

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ CHEMICAL TECHNOLOGY OF FUEL AND HIGH-ENERGY SUBSTANCES

Научная статья

УДК 66.092-977-922:(552.57+621.315.616)

DOI: 10.26730/1999-4125-2022-5-4-21

СОВМЕСТНОЕ ОЖИЖЕНИЕ УГЛЯ И ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Петров Иван Яковлевич¹, Ушаков Константин Юрьевич²,
Осипов Алексей Васильевич², Богомолов Александр Романович^{2,3},
Трясунов Борис Григорьевич^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

³Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН

*для корреспонденции: barom@kuzstu.ru



Информация о статье

Поступила:

15 июля 2022 г.

Одобрена после

рецензирования:

01 октября 2022 г.

Принята к публикации:

11 октября 2022 г.

Ключевые слова:

угли, отходы
резинотехнических изделий,
совместное ожижение,
степень превращения, выходы
масла и газа, асфальтены,
синергизм

Аннотация.

В обзоре обсуждаются некоторые преимущества и особенности процессов совместного ожижения углей и отходов резинотехнических изделий (РТИ). Отмечается, что при совместном превращении углей и отходов резинотехнических изделий (представленных в основном шинными отходами) наблюдается заметное улучшение показателей процесса ожижения (повышение выхода и качества получаемых масел, а также снижение выхода газов). При этом в ряде случаев фиксируется определенный синергизм в показателях выхода продуктов ожижения, который выражается в более высоком выходе жидких продуктов совместной переработки по сравнению с алгебраической суммой этих выходов, получаемых в ходе конверсии угля и отходов РТИ при тех же условиях по отдельности. Степень синергизма зависит от температуры процесса, давления H_2 и соотношения шина/уголь. Обычно синергизм имеет место на начальных стадиях процесса совместного ожижения, приводя к увеличению выхода асфальтенов, который при 400°C почти вдвое больше, чем при переработке одного угля в тех же условиях. Более высокое содержание водорода в отходах резинотехнических изделий способствует стабилизации свободных радикалов, генерирующихся в ходе термораспада углей, а пиролизное масло, образующееся при термическом разложении автомобильных покрышек, состоит в основном из гидроароматических и ароматических углеводородов, которые являются прекрасными растворителями для процесса ожижения угля.

Для цитирования: Петров И.Я., Ушаков К.Ю., Осипов А.В., Богомолов А.Р., Трясунов Б.Г. Совместное ожижение угля и отходов резинотехнических изделий // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 5 (153). С. 4-21. doi: 10.26730/1999-4125-2022-5-4-21

Введение

Процессы прямого ожижения углей или DCL-технологии (DCL = Direct Coal Liquefaction) получили широкое распространение в мире в качестве достаточно перспективного способа производства жидких углеводородов из относительно дешевого угольного сырья [1-4]. Но их существенными недостатками являются относительно высокая стоимость растворителей (доноров водорода), большой расход и в ряде случаев дефицит газообразного водорода, а также значительные выбросы в атмосферу соединений углерода (в первую очередь CO_2) [5, 6]. Одним из простых и достаточно эффективных способов решения этой проблемы является совместная переработка угля и широкодоступного, но обогащенного водородом сырья (отходов биомассы, органических остатков бытового мусора, полимерных отходов, тяжелых нефтяных продуктов и т. д.), утилизация которого одновременно решает и ряд экологических проблем. Совместное ожижение угля с подобными недорогими водородсодержащими материалами предполагает осуществление его глубокой термической конверсии с получением различных товарных продуктов (углеводородных фракций, битума, высококалорийного топливного газа) и позволяет полностью или частично исключить потребность в использовании растворителей и/или газообразного водорода в процессе прямого ожижения угольного сырья [6-9]. Кроме того, применение отработанных материалов, смешанных с углем, может улучшить возобновляемость всего процесса ожижения, что снижает потребность в нефтяных ресурсах [8].

В связи с этим определенный интерес представляет использование в качестве водородсодержащих добавок отходов различных резинотехнических изделий (изношенных шин, шлангов, конвейерных лент и т. д.). Быстрый рост производства резинотехнических изделий (РТИ), особенно тех, которые применяются в автомобильной промышленности, привел к огромному количеству отходов, в основном в виде отработанных шин, мировой объем производства которых ежегодно составляет более 17 млн т [10]. Различный химический состав и наличие сшитых полимерных структур резины в шинах являются главной причиной их высокой стойкости к биодegradации, фотохимическому разложению, химическим реагентам и высоким температурам. Поэтому обычные технологии захоронения этих отходов в последнее время практически не применяются, поскольку растущее количество отработанных шин представляет серьезную угрозу для окружающей среды. Механическая и криомеханическая переработка шинных отходов с получением резиновой крошки или резинового порошка, которые могут использоваться в производстве теплоизоляционных материалов, асфальтобетонных композиций, резиновых ковров, плит, обуви и т. д., экономически невыгодна вследствие довольно значительных затрат энергии на такую переработку и очень ограниченного рынка сбыта для получаемой продукции. С другой стороны, сжигание отходов шин и других РТИ с целью получения энергии (для отопления зданий, производства пара, электроэнергии) часто сопряжено со значительными трудностями, связанными с необходимостью применения специальных печей и очистительных установок для улавливания образующихся вредных газов (в частности, серосодержащих веществ) и соединений тяжелых металлов; кроме того, необходимо также проведение подготовительных мероприятий по предварительному удалению из сжигаемых отходов различных металлических элементов (например, бортовых колец, металлокорда, шипов противоскольжения) перед процессом сжигания [10-12]. Термохимические методы переработки отходов РТИ (в особенности пиролиз и/или ожижение) позволяют более эффективно использовать содержащийся в этом сырье энергетический потенциал, получая в качестве основных продуктов: 1) высококалорийный пиролизный газ [13-15]; 2) жидкие продукты термообработки (пиролизное масло), которые могут применяться как в качестве жидкого топлива (мазута) или сырья для производства моторных топлив, так и в качестве сырья для получения ценных химических соединений (лимонена, ароматических углеводородов) [15-17], и 3) твердый углеродный остаток, который может использоваться либо как сырье для производства углеродных сорбентов, суперконденсаторов, катализаторов и т. д. [18, 19], либо в качестве сырья для процесса газификации с получением синтез-газа, водорода или высококалорийного топливного газа [12, 14, 20, 21].

