

<https://doi.org/10.3176/oil.1997.1.06>

## WASTE TIRES AS RAW MATERIAL FOR PRODUCING ALTERNATIVE LIQUID FUEL

## ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ АВТОПОКРЫШКИ КАК СЫРЬЁ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

R. JOONAS

V. YEFIMOV

I. PULEMYOTOV

S. DOILOV

Р.Э.ЙООНАС

В.М.ЕФИМОВ

И.В.ПУЛЕМЁТОВ

С.К.ДОЙЛОВ

Oil Shale Research Institute  
Kohtla-Järve, Estonia

НИИсланцев  
Кохтла-Ярве, Эстония

*The present work examines the possibilities and expediency of processing waste tires in vertical retorts widely used in the Estonian oil shale industry. Laboratory experiments of thermal decomposition of shredded tire chips were carried out in the Fischer retort and in a larger batch-operated laboratory still with external heating.*

*Scrap rubber as raw material for producing oil possesses essential advantages over oil shale - kukersite: scrap-rubber does not bituminize during thermal processing, no slag is formed, heat consumption of the process is relatively low, etc.*

Во всех индустриально развитых странах утилизация использованных автомобильных покрышек стала актуальной экологической проблемой. В этом плане значительный опыт термической переработки сланца-кукерсита, накопленный в Эстонии, представляет большой практический интерес, поскольку в мировой практике наиболее перспективной считается термическая переработка изношенных автопокрышек для получения различных углеводородных продуктов (газообразного и жидкого топлива, мягчителей, пластификаторов), а также дисперсного углерода, пригодного для применения в качестве наполнителя полимерных материалов (резин, пластмасс) и как адсорбента для очистки промышленных отбросов от вредных соединений [1].

Возможность и целесообразность полукоксования изношенных автопокрышек в вертикальных ретортах, широко используемых сланцеперерабатывающей промышленностью Эстонии, были изучены в лабораторных условиях. Для этого резиновую крошку полукоксовали в реторте Фишера. (Использованная проба крошки отобрана на одном из заводов Эстонии, занимающемся протектированием изношенных автопокрышек.)

Таблица 1. Характеристика сырья для полукоксования  
Table 1. Characteristics of the Retorting Raw Material

| Показатель   | Изношенные автопокрышки | Сланец-кукерсит |
|--|-------------------------|-----------------|
| Влага рабочая, %   | 1,0                     | 10,0            |
| Содержание на сухое вещество, %:   |                         |                 |
| Диоксид углерода $(CO_2)^d_M$  | Нет                     | 17,7            |
| Зола прокаливания $A^d$  | 4,6                     | 46,3            |
| Органическая масса $100 - (CO_2)^d_M - A^d$  | 95,4                    | 36,0            |
| Сера общая $S^d$   | 1,8                     | 1,9             |
| Выход летучих продуктов $V^d$ , %  | 64                      | 45-50           |
| Удельная теплота сгорания по бомбе, $Q^d_s$ :                                      |                         |                 |
| кДж/кг   | 41 617                  | 13 816          |
| ккал/кг  | 9 940                   | 3 300           |
| Удельная теплота сгорания в расчёте на рабочее топливо, $Q^d_r$ :                  |                         |                 |
| кДж/кг   | 41 200                  | 12 440          |
| ккал/кг  | 9 840                   | 2 970           |
| Выход продуктов полукоксования в стандартной реторте Фишера (на сухое топливо), %: |                         |                 |
| Смола  | 57,6                    | 24,3            |
| Вода пирогенетическая  | 1,9                     | 1,6             |
| Полукок  | 38,6                    | 68,1            |
| Газ + потери (по разности)   | 1,9                     | 6,0             |
| Выход смолы в реторте Фишера в расчёте на рабочее топливо, %                       | 57,0                    | 21,9            |
| Удельный выход газа, м <sup>3</sup> /т   | 33                      | 37              |

Как видно из табл. 1 (где для сравнения приведены характеристики сланца-кукерсита), резина имеет высокую удельную теплоту сгорания и высокий выход смолы - 57,6 % в расчёте на исходную резину. В резине, естественно, нет карбонатов, а также практически отсутствует рабочая влага. Это очень важно при термической обработке твёрдого топлива, так как снижает удельные затраты теплоты на процесс. По нашим расчётам, эти затраты - в условиях полукоксования изношенных автопокрышек в вертикальных ретортах на сланцеперерабатывающих предприятиях Эстонии - составят 1170 кДж/кг (280 ккал/кг) против 1460-1670 кДж/кг (350-400 ккал/кг) в случае переработки сланца-кукерсита.

