

УДК 678.029:544.42:66.092-977

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПАРОВОГО ПИРОЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ ШИН

Ларионов Кирилл Борисович^{1,2},
larryk@tpu.ru

Губин Владимир Евгеньевич^{1,3},
gubin@tpu.ru

Горшков Александр Сергеевич^{1,2},
asg47@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650026, г. Кемерово, ул. Весенняя 28.

³ Севастопольский Государственный университет,
Россия, 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 33.

Актуальность исследования обусловлена долговременным и стабильно высоким уровнем формирования шинных отходов. Кроме того, доля перерабатываемых шин в России в настоящее время невелика в сравнении со странами с высокой экологической культурой. Существуют законодательные рекомендации по вовлечению вторичного сырья в производственный сектор. Предложен возможный способ утилизации отработанных шин путем парового пиролиза, обеспечивающий получение ценных продуктов в виде масла и углеродного остатка. В работе представлено сравнение процессов парового и бескислородного (в среде аргона) пиролиза по значениям величин формальной кинетики, которые могут найти потенциальное применение при разработке или модернизации профильного оборудования.

Цель: определение энергии активации процесса разложения отработанных шин в инертной среде аргона и в среде перегретого пара.

Объекты: гранулы отработанных шин крупногабаритной карьерной техники, размер фракции 2–4 мм.

Методы: термогравиметрический анализ, технический анализ, метод Ozawa–Flynn–Wall, метод Friedman, метод Kissinger–Akahira–Sunose.

Результаты. По данным термогравиметрического анализа были определены значения параметров процесса термического разложения. С повышением скорости нагрева независимо от типа среды наблюдались: увеличение максимальной скорости потери массы, большее количество углеродного остатка пиролиза и смещение процесса в высокотемпературную область. Применение пара в качестве инертного агента обеспечивает более интенсивный и равномерный процесс при характерных температурах ниже на 75–90 °С. С использованием изоконверсионных методов расчета (Friedman, OFW, KAS) были определены значения энергии активации разложения образца отработанных шин в среде аргона и пара. Средние значения энергии активации в среде аргона и пара составили 98,9 и 268,4 кДж/моль соответственно.

Ключевые слова:

отработанные шины, паровой пиролиз, термогравиметрический анализ, технический анализ, формальная кинетика, энергия активации.

Введение

В настоящее время деятельность различных отраслей народного хозяйства сопряжена с автотранспортными грузоперевозками. По данным Федеральной службы государственной статистики [1] в 2021 г. в Российской Федерации было произведено в натуральном выражении около 55,9 млн шин. Согласно ретроспективным данным [2, 3] шинная отрасль характеризуется стабильным объемом производства. При этом ежегодное формирование шинных отходов составляет около 1,5–1,7 млн т. Данные отходы относятся к IV классу опасности и характеризуются высокой пожароопасностью и выделением большого количества токсичных газов при горении [4]. Период естественного разложения шин составляет 50–100 лет [5]. Кроме того, при контакте шин с водой (дождевой или грунтовой) из них вымываются токсичные соединения [6]. Стоит отметить, что в развитых странах несанкционированное складирование отработанных шин (в т. ч. на мусорных полигонах) запрещено.

Одним из эффективных и экологически безопасных способов переработки шин является технология парового пиролиза [7]. Ее преимуществами являются: обеспечение взрывобезопасности, обезвреживание экологически опасных соединений в парогазовой смеси, повышение энергетической ценности неконденсируемых газопазных соединений (за счет повышения концентрации водорода), активация углеродного материала и возможность обеспечения плавного регулирования процесса.

Большинство исследований кинетики процесса термического разложения отработанных шин основано на использовании инертных газов (N_2/Ar) или CO_2 . Прежде всего это связано с устоявшимся использованием бескислородных систем пиролиза в промышленности [8].

В работе [9] были исследованы процесс пиролиза отработанных шин в среде аргона в реакторе с неподвижным слоем и влияние добавления катализаторов различного происхождения. Определенное методом

Kissinger значение энергии активации составило 99 кДж/моль. Сравнение термического разложения в среде гелия в условиях вакуума и при атмосферном давлении представлено в [10]. Установлено, что энергия активации при термическом разложении образца шин составляла 126,7 и 107,9 кДж/моль при атмосферном давлении и в вакууме соответственно.

В работе [11] представлены результаты исследования кинетики разложения различных частей шины (внешней, боковой и внутренней) в среде аргона. Интервал полученных значений энергии активации термического разложения рассматриваемых частей шин составил 53,78–80,82 кДж/моль, что обусловлено различным типом используемых компонент при изготовлении элементов покрышки. Бутилкаучук, применяемый во внутренней части шины, обеспечивает меньшую энергию активации в сравнении с изопреновым каучуком.

Авторами работы [12] представлено сравнение энергии активации пиролиза легковых и грузовых шин. По результатам термогравиметрии в атмосфере аргона определены энергии активации, которые составили 135,9 и 77,5 кДж/моль для легковых и грузовых шин соответственно.

Исследование кинетики термического разложения резиновой крошки в двухкомпонентной атмосфере аргон–пар представлено в работе [13]. Авторами для определения энергии активации была использована модель распределенной энергии активации. Энергия активации натурального и синтетического каучуков – 132,4 и 168,9 кДж/моль, соответственно.

Таким образом, в научно-технической литературе представлено ограниченное количество результатов исследований кинетики процесса термического разложения отработанных шин в среде перегретого пара.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ результатов экспериментального исследования кинетики процесса термической конверсии отработанных шин в среде аргона и перегретого пара методом термогравиметрического анализа.

