Vol. 77, N 11. – P. 1133–1139. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(98\)00031-3](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(98)00031-3)
41. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods / L. Poster [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem*. – 2006. – Vol. 386. – P. 859–881. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>
42. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography–mass spectrometry, an alternative to conventional methods / S. Bucoa [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1026. – P. 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.065>
43. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings / N. Nkosi, E. Muzenda // *The World Congress on Engineering–2014*. – July 2014. – London, U.K. – Vol. II. – P. 979–985.
44. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: Solution of Energy and Environment / M. Rofiqul Islam [et al.] // *J. of Environmental Science and Development*. – 2010. – Vol. 1, N 1. – P. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>
45. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / M. F. Laresgoiti [et al.] // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2004. – Vol. 71, N 2. – P. 917–934. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>
46. Kalitko, U. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments / U. Kalitko, M. Chun Yao Wu // *Pyrolysis: Types, Processes* / eds.: W. S. Donahue, J. C. Brandt. – Nova Science Publishers, Inc., 2009. – P. 1–37.
47. Петренко, Т. В. Пиролиз резиновой крошки / Т. В. Петренко, Ю. А. Новичков // *Твердые бытовые отходы*. – 2007. – Т. 4, № 10. – С. 6–9.
48. Determination of phenols in pyrolysis oil by on-line coupled microporous membrane liquid-liquid extraction and multidimensional liquid chromatography / Tuulia Hyötyläinen [et al.] // *J. Sep. Sci*. – 2001. – Vol. 24. – P. 544–550. [https://doi.org/10.1002/1615-9314\(20010801\)24:7<544::aid-jssc544>3.0.co;2-v](https://doi.org/10.1002/1615-9314(20010801)24:7<544::aid-jssc544>3.0.co;2-v)

49. Mathur, K. Extraction of pyrolysis oil from waste plastics / K. Mathur, C. Shubham // Intern. Research J. of Engineering and Technology. – 2016. – Vol. 3, Iss. 4. – P. 1649–1652.
50. Malko, M. The importance of R-(+)-limonene as the raw material for organic syntheses and for organic industry / M. Malko, A. Wroblewska // Chemik. – 2016. Vol. 70, N 4. – P. 193–202.
51. Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gas chromatography-mass spectrometry and unsupervised learning / P. Rathsack [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2014. – Vol. 109. – P. 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.007>
52. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils / A. Fullana [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2005. Vol. 74. – P. 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.036>
53. Leschev, S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances / S. M. Leschev // Ion exchange and solvent extraction. – 2001. – Vol. 15. – P. 295–330.
54. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends / Manuel Garcia-Perez [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2010. – Vol. 91. – P. 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.012>
55. Vitasari, C. R. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals / C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, André B. de Haan // Bioresource Technology. – 2011. – Vol. 102, N 14. – P. 7204–7210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.079>
56. Li, Hao. Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent–anti-solvent extraction and blending with diesel / Hao Li, Shuqian Xia // Energy Conversion and Management. – 2016. – Vol. 110. – P. 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043>
57. Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil / Yi Wei [et al.] // Energy Fuels. – 2014. – Vol. 28, N 2. – P. 1207–1212. <https://doi.org/10.1021/ef402490s>
58. Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла отработанных автомобильных шин при его компонентном и количественном ГХ-МС анализе / С. М. Лещев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 3. – С. 401–409.