Пиролизное масло, образующееся при термическом разложении автомобильных покрышек, состоит в основном из гидроароматических и ароматических углеводородов, которые являются прекрасными растворителями угольного сырья [10]. Поэтому в ходе совместного ожижения угля и отходов РТИ при высоких давлениях водорода подобно ожижению угля в присутствии

Таблица 1. Степени превращения и выходы масла и газа при ожижении шинных отходов ($P_{H_2} = 6,895$ МПа в пересчете на холодный газ; скорость вращения мешалки – 300 об/мин; $t = 30$ мин) [28]

Table 1. Conversions and yields of oil and gas during liquefaction of tire wastes ($P_{H_2} = 6.895$ MPa in terms of cold gas; stirrer rotation speed – 300 rpm; $t = 30$ min) [28]

Показатели	Температура (°C)			
	RT ^a	350	375	400
В отсутствие тетралина				
Степень превращения (%)	7,9	43	60	66
Выход масла + газа (%)	7,5	42	60	65
В присутствии тетралина ^b				
Степень превращения (%)	8,4	63	64	67
Выход масла + газа (%)	8,4	63	64	65

^a Количество экстрагированного масла при комнатной температуре

^b Массовое отношение тетралин/шинные отходы = 9,7/6,0 з/з (в пересчете на исходное сырье)

Таблица 2. Степени превращения и выходы масла и газа при ожижении угля ($T = 400^\circ\text{C}$; $P_{H_2} = 6,895$ МПа в пересчете на холодный газ; скорость вращения мешалки – 300 об/мин; $t = 30$ мин) [28]

Table 2. Conversions and yields of oil and gas during coal liquefaction ($T = 400^\circ\text{C}$; $P_{H_2} = 6.895$ MPa in terms of cold gas; stirrer rotation speed – 300 rpm; $t = 30$ min) [28]

Показатели	Уголь	Уголь + тетралин ^a
Степень превращения (%)	37	81
Выход асфальтенов (%)	15	55
Выход масла + газа (%)	22	26

^a Массовое отношение тетралин/уголь = 9,7/6,0 з/з (в пересчете на исходное сырье)

гидроароматических растворителей наблюдается увеличение степени его конверсии, причем как за счет повышения выхода жидких продуктов, так и за счет роста выхода легких углеводородов состава C_4 - C_6 и легких фракций, выкипающих до $T < 180^\circ\text{C}$ [9, 22]. Однако эти показатели во многом зависят от состава исходного сырья, технологических параметров его термообработки, а также присутствия или отсутствия каталитических добавок в ходе проведения рассматриваемого процесса.

Влияние условий термообработки на показатели процесса совместного ожижения угля и отходов РТИ

Учитывая тот факт, что при ожижении углей в присутствии растворителей-доноров водорода растворитель вносит гораздо больше собственного водорода в гидрирование угля и значительно более эффективен при конверсии угля, чем газообразный H_2 [23, 24], можно ожидать, что расход газообразного водорода при совместном ожижении угля и отходов РТИ будет ниже, чем при ожижении угля без водорододонорной добавки, и этот процесс будет протекать в более мягких условиях. Действительно, рядом исследователей [25-36] обнаружено заметное улучшение показателей процесса ожижения при совместном превращении углей и отходов резинотехнических изделий. Уже в ранних работах [28, 37] отмечалось, что процесс совместного ожижения угля и шинных отходов во многом напоминает ожижение угля в присутствии гидроароматического растворителя (тетралина). В частности, при совместной переработке измельченного материала резиновых покрышек и битуминозного угля из штата Иллинойс № 6 степени конверсии угля в продукты, растворимые в метилхлориде, составили ~ 51% и ~ 56% соответственно для массовых соотношений шинных отходов к углю 0,74:1 и 1,4:1; когда же уголь Иллинойс № 6 был ожижен отдельно в тех же экспериментальных условиях в присутствии тетралина (массовое соотношение тетралин:уголь = 2:1), то степень конверсии угля составила 57% [37].

Как и при обычном ожижении углей, выходы и состав продуктов совместного ожижения углей с отходами РТИ зависят от условий процесса их термообработки. Однако у технологии совместного ожижения имеются и свои особенности. Так, продукты ожижения шин полностью

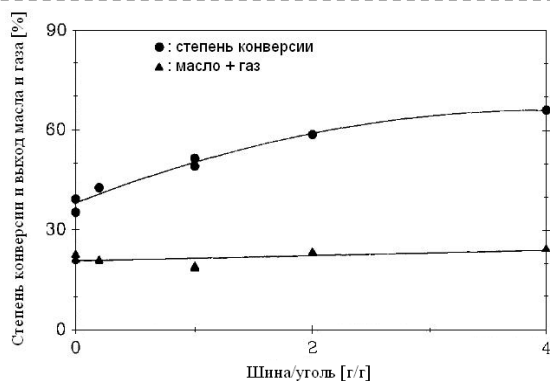


Рис. 1. Влияние массового отношения шина/уголь на процесс совместного ожижения угля и шинных отходов ($T = 400^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 6,895 \text{ МПа}$ в пересчете на холодный газ; скорость вращения мешалки – 300 об/мин; $t = 30 \text{ мин}$) [28]

Fig. 1. Influence of tire/coal mass ratio on the co-liquefaction process of coal and waste tires ($T = 400^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 6.895 \text{ MPa}$ in terms of cold gas; stirrer rotation speed – 300 rpm; $t = 30 \text{ min}$) [28]

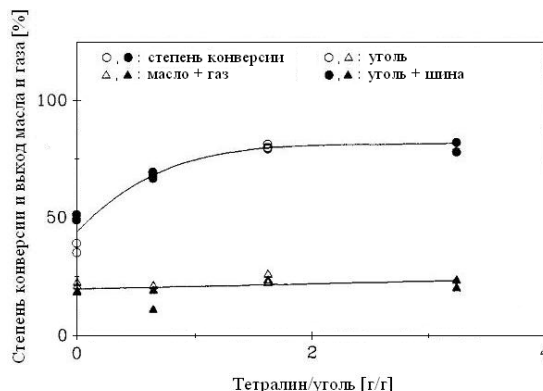


Рис. 2. Влияние массового отношения тетралин/уголь на процесс ожижения угля и совместного ожижения угля и шинных отходов ($T = 400^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 6,895 \text{ МПа}$ в пересчете на холодный газ; массовое отношение шина/уголь = 1; скорость вращения мешалки – 300 об/мин; $t = 30 \text{ мин}$) [28]

Fig. 2. Influence of tetralin/coal mass ratio on the processes of coal liquefaction and co-liquefaction of coal and tire waste ($T = 400^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 6.895 \text{ MPa}$ in terms of cold gas; tire/coal mass ratio = 1; stirrer rotation speed – 300 rpm; $t = 30 \text{ min}$) [28]

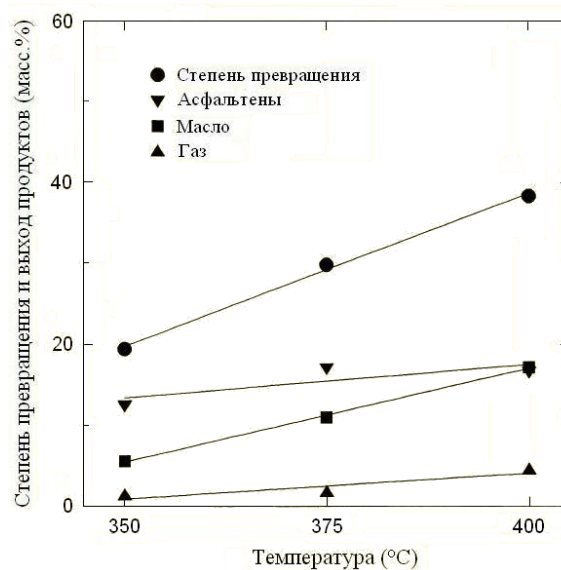
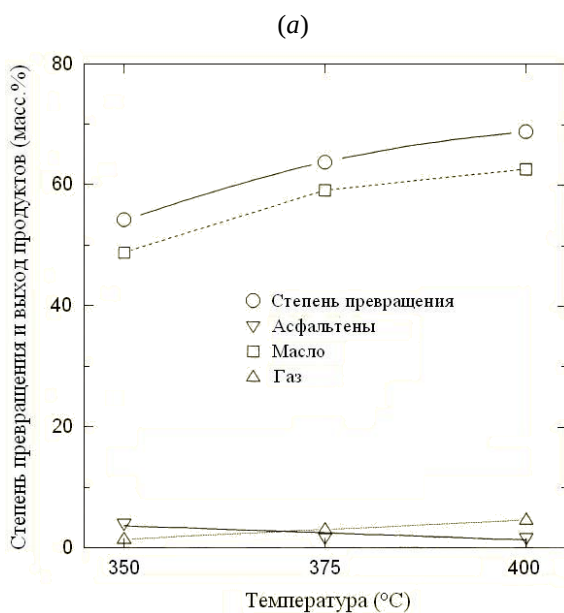