Материалы и методы

В качестве исходного образца использована резиновая крошка отработанных шин крупногабаритной карьерной техники типа БелАЗ (ОАО «Белшина», Беларусь), измельченная до фракции 2–4 мм на предприятии ООО «СибЭкоПром» (Ленинск-Кузнецкий, Россия).

Технические характеристики (внешняя влага, летучие соединения, зольность и теплота сгорания) были определены с помощью стандартных методик: ГОСТ Р 52911-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги»; ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности»; ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ»; ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Содержание углерода, водорода, азота и серы было определено с помощью элементного анализатора Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США). В табл. 1 представлены результаты определения технических характеристик и элементного состава исследуемого образца отработанных шин.

Таблица 1. Физико-химические характеристики

Table 1. Proximate and ultimate analysis

Характеристика Characteristic	Значение Value
Влажность M^r , мас. %/Moisture content M^r , wt. %	0,9
Зольность A^r , мас. %/Ash content A^r , wt. %	5,9
Содержание летучих соединений V^{daf} , мас. % Volatile matters V^{daf} , wt. %	69,8
Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг Lowest heat value Q_i^r , MJ/kg	38,4
Элементный состав, мас. %/Elemental composition, wt. %	
C	83,5
H	8,2
N	0,4
S	1,2

r – рабочая масса/wet basis, d – сухая масса/dry basis, daf – сухая обесзолненная масса/dry and ash-free basis.

Исследуемый образец отработанных шин характеризуется относительно высоким содержанием летучих соединений [14, 15]. Авторами других работ [16, 17] приводятся сопоставимые значения низшей теплоты сгорания. Также образец характеризуется сравнительно высоким значением зольности, что является причиной меньшей реакционной способности получаемого полукоса при термической конверсии [14].

Исследование термического разложения образца отработанных шин проводилось с помощью синхронного термогравиметрического анализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Germany) в среде аргона и перегретого пара. Масса образца в обоих случаях составляла около 10 мг, расход среды 100 мл/мин, максимальная температура нагрева 800 и 1000 °С для среды аргона и пара, соответственно. Скорость нагрева составляла 2,5; 5; 10 и 20 °С/мин.

Определение энергии активации процесса разложения образца в исследуемых средах осуществлялось методами Friedman, Ozawa–Flynn–Wall (OFW) и Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), подробно описание методов представлено в работах [18, 19]. Данные методы являются изоконверсионными, что соответствует используемому в настоящей работе экспериментальным условиям.

По результатам термогравиметрического анализа для нескольких скоростей нагрева выделяются температуры для одинаковых степеней конверсии, строятся различные графики и далее определяется значение энергии активации от степени конверсии.

Метод Friedman (1) основан на следующей форме записи уравнения Аррениуса:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}, \quad (1)$$

где α – степень конверсии; $d\alpha/dt$ – скорость изменения массы (ДТГ); $f(\alpha)$ – модель реакции; A_α – предэкспоненциальный множитель; E_α – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T_i – температура для i -й степени конверсии.

Для i -й степени конверсии энергия активации определяется наклоном прямой (2), (3):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{T_i}\right); \quad (2)$$

$$E_\alpha = -R \cdot \frac{\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\frac{1}{T_i}}. \quad (3)$$

Подход для метода OFW схожий. Выражение, характеризующее термическое разложение (4):

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - 1,052 \left(\frac{E_a}{RT_i} \right), \quad (4)$$

где β_i – скорость нагрева.

Метод KAS характеризуется следующей зависимостью (5):

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_i^{1,92}} \right) = \text{const} - 1,0008 \left(\frac{E_a}{RT_i} \right). \quad (5)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 1, 2 представлены результаты термогравиметрического анализа исследуемого образца отработанных шин в среде пара (рис. 1, а; 2, а) и аргона (рис. 1, б; 2, б) в виде профилей ТГ и ДТГ.

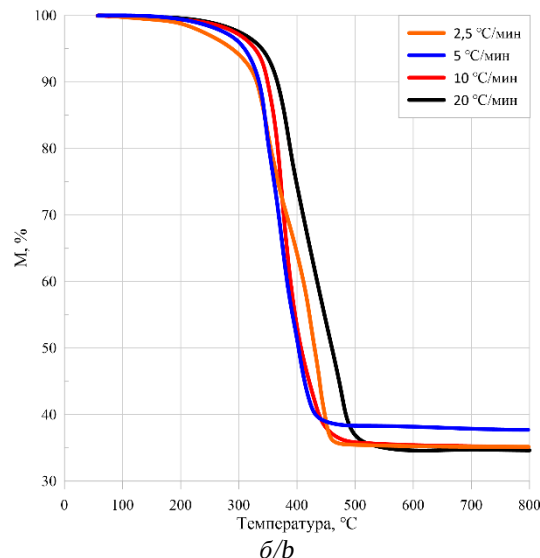
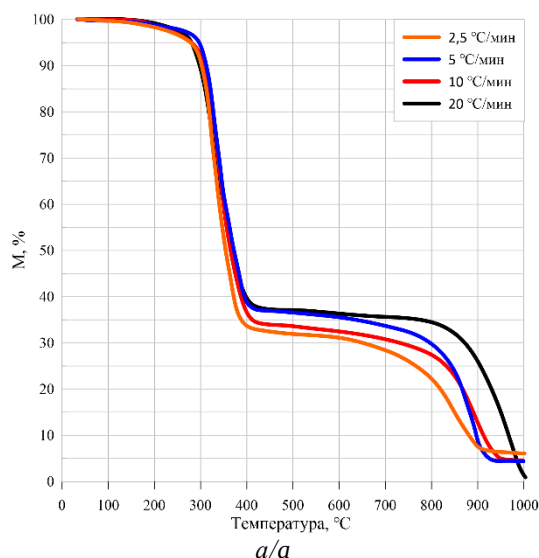