References

- Bakhonina E. I. Modern technologies for the processing and disposal of hydrocarbon-containing waste. Thermal methods for the utilization and neutralization of hydrocarbon-containing waste. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*, 2015, vol. 22, no. 1, pp. 20–29 (in Russian).
- Cozzani V., Petarca L., Tognotti L. Devolatilization and pyrolysis of refuse derived fuels: characterization and kinetic modeling by a thermogravimetric and calorimetric approach. *Fuel*, 1995, vol.74, no.6, pp. 903–912. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)00018-m](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00018-m)
- Zenkevich I. G., Ragulina M. V., Rodin A. A. Ecological and analytical aspects of thermal destruction of fluorinated polymers. *Ekologicheskaya khimiya = Ecological chemistry*, 2007, vol. 16, no. 1, pp. 9–17 (in Russian).
- Chen Juh-Cherng., Huang Jian-Sheng. Theoretical and experimental study on the emission characteristics of waste plastics incineration by modified O₂/RFG combustion technology. *Fuel*, 2007, vol. 86, no. 17, pp. 2824–2832. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.008>
- Seidelt S., Müller-Hagedorn M., Bockhorn H. Description of the pyrolysis by thermal degradation behavior of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, vol. 75, no. 1, pp. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.002>
- Yatsun A. V., Konovalov P. N., Konovalov N. P. Gaseous Products of Microwave Pyrolysis of Scrap Tires. *Solid fuel chemistry*, 2008, vol. 43, no. 3, pp. 187–191. <https://doi.org/10.3103/s0361521908030130>
- Urbanski Z., Depczynski R., Bujarski J., Beck J. *Method for utilization of rubber wastes by simultaneous pyrolysis with coal*: Patent 7317132 USA, publ. date 08.01.2008.
- Rofiqul Islam M., Tushar M. S., Haniu H. Production of liquid fuels and chemicals from pyrolysis of Bangladesh bicycle/rickshaw tire wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, vol. 82, no. 1, pp. 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.02.005>
- Minigaliev T. B., Dorozhkin V. P., Sukhova O. A. *A method for obtaining a rubber softener*. Patent RF no. 2325409, publ. date 27.05.2008 (in Russian).
- Krestovnikov M. P., Snegotskii A. L. *A method for processing rubber and organic waste and a device for its implementation*. Patent RF no. 2321492, publ. date 10.04.2008 (in Russian).
- Unapumnuk K., Keener Tim C., Mingming L., Fuyan L. Investigation into the removal of sulfur from tire derived fuel by pyrolysis. *Fuel*, 2008, vol. 87, no. 6, pp. 951–956. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.036>
- Aristarhov D. V., Zhuravskii G. I. Modeling of steam thermolysis of rubber waste. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2001, vol. 74, pp. 146–151 (in Russian).
- Zhuravskii G., Zhdanok V., Pavlukevich N. *Rubber: Types, Properties and Uses*. Nova Science Publishers, 2011. 670 p.
- Aristarhov D. V., Zhuravskii G. I. *Technologies and equipment for processing rubber waste*. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, Germany, 2012. 124 p. (in Russian).
- Zhuravskii G. I., Martinov O. G. Solid household waste as energy resources in the production of building materials. *Energoeffektivnost' [Energy Efficiency]*, 2014, vol. 55, pp. 25–31 (in Russian).
- Zhuravskii G. I., Martinov O. G. Solid household waste as energy resources in the production of building materials. *Energoeffektivnost' [Energy Efficiency]*, 2014, vol. 56, pp. 22–26 (in Russian).
- Mukhutdinov A. A., Minkhaidarova G. V., Mukhutdinov E. A., Akmaeva A. A. Adsorbents from the solid residue of used tire pyrolysis. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*, 2005, no. 2, pp. 37–39 (in Russian).