Рис. 3. Влияние температуры на ожижение отработанных автошин (а) и высоколетучего битуминозного угля А из месторождения Blind Canyon (штат Юта, США) (b)
Условия реакции: $P_{\text{H}_2} = 6,895 \text{ МПа}$ (в пересчете на холодный H_2); $t = 30 \text{ мин}$ [30]

Fig. 3. Influence of temperature on liquefaction of recycled tire (a) and high-volatile-A bituminous coal from the Blind Canyon seam (Utah, USA) (b)
Reaction conditions: $P_{\text{H}_2} = 6.895$ (in terms of cold H_2), $t = 30 \text{ min}$ [30]

растворимы в n -гептане [37] или n -гексане [28], т. е. являются преимущественно маслами. Причем степень конверсии шинных отходов зависит от температуры и улучшается при добавлении растворителя (тетралина), если температура реакции ниже 400°C , а ее продолжительность составляет 30 мин; однако при $T = 400^\circ\text{C}$ присутствие тетралина или H_2 уже не влияет на степень конверсии шины (табл. 1). С другой стороны, при ожижении высоколетучего битуминозного угля (Blind Canyon, штат Юта, США) значительная часть продуктов ожижения не растворима в n -гексане, то есть представляет собой асфальтены; добавление тетралина значительно улучшает степень конверсии угля, но это увеличение связано

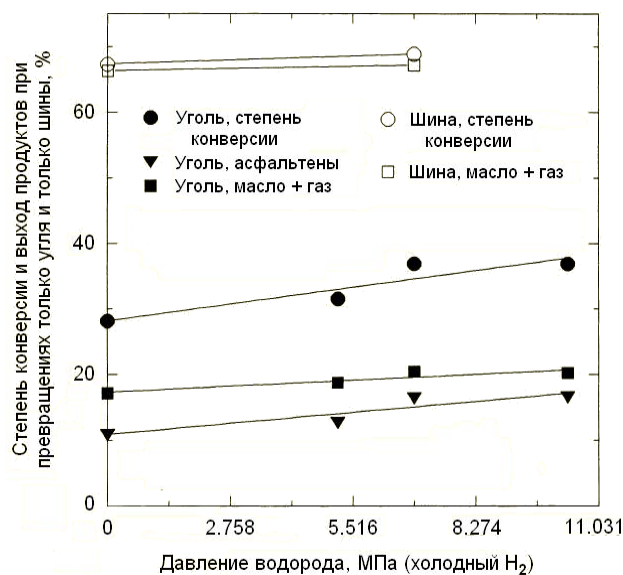


Рис. 4. Влияние давления на ожижение битуминозного угля А из месторождения Blind Canyon (штат Юта, США) и отработанных шин по отдельности. Условия реакции: $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 30\text{ мин}$ [30]

Fig. 4. Influence of hydrogen pressure on liquefaction of high-volatile-A bituminous coal from the Blind Canyon seam (Utah, USA) and tire separately. Reaction conditions: $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 30\text{ min}$ [30]

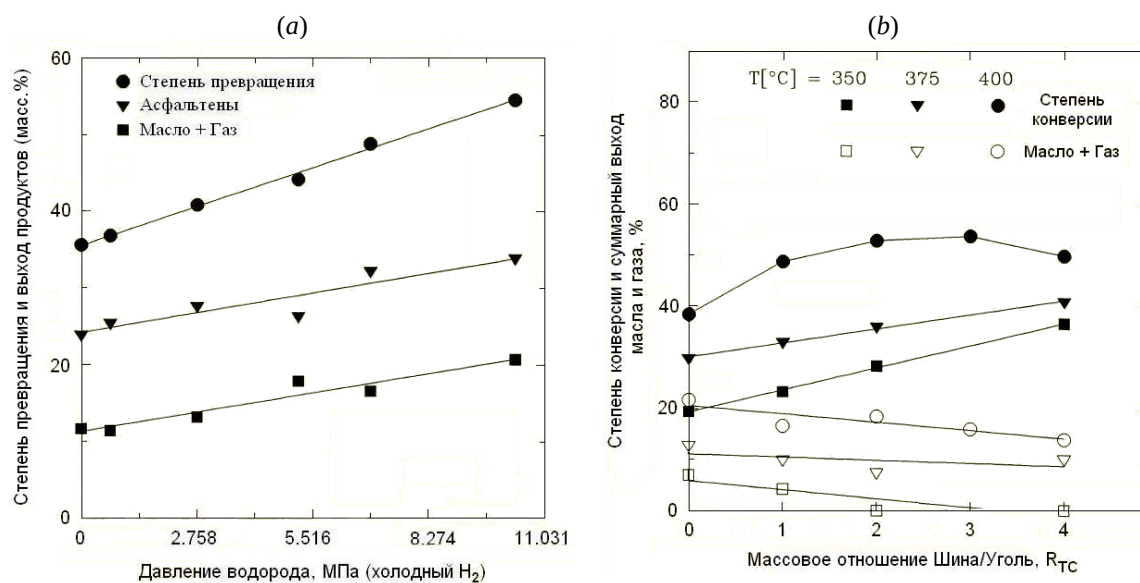


Рис. 5. Влияние давления (а), температуры и массового отношения шина/уголь (б) на совместное ожижение битуминозного угля А из месторождения Blind Canyon (штат Юта, США) и отработанных автошин. Условия реакции: (а) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 30\text{ мин}$; (б) $P_{\text{H}_2} = 6,895\text{ МПа}$ (в пересчете на холодный H_2); $t = 30\text{ мин}$ [30]

Fig. 5. Influence of hydrogen pressure (a), temperature and tire/coal effects (b) on co-liquefaction of recycled tire and bituminous coal from the Blind Canyon seam (Utah, USA).

Reaction conditions: (a) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 30\text{ min}$; (b) $P_{\text{H}_2} = 6,895\text{ MPa}$ (in terms of cold H_2) [30]

в основном с повышением выхода асфальтенов, хотя суммарный выход масла + газа также возрастает (табл. 2) [28].