Рис. 1. ТГ-профили термического разложения исследуемого образца отработанных шин в среде пара (а) и аргона (б)
Fig. 1. TG profiles of thermal decomposition of the waste tire sample in steam atmosphere (a) and argon atmosphere (b)

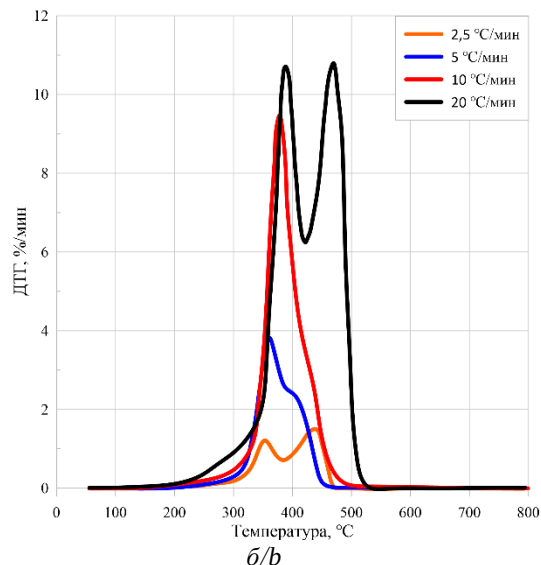
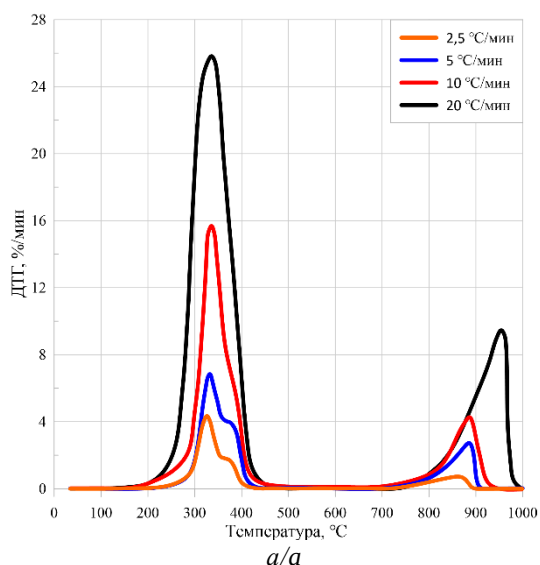


Рис. 2. ДТГ-профили термического разложения исследуемого образца отработанных шин в среде пара (а) и аргона (б)
Fig. 2. DTG profiles of thermal decomposition of the waste tire sample in steam atmosphere (a) and argon atmosphere (b)

Результаты ТГ (рис. 1) свидетельствуют о том, что процесс термического преобразования исследуемого образца отработанных шин характеризуется следующими стадиями: потеря внешней влаги (до 120 °С), инертный прогрев и незначительная потеря массы (от 120 до 300 °С), интенсивная потеря массы (выход летучих соединений (ароматических углеводородов [20])) в процессе пиролиза (до 450 °С), инертное разложение остаточных тяжелых углеводородов и кар-

бонизация углеродного остатка (до 800 °С), газификация (свыше 800 °С в среде пара). Независимо от типа используемой среды, первые две стадии определяются в близких по значению температурных интервалах (около 150–300 °С). Более значительные различия можно наблюдать для стадии пиролиза (300–450 °С), где в случае использования среды пара прослеживается смещение процесса в область меньших температур с увеличением интенсивности убыли

массы. Данный эффект может быть связан с различием теплофизических характеристик используемых агентов и также был обнаружен авторами другой работы [13], в которой представлены результаты сравнительного исследования термического разложения элементов различных типов отработанных шин в среде аргона и пара при постоянной скорости нагрева 10 °С/мин.

Также в случае использования пара в температурном интервале 400–700 °С можно наблюдать более крутой наклон ТГ-профиля, что нехарактерно для аналогичных кривых, полученных в среде аргона. Это может быть связано с разложением остаточных тяжелых углеводородов, которые используются в качестве вулканизирующих агентов. В работе [21] сообщается, что пар обладает меньшим размером молекулы в сравнении с другим агентом (согласно [22, 23], размер Ar и H_2O 0,363 и 0,280 нм, соответственно), что обеспечивает более интенсивное диффундирование в материал. Таким образом, можно предположить, что молекулы водяного пара диффундируют в агломерированные частицы углеродного остатка, что способствует термическому разложению остаточных углеводородов. В свою очередь, авторами работы [12] для данного температурного интервала также было обнаружено изменение массы углеродного остатка пиролиза отработанных шин, что было связано с процессом дегазации.

При этом стоит отметить, что нарушается закономерность, характерная для разложения в инертной среде – смещение убыли массы в зону больших температур в зависимости от скорости нагрева β . С ростом β также усиливается влияние термической инерции, обусловленное разностью температуры греющей среды и образца, который отличается низкой теплопроводностью [24, 25].

По данным ДТГ (рис. 2) видно, что экстремумы характерных профилей для образца, пребывающего в среде пара, в среднем в 1,4 раза больше, чем для аргона. ДТГ-профили, характеризующие процесс термического разложения исследуемых образцов отработанных шин в среде аргона (рис. 2, б) при скоростях нагрева 2,5 и 20 °С/мин, имеют бимодальный вид и определяются в температурном интервале 350–450 и 350–500 °С, соответственно. Это может быть связано с качественным и количественным составом исследуемого образца отработанной шины. В работе [26] наличие бимодального распределения ДТГ объясняется последовательным разложением натурального и синтетического каучуков. Данный вывод подтверждается также работами [10, 27], посвященными разложению легковых шин в инертной среде аргона.

В табл. 2 представлены параметры процесса термического разложения образца отработанных шин, вычисленные по данным ТГ и ДТГ (рис. 1, 2) графическим методом [28].