18. Rozhnovskiy I. A., Matveichuk A. S. *Thermal technologies for processing organic waste*. Minsk, Unipak Publ., 2005. 120 p. (in Russian).
19. Yankovoi D. S., Bederov L. G., Ladygin K. V., Stoppel S. I. Pyrolysis: environmental and technological aspects. *Ekologiya proizvodstva* [Production Ecology], 2015, no. 6, pp. 52–55 (in Russian).
20. Yankovoi D. S., Ladygin K. V., Stoppel S. I., Bukov V. A., Epina O. M. Thermal destruction of waste. *Ekologiya proizvodstva* [Production Ecology], 2013, no. 12, pp. 38–41 (in Russian).
21. Zhuravskii G. I., Martinov O. G., Polesskii D. E., Sharanda N. S. Alternative fuel from waste. *Inzhener–mekhanik* [Mechanical Engineer], 2014, no. 2, pp. 9–14 (in Russian).
22. Bernadiner I. M., Bernadiner M. I. High-temperature processing and disposal of liquid, paste-like and solid industrial and medical wastes. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*, 2011, no. 4, pp. 19–21 (in Russian).
23. Ramirez-Canon A., Muñoz-Camelo Y. F., Singh P. Decomposition of used Tyre Rubber by pyrolysis: enhancement of the physical properties of the liquid fraction using a hydrogen stream. *Environments*, 2018, vol. 5, no. 6, pp. 72–83. <https://doi.org/10.3390/environments5060072>
24. Perondi D., Scopel B. S., Collazzo G. C., Silva J. P., Botomé M. L., Dettmer A., Godinho M., Vilela A. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 213–240. <https://doi.org/10.1177/147776061603200403>
25. Strebkov D. S., Shlomin V. V., Vylegzhanin G. G. *Pyrolysis unit for processing of carbon-containing raw materials*. Patent RF no. 2258078, publ. date 10.08.2008 (in Russian).
26. Drozdov A. V., Kovalev V. V., Mogil'ner A. S., Kalatskii N. I. *A method for processing worn tires and a device for its implementation*. Patent RF no. 2251483, publ. date 10.05.2005 (in Russian).
27. Dautov I. F., Ognev A. N., Ivanchuk A. S., Ivanchuk E. A. *Method for processing solid hydrocarbon feedstocks and installation for processing solid hydrocarbon feedstocks*. Patent RF, no. 2212430, publ. date 20.09.2003 (in Russian).
28. Martynenko O. G., Zhuravskii G. I., Pavlyukevich N. V., Polesskii E. P. *Device for processing rubber waste*. Patent RF no. 2247025, publ. date 27.02.2005 (in Russian).
29. Lozhechnik A. V., Savchin V. V. Pyrolysis of rubber in a screw reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016, vol. 89, no. 6, pp. 1482–1486. <https://doi.org/10.1007/s10891-016-1517-2>
30. Jale Y., Kornmayer C., Saglam M., Yüksel M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 2007, vol. 88, pp. 942–947. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.05.002>
31. Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C. E. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, vol. 112, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
32. Williams P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*, 2013, vol. 33, pp. 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
33. Sfetsas T., Michailof C., Lappas A., Kneale B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2011, vol. 1218, no. 21, pp. 3317–3325. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.034>
34. Cumali Y. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, pp. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
35. Quek A., Balasubramanian R. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
36. Islam M. R., Parveen M., Haniu H., Islam Sarker M. R. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>
37. Makhani M., Ariful I., Robiul R., Mohammad R. Fractional distillation and characterization of tire derived pyrolysis oil. *International journal of engineering technologies*, 2017, vol. 3, no. 1, pp. 34–43. <https://doi.org/10.19072/ijet.280568>
38. Wiriyaumpaiwong S., Jamradloedluk J. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy Procedia*, 2017, vol. 138, pp. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.071>
39. Sánchez N. E., Salafraña J., Callejas A., Millera A., Bilbao R., Alzueta M. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*, 2013, vol. 107, pp. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065>
40. Pimentaa A. S., Vitala B. R., Bayonabr J. M., Alzagab R. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products from pyrolysis of Eucalyptus grands by supercritical fluid extraction and GCMS determination. *Fuel*, 1998, vol. 77, no. 11, pp. 1133–1139. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(98\)00031-3](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(98)00031-3)
41. Poster D. L., Schantz M. M., Sander L. C., Wise S. A. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, vol. 386, pp. 859–881. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>
42. Bucoa S., Moragues M., Doumenqa P., Noorc A., Mille G. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography–mass spectrometry, an alternative to conventional methods. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1026, pp. 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.065>
43. Nkosi N., Muzenda E. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings. *The World Congress on Engineering–2014, July 2014*. vol. 2. London, U.K., pp. 979–985.
44. Rofiqul M. Islam, Parveen M., Haniu H., Islam Sarker M. R. Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: Solution of Energy and Environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>