В целом, эффект добавления шинных отходов к углю при его ожижении качественно аналогичен эффекту добавления тетралина в том смысле, что общая степень конверсии и выход асфальтеновой фракции в составе жидких продуктов увеличиваются с повышением содержания этих добавок; однако эффект воздействия шины на процесс ожижения угля меньше, чем у

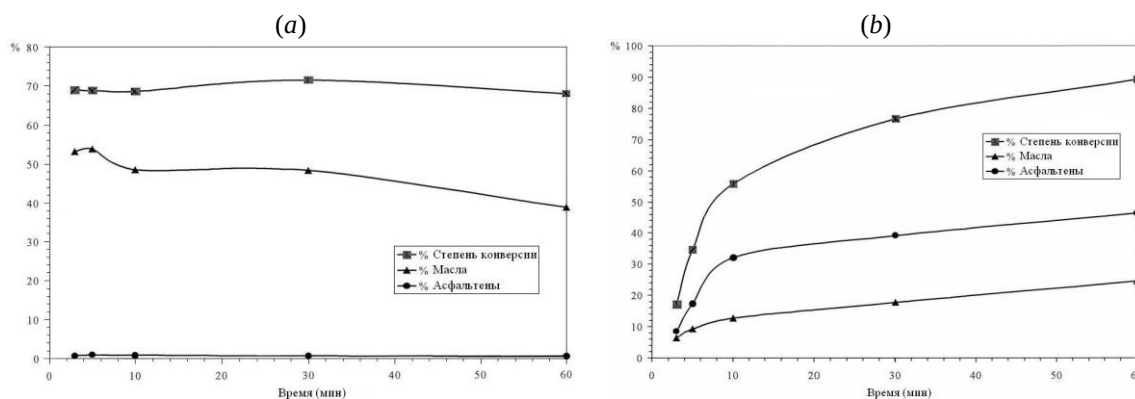


Рис. 6. Влияние продолжительности реакции на процессы гидропереработки шинных отходов (AMSA, Испания) (a) и низкосортного угля (Utrillas, Teruel, Northern Spain) (b) при $T = 400\text{ °C}$ и $P_{H_2} = 10\text{ МПа}$ [26]

Fig. 6. Influence of the reaction time on the processes of hydroprocessing the waste tire (AMSA, Spain) (a) and low-rank coal (Utrillas, Teruel, Northern Spain) (b) at $T = 400\text{ °C}$ and $P_{H_2} = 10\text{ MPa}$ [26]

тетралина (ср. рис. 1 и 2) [28].

Шарма и сотр. [30] показали, что при ожигении высоколетучего битуминозного угля (месторождение Blind Canyon, штат Юта, США) и шинных отходов по отдельности степень превращения сырья и выходы продуктов (газа, масла и асфальтенов) возрастают с повышением температуры термообработки, но в случае угля влияние температуры заметно более выражено, чем при конверсии шин (особенно это касается выходов масла и газа) (рис. 3, a, b); при этом изменение давления водорода в реакционной системе в интервале от 0 до $\sim 11\text{ МПа}$ (в пересчете на холодный H_2) не оказывает существенного влияния на распределение и выходы образующихся продуктов ни при термообработке шинных отходов, ни при термоконверсии угля (рис. 4) [30]. Несколько иная картина наблюдалась при совместном ожигении вышеупомянутого угля в смеси с шинными отходами. С повышением температуры и давления водорода здесь одновременно возрастали и степень конверсии смешанного сырья, и выходы образующихся продуктов (рис. 5, a, b). Однако с ростом массового отношения шина/уголь выходы масла и газа снижались во всем исследованном интервале температур ($350\text{--}400\text{ °C}$). При этом степень превращения смешанного сырья непрерывно увеличивалась лишь при температурах 350 и 375 °C , тогда как при 400 °C она проходила через максимум при массовом отношении шина/уголь = 3 (рис. 5, b) [30].

Позднее в работах Мастраль и сотр. [26, 27, 38–40] было исследовано влияние целого набора различных технологических параметров (температура, давление водорода, продолжительность термообработки, соотношение ожигаемых компонентов, тип реактора, природа газообразной атмосферы и основных составляющих РТИ) на процесс совместного ожигения смесей отходов РТИ и угля (преимущественно в массовых соотношениях 20:80 и 80:20). Одновременно с этим было изучено термическое поведение угля и отходов РТИ при ожигении в аналогичных экспериментальных условиях по отдельности. Было показано, что, в отличие от конверсии угля, превращение резины в масла представляет собой достаточно быстрый термический процесс, на который не влияет ни начальное давление водорода ($1\text{--}10\text{ МПа}$), ни природа газообразной среды (H_2 или N_2), в которой протекает реакция. Авторы отмечают, что в то время, как резина не проявляет заметных изменений при выбранных условиях термообработки, степень превращения угля очень сильно зависит от температуры, давления, продолжительности реакции и природы газообразной атмосферы в реакционной зоне. Так, при переработке шин общая степень конверсии в зависимости от продолжительности процесса практически не меняется, и фактически с момента начала реакции достигается максимальная степень превращения резиносодержащего сырья, хотя при длительной гидрообработке шинных отходов серьезно ухудшается выход масел (рис. 6, a) [26]. В отличие от ожигения резинотехнических отходов, продолжительность процесса термообработки угля оказывает существенное влияние на степень его конверсии и выходы продуктов ожигения, особенно на начальных стадиях проведения эксперимента (рис. 6, b) [26]. По данным Мастраль и сотр. [40], общая степень конверсии резины

практически не зависит также и от температуры реакции, но увеличение значений этого параметра отрицательно влияет на выход масла и его состав. Например, в ходе термообработки резины при 375 и 400°C выход масла составляет около 47%, а при повышении температуры до 425°C он снижается до 42%; при этом содержание ароматических соединений в маслах возрастает с 43% при 375°C до 58% при 425°C [40].

Распределение продуктов (масел и газов), образующихся при ожижении, может также зависеть и от типа применяемого оборудования. Так, во всех экспериментах, когда использовались реакторы периодического действия, была достигнута 100%-я степень конверсии шинных отходов, тогда как при использовании полунепрерывного реактора были получены несколько более низкие степени конверсии, что, вероятно, было обусловлено адсорбцией части образующихся продуктов на углеродной поверхности твердых реагирующих веществ [39]. Кроме того, обнаружено, что в реакторах с вращающейся печью образуется больше газообразных продуктов, а жидкие продукты имеют более высокую степень ароматизации по сравнению с этими показателями, полученными в реакторах с неподвижным слоем [41].

Одним из способов интенсификации процесса совместного ожижения угля и отходов РТИ является предварительная механохимическая активация исходного сырья. Патраковым и сотр. [42, 43] установлено, что применение данной процедуры к смесям бурого угля и резины приводит к увеличению степени их конверсии в ходе термического растворения в тетралине. Причем состав и выход жидких продуктов термического растворения зависит от соотношения ожижаемых компонентов в исходной смеси, а для повышения выхода высокомолекулярных веществ в получаемых продуктах предпочтительнее использовать небольшие добавки резины к углю [42, 43].