Температура начала интенсивного разложения T_d исследуемого образца определяется в интервале 280–310 °С, независимо от скорости нагрева и типа используемой среды. Применение пара в качестве инертного агента обеспечивает, при прочих равных

условиях, меньшую (в среднем на 15 %) температуру окончания процесса пиролиза t_p . Явной зависимости данного параметра от скорости нагрева не наблюдается. Согласно данным, представленным в табл. 2, паровой пиролиз позволяет в аналогичных режимах уменьшить время процесса в 1,3–2,1 раза. Меньшее значение массы образующегося углеродного остатка по завершению стадии процесса пиролиза в паровой среде связано с процессом активации получаемого продукта [29].

Таблица 2. Параметры термического разложения отработанных шин

Table 2. Characteristics of thermal decomposition of waste tire

Параметр Parameter	Скорость нагрева, °С/мин Heating rate, °C/min							
	2,5		5		10		20	
	H_2O	Ar	H_2O	Ar	H_2O	Ar	H_2O	Ar
t_d , °С	301,5	300	301,2	305	305,6	310	299,7	280
t_p , °С	401,1	470	414,9	455	410,3	500	420,5	525
τ_p , мин (min)	39,8	68	22,7	30	10,5	19	6,0	12,3
m_p , %	31,3	35,3	34,9	38,0	31,7	35,4	36,3	34,9
t_g , °С	701,0	–	801,2	–	815,2	–	815,6	–
t_f , °С	920	–	925	–	950	–	Н/Д	–
m_f , %	~6,2	–	~4,6	–	~5,3	–	~1	–
$w_{\max}$, %/мин (%/min)	2,8	1,5	4,5	3,8	10,0	9,5	16,5	10,8
$t_{\max}$, °С	327	440	329	360	335	380	340	470

t_d – температура начала процесса пиролиза; t_p – температура окончания процесса пиролиза; t_g – температура начала процесса газификации; t_f – температура окончания процесса газификации; $t_{\max}$ – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы образца; τ_p – продолжительность процесса пиролиза; m_p – массовый остаток после процесса пиролиза; m_f – массовый остаток после процесса газификации; $w_{\max}$ – максимальная скорость потери массы.

t_d – initial temperature of pyrolysis; t_p – final temperature of pyrolysis; t_g – initial temperature of gasification; t_f – final temperature of gasification; $t_{\max}$ – temperature corresponds to the maximum reaction rate; τ_p – duration of pyrolysis; m_p – carbon residue of pyrolysis; m_f – carbon residue of gasification; $w_{\max}$ – maximum value of the weight change.

Использование перегретого пара в качестве инертного агента обеспечивает большую на 32 % максимальную скорость разложения. Данная скорость при использовании аргона лежит в относительно широком интервале (360–470 °С) по сравнению с паром (327–360 °С).

Температура начала и завершения процесса газификации возрастает с увеличением скорости нагрева. Стоит отметить, что масса зольного остатка, образующегося в результате газификации, несколько отличается от определенного в техническом анализе (табл. 1). Увеличение и уменьшение массы обусловлено различными химическими реакциями (окислением золы, вторичными реакциями, вымыванием водяным паром различных металлов) [30, 31]. Например, оксид кремния (доля кремния по данным АЭС – 37 % [31]) при нагревании может частично окисляться.

Зависимость изменения значения энергии активации от степени конверсии для процесса пиролиза пред-

ставлена на рис. 3. Средняя энергия активации, определенная по методу Friedman для сред пара и аргона, составила 256,3 и 80,7 кДж/моль соответственно для метода OFW – 298,7 и 110,4 кДж/моль, для метода

KAS – 304,3 и 105,5 кДж/моль. Ранее авторами других работ [32, 33] было также установлено, что значение энергии активации для пиролиза отработанных шин в инертном газе составляет от 56 до 215 кДж/моль.