45. 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. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71, no. 2, pp. 917–934. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>
46. Kalitko U., Chun Yao Wu M. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments. Donahue W. S., Brandt J. C. (eds.) *Pyrolysis: Types, Processes*. Nova Science Publishers, Inc., 2009, pp. 1–37.
47. Petrenko T. V., Novichkov Yu. A. Pyrolysis of rubber crumbs. *Tverdye bytovye otkhody* [Solid household waste], 2007, vol. 4, no. 10, pp. 6–9 (in Russian).
48. Tuulia Hyötyläinen, Terhi Andersson, Matti Jussila, Susanne K. Wiedmer, Minna Rautiainen, Marja-Liisa Riekkola. Determination of phenols in pyrolysis oil by on-line coupled microporous membrane liquid-liquid extraction and multidimensional liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 2001, vol. 24, pp. 544–550. [https://doi.org/10.1002/1615-9314\(20010801\)24:7<544::aid-jssc544>3.0.co;2-v](https://doi.org/10.1002/1615-9314(20010801)24:7<544::aid-jssc544>3.0.co;2-v)
49. Mathur K., Shubham C. Extraction of pyrolysis oil from waste plastics. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2016, vol. 3, iss. 4, pp. 1649–1652.
50. Malko M., Wroblewska A. The importance of R-(+)-limonene as the raw material for organic syntheses and for organic industry. *Chemik*, 2016, vol. 70, no. 4, pp. 193–202.
51. Rathsack P., Haseneder R., Rieger A., Gerlach D., Repke J.-U., Otto M. Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gas chromatography-mass spectrometry and unsupervised learning. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 109, pp. 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.007>
52. Fullana A. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, vol. 74, pp. 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.11.036>
53. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion exchange and solvent extraction*, 2001, vol. 15, pp. 295–330.
54. Manuel Garcia-Perez, Jun Shen, Xiao Shan Wang, Chun-Zhu Li. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, pp. 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.012>
55. Vitasari C. R., Meindersma G. W., de Haan A. B. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresour. Technol.*, 2011, vol. 102, no. 14, pp. 7204–7210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.079>
56. Hao Li, Shuqian Xia Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent-anti-solvent extraction and blending with diesel. *Energy Conversion and Management*, 2016, vol. 110, pp. 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.043>
57. Yi Wei, Hanwu Lei, Lu Wang, Lei Zhu, Xuesong Zhang, Yupeng Liu, Shulin Chen, Birgitte Ahring. Liquid-liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil. *Energy & Fuels*, 2014, vol. 28, no. 2, pp. 1207–1212. <https://doi.org/10.1021/ef402490s>
58. Leshchev S. M., Henarava T. N., Savchin V. V., Levkina V. V. Extraction sample preparation of pyrolysis oil of waste automobile tires with its component and quantitative GC-MS analysis. *Analitika I kontrol' = Analytics and control*, 2019, vol. 23, no. 3, pp. 401–409 (in Russian).

Информация об авторах

Генарова Татьяна Николаевна – науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Национальная академия наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). Аспирант Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 4, 220000, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Лещев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 4, 220000, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Leschev.sergey54@gmail.com

Савчин Василий Васильевич – канд. техн. наук, зав. отделом. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, Национальная академия наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sauchyn@itmo.by

Левкина Валентина Владимировна – аспирант Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (Ленинские горы, 1, 119991, Москва, Российская Федерация). E-mail: jugora@mail.ru

Information about the authors

Tatsiana M. Henarava – Researcher. A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). Postgraduate Student of Belarusian State University (4, Leningradskaya Str., 220000, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Sergei M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (4, Leningradskaya Str., 220000, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Leschev.sergey54@gmail.com

Vasili V. Sauchyn – Ph. D. (Engineering), Head of the Department. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Science of Belarus (15, Brovki Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sauchyn@itmo.by

Valentina V. Levkina – Postgraduate Student of Moscow State University of M. V. Lomonosov (1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation). E-mail: jugora@mail.ru