Предполагается [38], что положительное влияние добавок отходов РТИ на гидроконверсию угля, по-видимому, не связано с ролью резины как растворителя или переносчика водорода в ходе гидрообработки смесей резины и угля. Экспериментальные данные указывают на то, что резина выполняет роль слабого донора водорода, что частично оправдывает более высокие выходы пиролизного масла и асфальтенов, а также более алифатический характер образующихся масел, достигаемый при совместной гидрообработке резиноугольных смесей [38]. С этой точкой зрения не согласны Харрисон и Гросс [32], которые провели эксперименты по растворению каменного угля Point of Ayr (Северный Уэльс, Великобритания) в гидрированном антраценовом масле, содержащем различные количества двух фракций пиролизного масла из шинных отходов с температурами кипения < 275°C (ТРО–) и > 275°C (ТРО+). Хромато-масс-спектроскопический анализ фракций ТРО– и ТРО+ выявил присутствие в них большого количества соединений преимущественно ароматического характера с высокой степенью алкильного замещения и незначительным содержанием доноров водорода. Результаты по ожижению угля мало зависели от того, использовался при растворении ТПО– или ТПО+, но степень растворения снижалась с увеличением содержания этих фракций. Однако снижение было меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из уменьшения содержания доноров водорода. При этом были получены доказательства того, что ТРО– и ТРО+ способствовали в первую очередь переносу водорода к углю, т. е. служили именно переносчиками водорода, а не его донорами, каким являлось гидрированное асфальтеновое масло (НАО). Однако степень растворения угля в присутствии гидрированного пиролизного масла из шинных отходов (НТРО) была выше, чем у НАО, вероятно, из-за более высокой степени алкильного замещения в НТРО по сравнению с НАО [32].

К преимуществам процесса совместной переработки угля и отходов РТИ ряд авторов относят также улучшение некоторых характеристик получаемых продуктов. Так, меньшее содержание ароматических структур в составе продуктов пиролиза шин, участвующих в процессе совместного ожижения, по сравнению с более высокой степенью ароматизации радикалов, образующихся при термораспаде углей, приводит к улучшению качества получаемых масел [26, 38], а увеличение давления водорода в реакционной системе способствует увеличению процентного содержания этих масел [35]. Кроме того, добавление к исходному сырью 25 масс.% отходов РТИ на основе бутилкаучука при терморастворении бурого угля в нефтяном остатке ($T = 350-400^\circ\text{C}$ массовое отношение 1:1) позволяет не только увеличить выход, но и существенно улучшить основные показатели получаемых битумов (например, повысить их растяжимость, которая характеризует когезионную способность связующих) [44]. С другой стороны, в присутствии горючего сланца (3-10 масс.%) в качестве активирующей добавки вследствие

интенсификации процессов термкрекинга происходит полное растворение в нефтяном мазуте как резиновой крошки (150-200°C), так и шинного регенерата (300-380°C), что способствует получению качественного битума [45].

Роль компонентов отходов РТИ в процессе их совместного ожижения с углем

Как было отмечено выше, основной вклад в образование отходов РТИ дают изношенные шины и автопокрышки. В работе [27] изучена и проанализирована роль в процессе ожижения каждого из трех основных компонентов шинных отходов: бутадиен-стирольного каучука (БСК), полибутадиенового каучука (ПБ) и технической сажи (ТС) (табл. 3). Показано, что БСК способствует стабилизации радикалов, участвующих в процессе, вероятно, вследствие протекания реакций алкилирования ароматических колец, присутствующих в его составе. Уже при 350 и 375°C наблюдается улучшение образования газа, масла и асфальтенов. Роль ПБ при 350 и 375°C не так заметна, как роль БСК, возможно, из-за отсутствия ароматических колец в эластомере ПБ. Однако при $T = 400^\circ\text{C}$, когда протекают реакции ароматизации алифатических радикалов, разница между этими эластомерами становится минимальной. Полученные авторами результаты, по-видимому, указывают на то, что ароматические фрагменты из органической матрицы угля не алкилируются с такой же легкостью, как ароматические радикалы из шинных отходов. Поэтому среди всех возможных равновесий радикалов, участвующих в гидрообработке смесей шина/уголь, предпочтение следует отдавать тем, которые подразумевают алкилирование ароматических соединений, образующихся из шин. Отсутствие ароматических колец в макромолекуле ПБ и его меньшее положительное влияние на процесс ожижения угля подтверждают этот вывод [27].

Таблица 3. Реакционная способность угля и компонентов шинных отходов в процессе их ожижения при $T = 400^\circ\text{C}$ и $P = 10 \text{ МПа}$ * [27]
Table 3. Reactivities of coal and waste tyres components during their liquefaction at $T = 400^\circ\text{C}$ and $P = 10 \text{ МПа}$ * [27]

Сырье	Степень превращения (%)	Выходы продуктов ожижения (%)			Селективность по маслам (%)
		Не растворимые в ТГФ	Асфальтены	Масла	
Уголь	75	51	37	121	20
Шинные отходы	72	32	1	48	97
БСК	100	0	0,3	80	99
ПБ	100	0	0,1	78	95
Сажа	0	100	0	0	0

* Обозначения: ТГФ = тетрагидрофуран; БСК = бутадиен-стирольный каучук; ПБ = полибутадиеновый каучук

Наличие неорганических добавок (сажа, ZnO , SiO_2 , сера, оксиды железа и др.) в составе отходов РТИ может оказывать положительное воздействие на показатели процесса совместного ожижения. Так, согласно данным Сугано и сотр. [33], гидрирование тяжелых компонентов, присутствующих в угольном сырье, усиливается за счет присутствия в шинах технического углерода (сажи) и неорганических компонентов (оксид цинка и серы). Причем перенос водорода к продуктам пиролиза угля происходит за счет ароматических соединений, генерируемых входящими в состав шин эластомерами (например, природным или изопреновым каучуком, бутадиен-стирольным каучуком и др.) [33]. Вместе с тем роль технического углерода в процессе совместной переработки угля и отходов РТИ пока еще окончательно не прояснена. Если авторы работы [37] согласны с мнением Сугано и сотр. [33] в том, что сажа в составе резиносодержащих материалов играет положительную роль в данном процессе, способствуя увеличению степени конверсии угля и снижению выхода газообразных продуктов, то другие исследователи [28, 30, 34, 46] отмечают, что присутствие сажи не оказывает влияния на процесс ожижения угля. В то же время по мнению Матралья и сотр. [26, 27] в присутствии сажи интенсифицируются реакции гидрокрекинга с образованием низкомолекулярных продуктов, что в основном приводит к увеличению выхода газа. Также показано [47], что в присутствии протектора шины Michelin и

его компонентов (бутадиен-стирольный каучук, полибутадиеновый каучук, сажа, ароматическое масло, сера, оксид цинка) снижается температура процесса термического крекинга угля Blind Canyon. Об этом свидетельствуют повышенные значения концентрации свободных радикалов в продуктах совместной термообработки смесей данного угля с вышеперечисленными ингредиентами уже при температурах ниже 440°C, а также более высокие значения потерь массы для этих смесей (по сравнению с теоретически ожидаемыми) при их температурно-программированном нагреве [47]. Эти результаты подтверждают вышеприведенные факты, свидетельствующие об улучшении характеристик процесса ожижения угля при добавлении к нему шинных отходов.

Влияние каталитических добавок на показатели процесса совместного ожижения угля и отходов РТИ

Степень превращения угля в ходе его ожижения, как правило, резко возрастает при добавлении катализатора (сульфида железа), но этот каталитический эффект несколько ослабляется в присутствии отходов РТИ (отработанных шин), особенно при высоких соотношениях шина/уголь [29, 30]. Влияние катализатора отражается, в первую очередь, на увеличении выхода асфальтенов [30, 35], тогда как степень конверсии асфальтенов в масло и газообразные продукты практически не зависит от наличия или отсутствия катализатора [30].