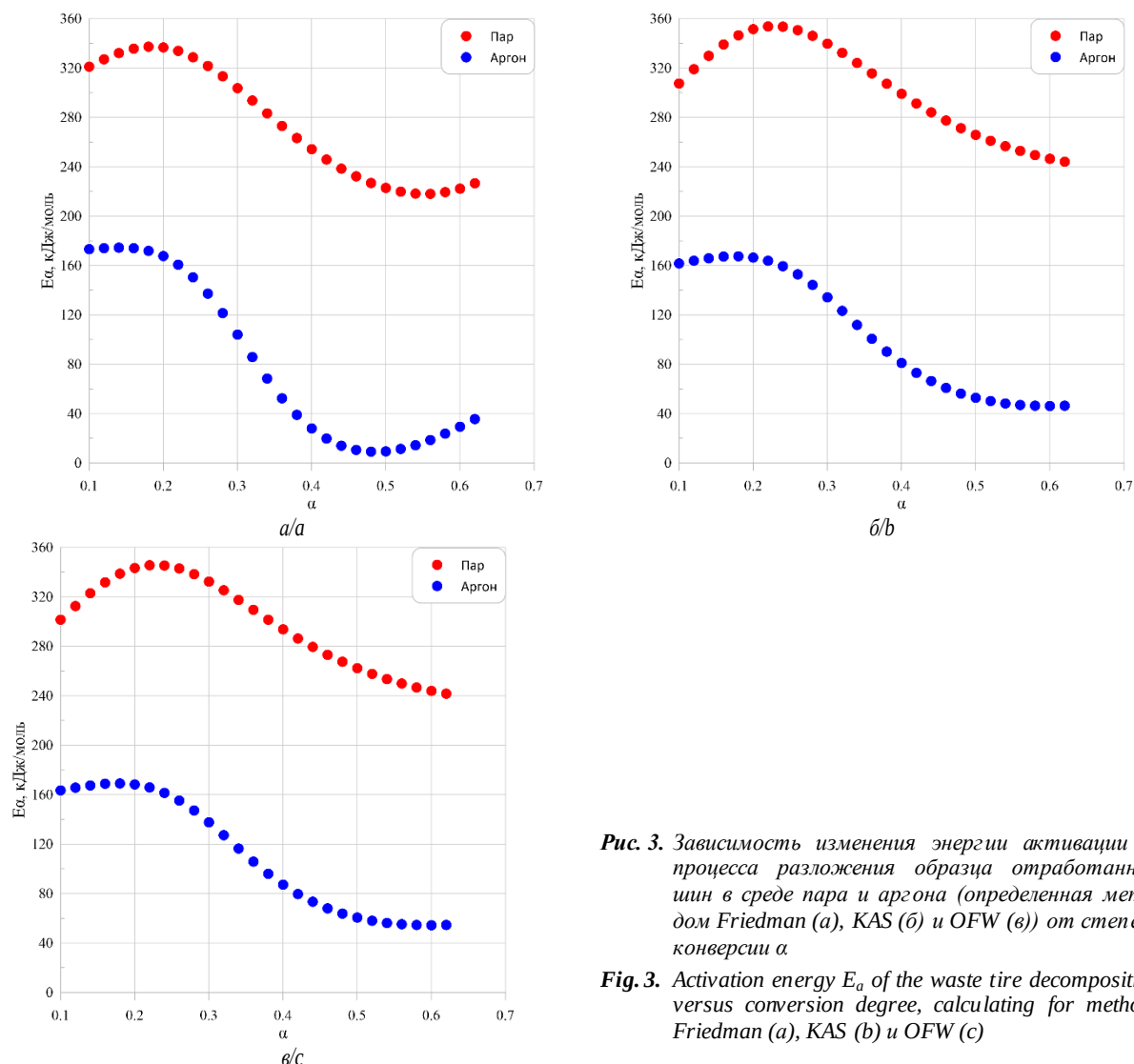


Рис. 3. Зависимость изменения энергии активации E_a процесса разложения образца отработанных шин в среде пара и аргона (определенная методом Friedman (а), KAS (б) и OFW (в)) от степени конверсии α

Fig. 3. Activation energy E_a of the waste tire decomposition versus conversion degree, calculating for methods Friedman (a), KAS (b) и OFW (c)

Зависимость энергии активации процесса разложения исследуемого образца от степени конверсии имеет схожий вид независимо от применяемого метода и агента (пар и аргон). На рис. 3 наблюдается два участка со степенью конверсии менее 0,3 и более 0,3. Первый участок характеризуется рефлексом, соответствующим степени конверсии 0,2–0,25. Данный пик связан с процессом разложения натурального каучука. Дальнейшее спад энергии активации и экстремум для метода Friedman (рис. 3, а) характеризует разложение синтетического каучука. Схожий вид зависимости энергии активации от степени конверсии также был обнаружен и другими авторами [34, 35], которые проводили исследование разложения многокомпонентного сырья (отработанных шин и биомассы). В то же время, как упоминалось ранее, разложение в среде пара протекает быстрее. Это связано с моделью самой реакции, при этом предэкспоненциальный фактор для парового разложения несколько больше.

Заключение

В настоящей работе методом термогравиметрического анализа исследован процесс термического разложения отработанных шин крупногабаритной карьерной техники в среде перегретого пара и аргона при скоростях нагрева 2,5–20 °С/мин до 1000 °С и расходе 100 мл/мин.

Установлено, что процесс пиролиза отработанных шин независимо от скорости нагрева определяется в температурном интервале 280–525 °С. С повышением скорости нагрева процесс смещается в высокотемпературную область при сравнительно постоянном значении температуры начала термического разложения (пиролиза). В свою очередь использование пара приводит к интенсификации процесса пиролиза, что выражается в уменьшении температуры окончания процесса t_f (на 40–105 °С в зависимости от скорости нагрева), сокращении его продолжительности τ_p (на

6,3–28,2 мин) и увеличении максимальной скорости реакции (на 0,5–5,7 %/мин).