Вопреки ожиданиям, в исследованном образце резиновой крошки содержание серы оказалось незначительным - 1,8 %. Из таблиц 2 и 3 следует, что высокую удельную теплоту сгорания и небольшое содержание серы имеют и продукты полукоксования резиновой крошки - смола, полукокс и ретортный газ.

При полукоксовании резиновой крошки в реторте Фишера с различными конечными температурами нагрева материал сохраняет сыпучесть, не слипается и не битуминизируется, что тоже очень важно (табл. 4). Около 30 % химического тепла исходного материала остаётся в полукоксе (табл. 5). Поскольку удельная теплота сгорания полукокса довольно высока - 32 МДж/кг, этот материал может быть использован как высококачественное твердое топливо с очень низким выходом летучих продуктов и невысоким содержанием серы.

Как видно из табл. 6, при полукоксовании резиновой крошки в реторте Фишера в смолу и полукокс переходят почти равные количества серы исходного материала - примерно по 40 %.

**Таблица 2. Характеристика жидких и твёрдых продуктов, полученных при полукоксовании резиновой крошки изношенных автопокрышек в реторте Фишера**

**Table 2. Characteristics of Liquid and Solid Products Obtained from Scrap Tires in the Fischer Retort**

| Показатель                                   | Изношенные автопокрышки | Сланец-кукерсит |
|--|-------------------------|-----------------|
| <b>Смола</b>                                 |                         |                 |
| Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>       | 928                     | 977             |
| Удельная теплота сгорания по бомбе $Q_s^d$ : |                         |                 |
| кДж/кг                                       | 42 370                  | 39 900          |
| ккал/кг                                      | 10 120                  | 9 530           |
| Содержание серы, %                           | 1,2                     | 1,1             |
| <b>Полукокс</b>                              |                         |                 |
| Содержание на сухое вещество, %:             |                         |                 |
| Диоксид углерода $(CO_2)^d_M$                | Нет                     | 27,2            |
| Зола прокаливания $A^d$                      | 12,4                    | 65,4            |
| Горючая масса $100 - (CO_2)^d_M - A^d$       | 87,6                    | 7,4             |
| Сера общая $S_t^d$                           | 1,90                    | 1,36            |
| Удельная теплота сгорания по бомбе $Q_s^d$ : |                         |                 |
| кДж/кг                                       | 32 070                  | 3 350           |
| ккал/кг                                      | 7 660                   | 800             |
| Выход летучих продуктов, %                   | 3,0                     | 20,0            |

Таблица 3. Характеристика газов полукоксования, полученных в реторте Фишера (в расчёте на безвоздушную пробу)  
 Table 3. Characteristics of Retort Gas Obtained in the Fischer Retort (on air-free basis)