Таблица 4. Сравнение показателей эффективности различных катализаторов^а при совместном ожижении^б угля (Blind Canyon, штат Юта, США) и отходов РТИ [46]
Table 4. Comparison of Various Catalyst^a Performances during Co-Liquefaction^b of Coal (Blind Canyon, Utah, USA) and Rubber Wastes [46]

Тип катали-затора	–	IIS	MoS ₂	MoS ₂	АНМ	АНМ	РУ
Содержание H ₂ S в H ₂ (%)	0	0	0	0,6	0	0,6	0
Степень конверсии (%)	44	84	48	57	57	75	49
Выход асфальтенов и пре-асфальтенов (%)	34	65	35	40	45	56	35
Суммарный выход масел + газа (%)	10	19	13	17	12	19	14

^а Обозначения: IIS = сульфид железа, нанесенный методом пропитки; АНМ = гептамолибдат аммония; РУ = пирит (FeS₂)

^б Условия реакции: T = 400°C; P_{H₂} = 6,895 МПа (в пересчете на холодный водород); t = 0,5 ч; массовое отношение шина/уголь (R_{TC}) = 1; содержание катализатора = 1,67% от массы угля

Кроме того, по данным авторов работы [35], при переработке угля (400°C, 30 мин) активность железосодержащего катализатора зависит от давления водорода. В частности, при высоком давлении водорода (10 МПа) катализатор не оказывает никакого влияния на показатели процесса ожижения угля вследствие высокой степени его конверсии, но при средних давлениях (7,5 и 5 МПа) железо оказывает положительное воздействие на этот процесс, в основном способствуя увеличению выхода асфальтенов. При совместной переработке угля и шин добавление железосодержащего катализатора в процесс приводит к образованию продуктов с более высокой полярностью, и активность катализатора также в основном отражается в повышенном образовании асфальтенов [35].

Лью и сотр. [46] исследовали влияние природы различных катализаторов на процесс совместного ожижения высоколетучего битуминозного угля и отходов автошин. Авторы пришли к выводу, что продукты разложения резиносодержащих отходов в присутствии импрегнированного железосульфидного катализатора обеспечивают примерно такие же величины степени конверсии и выхода масла + газа, как и добавка тетралина. Было показано (табл. 4), что нанесенный методом пропитки железосульфидный катализатор обладает более высокой активностью по сравнению с FeS₂, MoS₂ и нанесенным гептамолибдатом аммония при одинаковых условиях термообработки смешанного сырья, и при этом он не требует добавления или непрерывной подачи сульфидирующего агента. Более того, достаточно нанести путем пропитки 1,67 масс.% железосульфидного катализатора лишь на часть (12% от всей массы)

ожижаемого угля для достижения той же степени конверсии и выхода масла, что и при нанесении пропиткой 0,2 масс.% катализатора на всю массу исходного угля. Следовательно, в процессе совместной переработки угля и отходов РТИ можно добиться существенной экономии расходуемого катализатора [46].

Авторы работ [7, 48] установили, что использование при ожигении бурого угля пиролизного масла, полученного в результате термообработки шинных отходов, позволяет в ходе термоконверсии данного сырья в автоклаве при $T = 420-450^{\circ}\text{C}$ и $t = 60$ мин добиться достаточно высокого выхода жидких продуктов (62-71%). Причем этот показатель возрастает еще на 20% в случае предварительного нанесения на ожигаемый уголь 1 масс.% Mo .

Синергизм при совместном ожигении углей и отходов РТИ

При совместной переработке углей и отходов резиновых изделий в ряде случаев наблюдался определенный синергизм в степени превращения исходного сырья и выходах продуктов ожигения; он проявлялся в достижении их более высоких значений в случае совместной переработки по сравнению с алгебраической суммой этих показателей, получаемых в ходе конверсии угля и отходов РТИ по отдельности [26, 28, 30, 31, 33, 36].

Так, инкрементная степень конверсии, т. е. разница между степенью превращения смешанного сырья и суммой превращений отдельных компонентов, увеличивается с ростом отношения шина/уголь. Инкрементный выход растворимых в *n*-гексане веществ, определенный аналогичным образом, показывает такую же тенденцию, но имеет меньшее значение по величине [28]. При этом влияние добавок шинных отходов похоже на действие растворителя в процессах ожигения угля (тетралина), хотя тетралин более эффективен в данных превращениях. Различия между ними могут быть объяснены различной способностью тетралина и продуктов пиролиза шин стабилизировать радикалы, образующиеся при конверсии угля [28]. Однако в присутствии катализатора (сульфида железа) эти различия уменьшаются [46].

Синергизм в образовании продуктов ожигения в ходе совместной гидрообработки угля и шинных отходов наблюдается, как правило, при коротких временах реакции, и он исчезает при более длительной продолжительности процесса, вероятно, вследствие протекания реакций гидрокрекинга первоначально образовавшихся продуктов превращений [26]. Этот синергизм объясняется взаимодействием радикалов угля и шин, и он проявляется, в первую очередь, в более высоком выходе асфальтенов на начальных стадиях реакции [26, 30], который в ходе совместного ожигения при 400°C почти в два раза больше, чем при переработке одного угля [30].

Степень синергизма зависит от температуры, давления H_2 и соотношения шина/уголь [30]. Так, синергизм, вызванный добавками отработанных шин, увеличивается с повышением температуры и давления водорода, по крайней мере, до соотношения шина/уголь = 3 (рис. 5, б). Причем эксперименты с углем и компонентами шин указывают на то, что данный синергетический эффект возникает благодаря вкладу резиносодержащей части шин, а не вследствие присутствия в шинах технического углерода (сажи). Кроме того, данные по совместному ожигению угля и отходов РТИ в присутствии катализатора на основе сульфида железа также показывают, что вклад катализатора в процессы синергизма, похоже, весьма незначителен [30].

Наблюдаемая синергия при совместной переработке угля и отходов РТИ может быть связана с генерированием небольших свободных радикалов, появляющихся при разложении вулканизированной резины, которые способны стабилизировать угольные радикалы с образованием легких продуктов и тем самым предотвращать рекомбинацию угольных радикалов, приводящую к формированию кокса [9, 26, 27, 36]. Из всех возможных взаимодействий радикалов, участвующих в гидрообработке угля и резины, наиболее распространенными являются реакции алкилирования ароматических радикалов, образующихся из резины, всеми остальными радикалами, участвующими в данном процессе [27].

Синергетические эффекты могут проявляться и в ходе совместной гидрообработки твердого остатка процесса ожигения угля с отходами автошин. Это выражается в заметном росте выхода масла и снижении выхода асфальтенов, что, как и в случае обычного угля, обусловлено стабилизацией асфальтеновых радикалов твердого угольного остатка алифатическими радикалами шины, а также более интенсивным переносом водорода в присутствии отходов РТИ [31, 33].