В случае использования пара при температуре свыше 800 °С процесс характеризовался началом интенсивной убыли массы углеродного остатка, что связано с началом стадии газификации, завершение которой определялось при температуре около 950 °С. При скорости нагрева 2,5 °С/мин температура начала стадии газификации была значительно ниже и составила 701 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Социально-экономическое положение России // Федеральная служба государственной статистики. 2021. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2021.pdf> (дата обращения 25.10.2022).
2. Социально-экономическое положение России // Федеральная служба государственной статистики. 2017. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2017.pdf> (дата обращения 25.10.2022).
3. Социально-экономическое положение России // Федеральная служба государственной статистики. 2018. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2018.pdf> (дата обращения 25.10.2022).
4. Properties of pyrolytic chars and activated carbons derived from pilot-scale pyrolysis of used tires / S.-Q. Li, Q. Yao, S.-E. Wen, Y. Chi, J.-H. Yan // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2005. – V. 55. – № 9. – P. 1315–1326.
5. Переработка изношенных шин и резинотехнических изделий в инертную крошку при использовании установок пульсирующего горения / Г.И. Павлов, А.В. Кочергин, О.Р. Ситников, А.И. Галимова, Р.Ф. Шакуров, К.А. Кочергина, С.Ю. Гармонов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 19. – С. 174–179.
6. Отчет о работе Ассоциации производителей и импортеров шин по самостоятельному обеспечению выполнения нормативов утилизации отходов от использования шин и резинотехнических изделий // *ЭкоШинСоюз*. 2020. URL: https://etu-rf.ru/wp-content/uploads/2020/10/Report_rus_v2.pdf (дата обращения 25.10.2022).
7. Wang F., Gao N., Quan C. Effect of hot char and steam on products in waste tire pressurized pyrolysis process // *Energy Conversion and Management*. – 2021. – V. 237. – 114105.
8. Waste tyre pyrolysis – a review / J.D. Martinez, N. Puy, R. Murilio, T. Garcia, M. V. Navarro, A.M. Mastral // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – V. 23. – P. 179–213.
9. Rijo B., Dias A.P.S., Wojnicki L. Catalyzed pyrolysis of scrap tires rubber // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – V. 10. – № 1. – P. 107037.
10. Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions / G. Lopez, R. Aguado, M. Olazar, M. Arabiourrutia, J. Bilbao // *Waste Management*. – 2009. – V. 29. – № 10. – P. 2649–2655.
11. Shahi A., Dwivedi C., Manjare S. Experimental and theoretical investigation on pyrolysis of various sections of the waste tire and its components // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2022. – V. 179. – P. 66–76.
12. Kandasamy J., Gökalp I. Pyrolysis, combustion, and steam gasification of various types of scrap tires for energy recovery // *Energy & Fuels*. – 2015. – V. 29. – № 1. – P. 346–354.
13. Piatkowski N., Steinfeld A. Reaction kinetics of the combined pyrolysis and steam-gasification of carbonaceous waste materials // *Fuel*. – 2010. – V. 89. – № 5. – P. 1133–1140.
14. Pyrolysis characteristics of waste tire particles in fixed-bed reactor with internals / S. Xu, D. Lai, X. Zeng, L. Zhang, Z. Han, J. Cheng, R. Wu, O. Mašek, G. Xu // *Carbon Resources Conversion*. – 2018. – V. 1. – № 3. – P. 228–237.
15. Effect of advanced catalysts on tire waste pyrolysis oil / R. Mianadad, M.A. Barakat, M. Rehan, A.S. Aburiazza, J. Gardy, A.S. Nizami // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2018. – V. 116. – P. 542–552.
16. Dataset from analytical pyrolysis assays for converting waste tires into valuable chemicals in the presence of noble-metal catalysts / B.S. Azócar, P.O. Vargas, C. Campos, F. Medina, L.E. Arteaga-Pérez // *Data in Brief*. – 2022. – V. 40. – P. 107745.
17. Biofuel from Co-pyrolysis of solid tire waste and rice husk / M.S. Hossain, M.R. Islam, M.S. Rahman, M.A. Kader, H. Haniu // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 110. – P. 453–458.
18. Applications of kinetic methods in thermal analysis: a review / X. Zhang // *Engineered Science*. – 2021. – V. 14. – P. 1–13.
19. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 520. – № 1–2. – P. 1–19.
20. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – № 12–13. – P. 1781–1788.
21. Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons // *Carbon*. – 1989. – V. 27. – № 1. – P. 13–22.
22. Vallejos-Burgos F., Coudert F.X., Kaneko K. Air separation with graphene mediated by nanowindow-rim concerted motion // *Nature communications*. – 2018. – V. 9. – P. 1812.
23. D'Arrigo J.S. Screening of membrane surface charges by divalent cations: an atomic representation // *American Journal of Physiology-Cell Physiology*. – 1978. – V. 235. – № 3. – P. 109–117.
24. Combustion characteristics of fine- and micro-pulverized coal in the mixture of O₂/CO₂ / X. Huang, X. Jiang, X. Han, H. Wang // *Energy Fuels*. – 2008. – V. 22. – № 6. – P. 3756–3762.
25. Co-combustion of different sewage sludge and coal: a non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis / M. Otero, L.F. Calvo, M.V. Gil, A.I. García, A. Morán // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99. – № 14. – P. 6311–6319.
26. High-quality syngas production: the green and efficient utilization of waste tire and waste heat from the steelmaking converter process / J. Zhou, W. Song, Y. Li, B. Wang, R. Cheng // *Waste Management*. – 2021. – V. 131. – P. 98–107.
27. Iwarere S.A., Mkhize N.M. Pyrolysis of various tyre types: characteristics and kinetic studies using thermogravimetric analysis // *Detritus*. – 2020. – V. 9. – P. 165–173.
28. Analysis of the physicochemical characteristics of biochar obtained by slow pyrolysis of nut shells in a nitrogen atmosphere / A. Gorshkov, N. Berezikov, A. Kaltaev, S. Yankovsky, K. Slyusarsky, R. Tabakaev, K. Laionov // *Energies*. – 2021. – V. 14. – № 23. – P. 8075.
29. Comparative analysis of the characteristics of carbonaceous material obtained via single-staged steam pyrolysis of waste tires / K.B. Larionov, K.V. Slyusarskiy, A.A. Ivanov, I.V. Mishakov, A.Y. Pak, S.A. Jankovsky, V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin, V.E. Gubin // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2022. – V. 72. – № 2. – P. 161–175.
30. Spent mushroom substrate performance for pyrolysis, steam co-gasification, and ash melting / K. Koido, T. Ogura, R. Matsumoto, K. Endo, M. Sato // *Biomass and Bioenergy*. – 2021. – V. 145. – P. 105954.
31. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires / R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanculescu, D. Liu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2001. – V. 58–59. – P. 813–824.
32. Yang J., Kaliaguine S., Roy C. Improved quantitative determination of elastomers in tire rubber by kinetic simulation of DTG curves // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1993. – V. 66. – № 2. – P. 213–229.
33. Kim S., Park J.K., Chun H.-D. Pyrolysis kinetics of scrap tire rubbers. I: using DTG and TGA // *Journal of Environmental Engineering*. – 1995. – V. 121. – № 7. – P. 507–514.