| Показатель                                | Изношенные автопокрышки | Сланец-кукерсит |
|---|-------------------------|-----------------|
| Содержание компонентов, об. %:            |                         |                 |
| CO <sub>2</sub>                           | 17,5                    | 26,8            |
| H <sub>2</sub> S                          | 8,1                     | 12,6            |
| H <sub>2</sub>                            | 9,8                     | 7,0             |
| CO  | 5,1                     | 8,1             |
| Непредельные углеводороды                 | 16,9                    | 9,1             |
| В том числе:                              |                         |                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>             | 4,2                     | 2,1             |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>             | 4,1                     | 3,4             |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> :           |                         |                 |
| бутен-1                                   | 4,6                     | 1,7             |
| <i>транс</i> -бутен-2                     | 1,1                     | 0,4             |
| <i>цис</i> -бутен-2                       | 0,7                     | 0,4             |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> :          |                         |                 |
| пентен-1                                  | 0,3                     | 0,7             |
| <i>цис</i> -пентен-2                      | 1,1                     | 0,4             |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> :          |                         |                 |
| 2-метил-бутен-1                           | 0,5                     | -               |
| 2-метил-бутен-2                           | 0,1                     | -               |
| 3-метил-бутен-1                           | 0,2                     | -               |
| Предельные углеводороды                   | 42,0                    | 36,4            |
| В том числе:                              |                         |                 |
| CH <sub>4</sub>                           | 24,5                    | 15,1            |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>             | 9,8                     | 8,8             |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>             | 2,9                     | 5,7             |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> :          |                         |                 |
| <i>н</i> -бутан                           | 2,0                     | 2,0             |
| <i>изо</i> -бутан                         | 0,5                     | 0,9             |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> :          |                         |                 |
| <i>н</i> -пентан                          | 2,0                     | 3,1             |
| <i>изо</i> -пентан                        | 0,3                     | 0,8             |
| Неидентифицировано углеводородов          | 0,6                     | -               |
| Удельная теплота сгорания расчётная:      |                         |                 |
| высшая:                                   |                         |                 |
| кДж/м <sup>3</sup>                        | 46 030                  | 34 830          |
| ккал/м <sup>3</sup>                       | 10 990                  | 8 320           |
| низшая:                                   |                         |                 |
| кДж/м <sup>3</sup>                        | 42 580                  | 32 140          |
| ккал/м <sup>3</sup>                       | 10 170                  | 7 680           |
| Содержание сероводорода, г/м <sup>3</sup> | 114                     | 178             |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>              | 1,324                   | 1,307           |

\* Все характеристики газов даны для 20 °С и 760 мм рт. ст.

Чтобы получить представление о физико-химических свойствах смолы, получаемой при полукоксовании изношенных автопокрышек, их резиновую крошку (450 г) перегнали в укрупнённом лабораторном кубе периодического действия с внешним нагревом. Выход составил, %:

|              |      |
|--------------|------|
| Смола        | 51,8 |
| Полукок      | 40,6 |
| Газ + потери | 7,6  |

Результаты изучения смолы представлены в таблицах 7 и 8.

**Таблица 4. Показатели полукоксования резиновой крошки изношенных автопокрышек в реторте Фишера при различных конечных температурах нагрева**

**Table 4. Data of Experiments Carried out in the Fischer Retort at Different Final Temperatures of Heating**

| Показатель  | Конечная температура нагрева, °С |      |      |      |      |
|---|----------------------------------|------|------|------|------|
|   | 300                              | 350  | 400  | 450  | 510  |
| Выход продуктов, вес. %:                              |                                  |      |      |      |      |
| Смола   | -                                | 34,6 | 36,2 | 56,9 | 57,6 |
| Вода пирогенетическая                                 | 1,6                              | 1,8  | 2,2  | 2,0  | 1,9  |
| Полукок   | 97,8                             | 61,2 | 59,0 | 37,0 | 38,6 |
| Газ и потери (по разности)                            | 0,6                              | 2,4  | 2,6  | 4,1  | 1,9  |
| Удельный выход газа полукоксования, м <sup>3</sup> /т | -                                | 13,0 | 29,0 | 31,6 | 33,1 |

**Таблица 5. Баланс химического тепла при полукоксовании резиновой крошки в реторте Фишера**

**Table 5. Heat Balance of Scrap Tire Retorting in the Fischer Retort**

| Продукты полукоксования   | Изношенные автопокрышки |        | Сланец-кукерсит |        |
|---|-------------------------|--------|-----------------|--------|
|   | кДж/кг                  | %      | кДж/кг          | %      |
| Смола   | 24 405                  | 58,64  | 9 696           | 70,17  |
| Газ   | 1 524                   | 3,66   | 1 293           | 9,35   |
| Газовый бензин, неучтённые потери и погрешности анализа (по разности) | 3 307                   | 7,95   | 546             | 3,97   |
| Полукок   | 12 381                  | 29,75  | 2 281           | 16,51  |
| Всего   | 41 617                  | 100,00 | 13 816          | 100,00 |