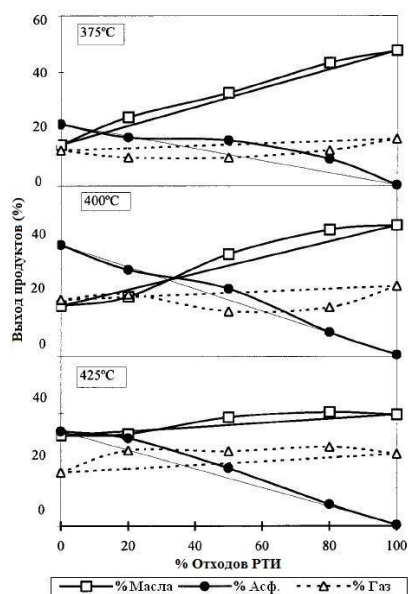


Рис. 7. Распределение продуктов ожигения в зависимости от соотношения уголь/отходы РТИ в экспериментах при $P_{H_2} = 10$ МПа, $t = 30$ мин и $T = 375, 400$ и 425°C [36]

Fig. 7. Distribution of liquefaction products depending on the coal/waste rubber ratio in experiments at $P_{H_2} = 10$ MPa, $t = 30$ min, and $T = 375, 400$, and 425°C [36]

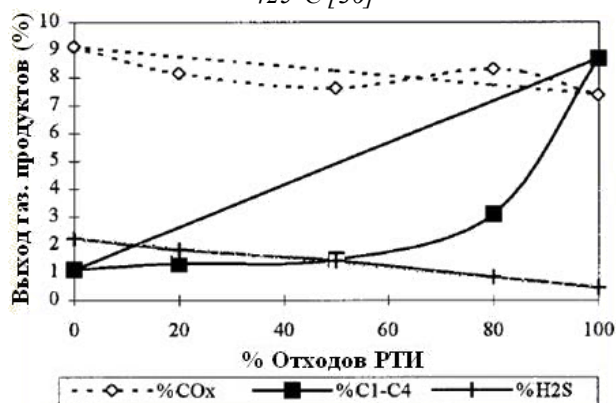


Рис. 8. Состав газообразных продуктов в зависимости от соотношения уголь/отходы РТИ в экспериментах при $P_{H_2} = 10$ МПа, $t = 30$ мин и $T = 375^\circ\text{C}$ [36]

Fig. 7. Gas composition depending on the coal/waste rubber ratio in experiments at $P_{H_2} = 10$ MPa, $t = 30$ min, and $T = 375^\circ\text{C}$ [36]

В работе испанских авторов [36] проведено сравнение экспериментальных и теоретических значений выходов продуктов совместного ожигения бурого угля из месторождения Утрильяс (Северная Испания) и шинных отходов при различных температурах ($375\text{--}425^\circ\text{C}$) и массовых соотношениях уголь/отходы РТИ. Результаты этих исследований представлены на рис. 7 и 8. Экспериментальные значения на рис. 7 показаны жирными линиями, а теоретические значения представлены в виде прямых линий без соответствующих значков, проведенных между значениями добавок отходов РТИ от 0 до 100%. Как видно из рис. 7, экспериментально полученные выходы масла в большинстве случаев выше рассчитанных теоретически, причем и выходы асфальтенов изменяются аналогичным образом. Однако в случае выходов газообразных продуктов при 375 и 400°C наблюдалось явное уменьшение данных показателей по сравнению с теоретическими значениями. Более детальный анализ изменений выходов газообразных компонентов при 375°C показывает (рис. 8), что экспериментально наблюдаемое отклонение выходов газа от его теоретических значений связано в первую очередь с уменьшением выходов углеводородов состава $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$ (поскольку экспериментальные значения выходов H_2S и CO_x практически не отличаются от теоретических).

Снижение выходов легких углеводородов при 375 и 400°C авторы [36] объясняют тем, что небольшие радикалы, образующиеся при гидрировании резины (и переходящие в газовую фазу при ожигении резины в отсутствие угля), в присутствии угля могут принимать участие в стабилизации

более крупных радикалов, образующихся при крекинге угля, тем самым увеличивая выход жидких продуктов (главным образом, выход масла).

С другой стороны, синергетическое влияние добавок отходов РТИ на выход газа при $T = 425^\circ\text{C}$ (см. рис. 7) может быть объяснено тем, что более высокая температура вызывает более высокую степень крекинга угля с генерированием значительного числа относительно мелких фрагментов, и при этом большее количество мелких радикалов должно стабилизироваться с образованием легких углеводородов.

Помимо увеличения выхода жидких продуктов и улучшения их качества, к преимуществам процессов совместного ожигения твердых топлив и отходов РТИ следует также отнести [49]: 1) более низкую стоимость такого способа переработки сырья (при наличии предприятия по

ожижению твердого топлива нет необходимости вкладывать средства в строительство специального производства по утилизации отходов РТИ); 2) получение в процессе совместного ожижения как топливного газа, так и жидких продуктов переработки, а также возможность изменения соотношения газ/жидкие продукты в широких пределах; 3) более низкую концентрацию серосодержащих соединений в отходящих газах (благодаря тому, что содержащиеся в твердом топливе карбонаты способны частично связывать H_2S и SO_x , которые образуются в ходе термического разложения исходного сырья); 4) более высокую технологичность процесса ожижения смесей твердого топлива и отходов РТИ по сравнению с термообработкой только резиносодержащих отходов.

Таким образом, исходя из анализа представленных выше литературных данных, можно сделать вывод, что осуществление процесса прямого ожижения углей совместно с отходами РТИ (и/или использование жидких продуктов пиролиза отходов РТИ в качестве гидроароматического растворителя в данном процессе) позволяет существенно повысить эффективность DCL-технологий, расширить их сырьевую базу, а также частично решить экологические проблемы, связанные с утилизацией отработанных шин и других резиносодержащих материалов.

Заключение

Существенными недостатками процессов прямого ожижения углей (DCL) являются относительно высокая стоимость растворителей (доноров водорода), большой расход и в ряде случаев дефицит газообразного водорода, а также значительные выбросы в атмосферу соединений углерода (в первую очередь, CO_2). Применение в данных процессах отходов резинотехнических изделий (РТИ) в качестве водородсодержащих материалов может полностью или частично исключить потребность в использовании в этих технологиях растворителей и/или газообразного водорода.

Высокое содержание водорода в отходах резинотехнических изделий способствует стабилизации свободных радикалов, образующихся в ходе термораспада углей, а также облегчает процесс растворения компонентов угля при совместном ожижении твердых топлив и отходов РТИ. Кроме того, в составе продуктов пиролиза шин, участвующих в совместной переработке угля и отходов РТИ, содержится меньше ароматических структур по сравнению с их более высокой концентрацией в составе радикалов, образующихся при термораспаде углей; это, в конечном счете, приводит к улучшению качества масел, получаемых в данном процессе. Степень превращения угля в ходе его ожижения, как правило, резко возрастает при добавлении катализатора, но этот каталитический эффект несколько ослабляется в присутствии отходов РТИ (отработанных шин), особенно при высоких соотношениях шина/уголь. Влияние катализатора отражается в первую очередь на увеличении выхода асфальтенов, тогда как степень конверсии асфальтенов в масло и газообразные продукты практически не зависит от присутствия или отсутствия катализатора в данном процессе.