На основании результатов термического анализа были определены значения энергии активации методами Friedman, OFW и KAS. Среднее значение энергии активации, определенное методом Friedman для сред пара и аргона, составило 256,3 и 80,7 кДж/моль соответственно. Для метода OFW – 298,7 и 110,4 кДж/моль и KAS – 304,3 и 105,5 кДж/моль.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2023-045/1 (FZES-2021-0008)).

34. Söyler N., Ceylan S. Thermokinetic analysis and product characterization of waste tire-hazelnut shell co-pyrolysis: TG-FTIR and fixed bed reactor study // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – V. 9. – № 5. – P. 106165.
35. Kinetic analysis of digestate slow pyrolysis with the application of the master-plots method and independent parallel reactions scheme /

P. Bartocci, R. Tschentscher, R.E. Stensrød, M. Barbanera, F. Fantozzi // Molecules. – 2019. – V. 24. – № 9. – P. 1657.

Поступила: 20.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 10.04.2023 г.

Информация об авторах

Ларионов К.Б., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета; заведующий лабораторией катализа и преобразования УСМ с получением полезных продуктов Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

Губин В.Е., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета; заведующий кафедрой паротурбинных установок Севастопольского Государственного университета.

Горшков А.С., младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета; научный сотрудник лаборатории катализа и преобразования УСМ с получением полезных продуктов Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

UDC 678.029:544.42:66.092-977

WASTE TIRE STEAM PYROLYSIS KINETIC

Kirill B. Larionov^{1,2},
larryk@tpu.ru

Vladimir E. Gubin^{1,3},
gubin@tpu.ru

Alexander S. Gorshkov^{1,2},
asg47@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Kuzbass State Technical University,
28, Vesenniyaya street, Kemerovo, 650026, Russia.

³ Sevastopol State University,
33, Universitetskaya street, Sevastopol, 299053, Russia.

The relevance of the study is determined by the long-term and consistently high level of tire waste formation. In addition, the amount of recycled tires in Russia is currently smaller compared to countries with high environmental culture. There are statute recommendations on the involvement of secondary raw materials in the manufacturing sector. A possible method for recycling waste tires by steam pyrolysis is proposed, which provides obtaining valuable products in the form of oil and carbon residue. The paper presents a comparison of the processes of steam and oxygen-free (argon) pyrolysis in terms of the values of formal kinetics, which can be used in the development or modernization of industrial equipment.

The aim of the research is to determine the activation energy of waste tire decomposition in inert argon medium and in superheated steam medium.

Objects: waste tire granulate from extra-large vehicles.

Methods: thermogravimetric analysis, proximate analysis, in-line gas analysis, Ozawa–Flynn–Wall method, Friedman method, Kissinger–Akahira–Sunosse method.

Results. According to the data of thermogravimetric analysis, the values of the parameters of thermal decomposition were determined. With an increase in the heating rate, regardless of the type of medium, the following was observed: clear increase in the maximum mass loss rate, larger mass of the pyrolysis residue, and shift of the process to a high-temperature region. The use of steam as an inert agent provides a more intense and uniform process at a typical temperatures lower by 75–90 °C. Using isoconversional calculation methods (Friedman, OFW, KAS), the values of the activation energy for the decomposition of a waste tire sample in argon and steam mediums were determined. The average activation energies in argon and steam were 98,9 and 268,4 kJ/mol, respectively.

Key words:

waste tire, steam pyrolysis, thermal analysis, proximate analysis, formal kinetics, activation energy.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. 075-03-2023-045/1 (FZES-2021-0008)).

REFERENCES

1. *Federalnaya sluzhba gosudarstvennoy statistiki. Sotsialno-ekonomicheskoe polozhenie Rossii* [Federal State Statistics Service. The economic and social situation in Russia]. 2021. Available at: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2021.pdf> (accessed 25 October 2022).
2. *Federalnaya sluzhba gosudarstvennoy statistiki. Sotsialno-ekonomicheskoe polozhenie Rossii* [Federal State Statistics Service. The economic and social situation in Russia]. 2017. Available at: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2017.pdf> (accessed 25 October 2022).
3. *Federalnaya sluzhba gosudarstvennoy statistiki. Sotsialno-ekonomicheskoe polozhenie Rossii* [Federal State Statistics Service. The economic and social situation in Russia]. 2018. Available at: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2018.pdf> (accessed 25 October 2022).
4. Li S.-Q., Yao Q., Wen S.-E., Chi Y., Yan J.-H. Properties of pyrolytic chars and activated carbons derived from pilot-scale pyrolysis of used tires. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, vol. 55, no. 9, pp. 1315–1326.
5. Pavlov G.I., Kochergin A.V., Sitnikov O.R., Galimova A.I., Shakurov R.F., Kochergina K.A., Garmonov S.Yu. Processing of used tires and rubber products into rubber granulate using the irregular combustion units. *Vestnik Samarskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, 2011, no. 19, pp. 174–179. In Rus.
6. Otchet o rabote Assotsiatsii proizvozhiteley i importerov shin po samostoyatelnomu obespecheniyu vypolneniya normativov utilizatsii otkhodov ot ispolzovaniya shin i rezinotekhnicheskikh izdeliy [Report on the work of Association of producers and importers of tires in self-production of fulfilling norms of waste utilization from tire and rubber product application]. *EkoShinSoyuz*. 2020. Available at: https://etu-rf.ru/wp-content/uploads/2020/10/Report_rus_v2.pdf (accessed 25 October 2022).
7. Wang F., Gao N., Quan C. Effect of hot char and steam on products in waste tire pressurized pyrolysis process. *Energy Conversion and Management*, 2021, vol. 237, pp. 114105.
8. Martinez J.D., Puy N., Murilio R., Garcia T., Navarro M.V., Mas-tral A.M. Waste tyre pyrolysis – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 23, pp. 179–213.
9. Rijo B., Dias A.P.S., Wojnicki L. Catalyzed pyrolysis of scrap tires rubber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10, no. 1, pp. 107037.
10. Lopez G., Aguado R., Olazar M., Arabiourrutia M., Bilbao J. Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions. *Waste Management*, 2009, vol. 29, no. 10, pp. 2649–2655.