Таблица 6. Баланс серы при полукоксовании резиновой крошки в реторте Фишера

Table 6. Sulfur Balance of Scrap Tire Retorting in the Fischer Retort

| Продукты полукоксования  | Изношенные автопокрышки |       | Сланец-кукерсит |       |
|--|-------------------------|-------|-----------------|-------|
|  | кг/т                    | %     | кг/т            | %     |
| Смола  | 6,84                    | 38,4  | 2,41            | 14,1  |
| Газ (в виде H <sub>2</sub> S)  | 3,52                    | 19,7  | 6,19            | 36,2  |
| Полукок  | 7,26                    | 40,7  | 8,33            | 48,7  |
| Другие разновидности серы в газе и погрешности анализа (по разности) | 0,20                    | 1,2   | 0,17            | 1,0   |
| Всего  | 17,82                   | 100,0 | 17,10           | 100,0 |

Таблица 7. Характеристика смолы, полученной при перегонке резиновой крошки изношенных автопокрышек в укрупненном кубе

Table 7. Characteristics of Oil Obtained at Distillation of Scrap Tires in a Larger Laboratory Still

| Показатель  | Значение   |
|---|------------|
| Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>                            | 906        |
| Содержание влаги, %   | 0,22       |
| Вязкость кинематическая, 10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с (°E): |            |
| при 50 °С   | 2,3 (1,13) |
| при 80 °С   | 1,4 (1,04) |
| Фракционный состав, об. %:  |            |
| Начало кипения, 0 °С  | 55         |
| Выкипает до: 60 °С  | 1          |
| 80  | 4          |
| 100   | 6          |
| 120   | 8          |
| 140   | 11         |
| 160   | 17         |
| 180   | 22         |
| 200   | 28         |
| 220   | 35         |
| 240   | 41         |
| 260   | 47         |
| 280   | 49         |
| 300   | 60         |
| 320   | 66         |
| 340   | 73         |
| 360   | 79         |
| Температура вспышки, °С   | Ниже 20    |
| Содержание механических примесей, %                               | 0,02       |
| Содержание серы, %  | 1,1        |

Таблица 8. Характеристики отдельных фракций смолы  
Table 8. Characteristics of Oil Fractions

| Показатель  | Фракция до 200 °С | Фракция свыше 200 °С |
|---|-------------------|----------------------|
| Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>                            | 876               | 924                  |
| Вязкость кинематическая, 10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с (°Е): |                   |                      |
| при 50 °С   | 0,7 (0,7)         | 3,40 (1,23)          |
| при 80 °С   | - -               | 1,85 (1,09)          |
| Элементный состав, %:   |                   |                      |
| C <sup>d</sup>  | -                 | 88,40                |
| H <sup>d</sup>  | -                 | 10,30                |
| S <sup>d</sup>  | 0,24              | 0,84                 |
| O <sup>d</sup> + N <sup>d</sup> (по разности)                     | -                 | 0,46                 |

## Заключение

Лабораторное изучение термической переработки резиновой крошки (полученной путем измельчения изношенных автомобильных покрышек) показало, что её полукоксование в реторте Фишера даёт высокий выход смолы (около 50 %) с повышенным содержанием бензиновых фракций и невысоким содержанием серы (1,2 %). Одновременно образуется полукокк с высокой удельной теплотой сгорания (32 МДж/кг (7660 ккал/кг)) и небольшим содержанием летучих продуктов (3 %) и серы (1,9 %), а также высококалорийный ретортный газ - (46 МДж/м<sup>3</sup> (около 1000 ккал/м<sup>3</sup>)).

Как технологическое сырьё для полукоксования в вертикальных ретортах, широко распространённых в Эстонии, изношенные автопокрышки имеют ряд серьёзных преимуществ по сравнению со сланцем-кукерситом. Они:

- не битуминизируются при нагревании;
- требуют сравнительно низких удельных затрат теплоты на процесс;
- не шлакуются благодаря малому содержанию минеральной части;
- дают полукокк с высокой удельной теплотой сгорания и низким содержанием летучих продуктов и серы, что позволяет в дальнейшем использовать полукокк как высококачественное твёрдое топливо;
- дают ретортный газ с высокой удельной теплотой сгорания, что создаёт благоприятные условия для его использования в качестве энергетического топлива.

Однако ряд вопросов нуждается в опытной проверке. Для этой цели может быть использована разработанная Институтом сланцев и сооружённая силами ГосАО «Кивитер» экспериментальная реторта для

опытной переработки горючих сланцев и различных типов углей (пропускная способность по твёрдому топливу 600 - 700 кг/сутки).

В процессе опытных работ необходимо выяснить техническую возможность разрезания автомобильных покрышек на куски. Далее, необходимо уточнить выходы и качество получаемых продуктов и установить возможность переработки в вертикальной реторте автопокрышек как со сланцем, так и без него. Если последнее окажется невозможным, то следует экспериментально определить оптимальное соотношение между автопокрышками и сланцем.

## WASTE TIRES AS RAW MATERIAL FOR PRODUCING ALTERNATIVE LIQUID FUEL

Large experience of oil shale thermal processing acquired in Estonia is of a great practical interest since this process is generally considered to be the most prospective for obtaining various hydrocarbonic products and carbon black from rubber waste.

Scrap tires were processed in the Fischer retort.

Tires that contain much organic compounds have a high heat value and produce considerable amounts of oil (about 50 %, Table 1). Gasoline fractions in this oil are larger and the content of sulfur is only about 1.2 % (Table 2). Semicoke formed has also a high heat value (32 MJ/kg or 7660 kcal/kg) and it contains some volatile products (3 %) and sulfur (1.9 %). Retort gas formed is high-calorific - 46 MJ/m<sup>3</sup> (about 1000 kcal/m<sup>3</sup>) (Table 3).

Rubber waste particles remain granular irrespective of the final temperature of their heating in the Fischer retort (Table 4). No signs of sticking together or bituminization are observed. The heat consumption of the process is very low and about 30 % of the chemical heat of rubber remains in the semicoke (Table 5).

Sulfur present in the initial material is transferred into the oil and semicoke almost in equal amounts - about 40 % (Table 6).

450 g of shredded tire scraps were processed in a larger batch-operated laboratory still with external heating. The physical and chemical properties of the oil obtained are given in Tables 7 and 8.

In our opinion, waste tires are quite suitable for processing in vertical retorts widely used in the Estonian oil shale industry and they possess even a series of advantages over oil shale - kukersite:

- no bituminization at heating
- low heat consumption for the process
- due to the low content of mineral matter, no slack is formed
- semicoke formed has a high heat value and contains only small amounts of volatiles and sulfur and may therefore be used as a high-quality solid fuel
- retort gas formed has also a high heat value and may be used as fuel for producing energy.



Nevertheless, there are still some problems which are to be solved and controlled experimentally.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С. Р., Круглова М. Ю., Платонова О. В., Оладов Б. Н. Современное состояние термических методов переработки изношенных шин и резинотехнических отходов // ЦНИИТЭнефтехим. М., 1985. № 2

Received October 14, 1996

Oil Shale Research Institute  
Kõrvala-Järve, Estonia

*The ecologically acceptable technology for processing large particle shale includes the retorting in a thin bed, the use of recycle heat carrier heated in heat exchangers, semicake dry gasification in the lower part of the retort, separate take off of oil vapours and gasification gases, and also a cleaning process for desulfurization of the retort gas and flue gases coming from the burners of heat exchangers.*

Vertical retorts of different capacity (throughput rates ranging from 50 to 1000 tonnes oil shale per day) are the only units now in operation in Estonia and in Russia for retorting large particle kukersite on a commercial scale. Although these retorts are widely used and have an over seventy-years-old history of development, from the point of view of environment protection against the pollution with harmful substances the technology used leaves much to be desired. For example, retort oils contain rather high amounts of benzo(a)pyren (BaP) - 80-120 mg/kg, and solid residues, in their turn, - water-soluble sulfide sulfur - up to 0.2-0.3 %, BaP - 50-800 µg/kg, volatile phenols - 50-100 mg/kg, and other compounds.

As established by our studies, the main amount of BaP (over 95 %) formed during thermal decomposition of kukersite passes into oil. Oil vapours and mist present in the gas recycled into retort and burnt in burners represent the main source of its formation. Improvement of the performance of the condensation system is the most effective way to decrease the BaP content of oil - the lower the concentration of light oil fractions in gas leaving the condensation system, the less benzo(a)pyren is formed during the preparation of heat carrier, and, consequently, the lower the BaP content of oil.