11. Shahi A., Dwivedi C., Manjare S. Experimental and theoretical investigation on pyrolysis of various sections of the waste tire and its components. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, vol. 179, pp. 66–76.
12. Kandasamy J., Gökalp I. Pyrolysis, combustion, and steam gasification of various types of scrap tires for energy recovery. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no. 1, pp. 346–354.
13. Piatkowski N., Steinfeld A. Reaction kinetics of the combined pyrolysis and steam-gasification of carbonaceous waste materials. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 5, pp. 1133–1140.
14. Xu S., Lai D., Zeng X., Zhang L., Han Z., Cheng J., Wu R., Mašek O., Xu G. Pyrolysis characteristics of waste tire particles in fixed-bed reactor with internals. *Carbon Resources Conversion*, 2018, vol. 1, no. 3, pp. 228–237.
15. Miandad R., Barakat M.A., Rehan M., Aburizaiza A.S., Gardy J., Nizami A.S. Effect of advanced catalysts on tire waste pyrolysis oil. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, vol. 116, pp. 542–552.
16. Azócar B.S., Vargas P.O., Campos C., Medina F., Arteaga-Pérez L.E. Dataset from analytical pyrolysis assays for converting waste tires into valuable chemicals in the presence of noble-metal catalysts. *Data in Brief*, 2022, vol. 40, pp. 107745.
17. Hossain M.S., Islam M.R., Rahman M.S., Kader M.A., Haniu H. Biofuel from Co-pyrolysis of Solid Tire Waste and Rice Husk. *Energy Procedia*, 2017, vol. 110, pp. 453–458.
18. Zhang X. Applications of kinetic methods in thermal analysis: a review. *Engineered Science*, 2021, vol. 14, pp. 1–13.
19. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19.
20. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788.
21. Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 1989, vol. 27, no. 1, pp. 13–22.
22. Vallejos-Burgos F., Coudert F.X., Kaneko K. Air separation with graphene mediated by nanowindow-rim concerted motion. *Nature communications*, 2018, vol. 9, pp. 1812.
23. D'Arrigo J.S. Screening of membrane surface charges by divalent cations: an atomic representation. *American Journal of Physiology-Cell Physiology*, 1978, vol. 235, no. 3, pp. 109–117.
24. Huang X., Jiang X., Han X., Wang H. Combustion Characteristics of fine- and micro-pulverized coal in the mixture of O₂/CO₂. *Energy Fuels*, 2008, vol. 22, no. 6, pp. 3756–3762.
25. Otero M., Calvo L.F., Gil M.V., García A.I., Morán A. Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no. 14, pp. 6311–6319.
26. Zhou J., Song W., Li Y., Wang B., Cheng R. High-quality syngas production: the green and efficient utilization of waste tire and waste heat from the steelmaking converter process. *Waste Management*, 2021, vol. 131, pp. 98–107.
27. Iwarere S.A., Mkhize N.M. Pyrolysis of various tyre types: characteristics and kinetic studies using thermogravimetric analysis. *Detritus*, 2020, vol. 9, pp. 165–173.
28. Gorshkov A., Berezikov N., Kaltaev A., Yankovsky S., Slyusarsky K., Tabakaev R., Larionov K. Analysis of the physicochemical characteristics of biochar obtained by slow pyrolysis of nut shells in a nitrogen atmosphere. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 23, pp. 8075.
29. Larionov K.B., Slyusarskiy K.V., Ivanov A.A., Mishakov I.V., Pak A.Y., Jankovsky S.A., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A., Gubin V.E. Comparative analysis of the characteristics of carbonaceous material obtained via single-staged steam pyrolysis of waste tires. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2022, vol. 72, no. 2, pp. 161–175.
30. Koido K., Ogura T., Matsumoto R., Endo K., Sato M. Spent mushroom substrate performance for pyrolysis, steam co-gasification, and ash melting. *Biomass and Bioenergy*, 2021, vol. 145, pp. 105954.
31. Helleur R., Popovic N., Ikura M., Stanculescu M., Liu D. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, vol. 58–59, pp. 813–824.
32. Yang J., Kaliaguine S., Roy C. Improved quantitative determination of elastomers in tire rubber by kinetic simulation of DTG curves. *Rubber Chemistry and Technology*, 1993, vol. 66, no. 2, pp. 213–229.
33. Kim S., Park J.K., Chun H.-D. Pyrolysis kinetics of scrap tire rubbers. I: using DTG and TGA. *Journal of Environmental Engineering*, 1995, vol. 121, no. 7, pp. 507–514.
34. Söyler N., Ceylan S. Thermokinetic analysis and product characterization of waste tire-hazelnut shell co-pyrolysis: TG-FTIR and fixed bed reactor study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, no. 5, pp. 106165.
35. Bartocci P., Tschentscher R., Stensrød R.E., Barbanera M., Fantozzi F. Kinetic analysis of digestate slow pyrolysis with the application of the master-plots method and independent parallel reactions scheme. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 9, pp. 1657.

Received: 20 November 2022.

Reviewed: 10 April 2023.

Information about the authors

Kirill B. Larionov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University; head of the laboratory, Kuzbass State Technical University.

Vladimir E. Gubin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University; head of department, Sevastopol State University.

Alexander S. Gorshkov, junior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University; researcher, Kuzbass State Technical University.