Особенностью совместного ожижения является также и то, что в ряде случаев здесь наблюдается определенный синергизм в значениях его основных показателей, выражающийся в более высоком выходе жидких продуктов совместной переработки по сравнению с алгебраической суммой этих выходов, получаемых при конверсии угля и отходов РТИ по отдельности. Степень синергизма зависит от температуры процесса, давления H_2 и соотношения шина/уголь. Обычно синергизм приводит к увеличению выхода асфальтенов, который при $400^\circ C$ почти вдвое больше, чем при переработке одного угля в аналогичных условиях.

Осуществление процесса прямого ожижения углей совместно с отходами РТИ (и/или использование жидких продуктов пиролиза отходов РТИ в качестве гидроароматического растворителя в данном процессе) позволяет существенно повысить эффективность DCL-технологий, расширить их сырьевую базу, а также частично решить экологические проблемы, связанные с утилизацией отработанных шин и других резиносодержащих материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И. Я., Ушаков К. Ю., Богомолов А. Р., Трясунов Б. Г. Каталитическое ожижение углей – перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. 1. Основные методы ожижения углей // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2020. № 5 (141). С. 20-32. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32
2. Петров И. Я., Ушаков К. Ю., Богомолов А. Р., Трясунов Б. Г. Каталитическое ожижение углей –

перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 2. Структура углей и химизм процессов их прямого ожижения // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2020. № 5 (141). С. 33-46. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-33-46

3. Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., M. Tamura M. Coal Liquefaction // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 9. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2012. P. 311-389. DOI: 10.1002/14356007.a07_197

4. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., Spivey J.J. Clean Liquid Fuels from Direct Coal Liquefaction: Chemistry, Catalysis, Technological Status and Challenges // Energy & Environ. Sci. 2011. Vol. 4. №2. P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.

5. Lumpkin R.E. Recent Progress in the Direct Liquefaction of Coal // Science. – 1988. V. 239. №4842. P. 873-877. DOI: 10.1126/science.239.4842.873

6. Tchabda A. H., Pisupati S. V. A Review of Thermal Co-Conversion of Coal and Biomass/Waste // Energies. 2014. Vol. 7. №3. P. 1098-1148. DOI: 10.3390/en7031098

7. Pinto F., Hidalgo-Herrador J.M., Paradela F., Costa P., André R., Frączak J., Snape C., Anděl L., Kusy J. Coal and Waste Direct Liquefaction, Using Glycerol, Polyethylene Waste and Waste Tyres Pyrolysis Oil. Optimisation of Liquids Yield by Response Surface Methodology // J. Clean Prod. 2020. Vol. 255. Article 120192. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120192

8. Singh K., Zondlo J. Co-Processing Coal and Torrefied Biomass during Direct Liquefaction // J. Energy Inst. 2017. Vol. 90. №4. P. 497-504. DOI: 10.1016/j.joei.2016.06.001

9. Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Иванченко Н. М., Кузнецов Б. Н. Термические превращения смесей ископаемых углей и синтетических полимеров в жидкие углеводороды (обзор) // Журнал СФУ. Химия. 2014. Vol. 7. №3. С. 439-454.

10. Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas. A. Progress in Used Tyres Management in the European Union: A Review // Waste Manage. 2012. Vol. 22. №10. P. 1742-1751. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.05.010

11. Иванов К. С., Сурикова Т. Б. Утилизация изношенных автомобильных шин. – Режим доступа: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=302> [18.11.2021]

12. Machin E. B., Pedroso D. T., De Carvalho Jr. J. A. Energetic Valorization of Waste Tires // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. Vol. 68. P. 306-315. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.110

13. Czajczyńska D., Krzyżyńska R., Jouhara H., Spencer N. Use of Pyrolytic Gas from Waste Tire as a Fuel: A Review // Energy. 2017. Vol. 134. P. 1121-1131. DOI: 10.1016/j.energy.2017.05.042

14. Policella M., Wang Z., Burra K.G., Gupta A.K. Characteristics of Syngas from Pyrolysis and CO₂-Assisted Gasification of Waste Tires // Appl. Energy. 2019. Vol. 254. Article 113678. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113678

15. Martínez J. D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M. V., Mastral A. M. Waste Tyre Pyrolysis – A Review // Renew. Sust. Energ. Rev. 2013. Vol. 23. P. 179-213. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.038

16. Quek A., Balasubramanian R., Liquefaction of Waste Tires by Pyrolysis for Oil and Chemicals A Review // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. Vol. 101. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.016

17. Januszewicz K., Kazimierski P., Kosakowski W., Lewandowski W.M. Waste Tyres Pyrolysis for Obtaining Limonene // Materials. 2020. Vol. 13. №6. Article 1359. DOI: 10.3390/ma13061359

18. Saleh T. A., Gupta V. K., Processing Methods, Characteristics and Adsorption Behavior of Tire Derived Carbons: A Review // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. Vol. 211. P. 93-101. DOI: 10.1016/j.cis.2014.06.006

19. Doja S., Pillari L.K., Bichler L. Processing and Activation of Tire-Derived Char: A Review // Renew. Sust. Energ. Rev. 2022. Vol. 155. Article 111860. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111860

20. Labaki M., Jeguirim M. Thermochemical Conversion of Waste Tyres – A Review // Environ Sci. Pollut. Res. 2017. Vol. 24. P. 9962-9992. DOI 10.1007/s11356-016-7780-0

21. Oboirien B. O., North B. C. A Review of Waste Tyre Gasification // J. Environ. Chem. Eng. 2017. Vol. 5. P. 5169-5178. DOI: 10.1016/j.jece.2017.09.057

22. Макитра Р. Г., Мидяна Г. Г., Брык Д. В., Семенюк М. В. Процессы переработки углей в смеси с резиносодержащими отходами в жидкое топливо // ХТТ. 2013. №3. С. 43-46. DOI: 10.7868/S0023117713030031

23. Tomić J., Shobert H. H. Coal Conversion with Selected Model Compounds under Noncatalytic, Low Solvent:Coal Ratio Conditions // Energy & Fuels. 1996. Vol. 10. №3. P. 709-717. DOI: 10.1021/ef950137o

24. Hao P., Bai Z., Hou R., Xua J., Bai J., Guo Z., Kong L., Li W. Effect of Solvent and Atmosphere on Product Distribution, Hydrogen Consumption and Coal Structural Change during Preheating Stage in Direct Coal Liquefaction // Fuel. 2018. Vol. 211. P. 783-788. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.122

25. Khan A., Akhtar J., Shahzad Kh., Sheikh N., Munir Sh. Co-Pyrolysis and Hydrogenation of Waste Tires and Tar Coal Blends // Energy Sources. Part A. Recovery Util. Environ. Eff. 2017. Vol. 39. №15. P. 1664-1670. DOI: 10.1080/15567036.2017.1365103

26. Mastral A. M., Murillo R., Callén M. S., García T. Evidence of Coal and Tire Interactions in Coal-Tire Coprocessing for Short Residence Times // Fuel. Process. Technol. 2001. Vol. 69. №2. P. 127-140. DOI: 10.1016/S0378-3820(00)00135-1

27. Mastral A. M., Murillo R., Perez-Surio M. J., Callén M. Coal Hydroprocessing with Tires and Tire

- Components // Energy & Fuels. 1996. Vol. 10. №4. P. 941-947. DOI: 10.1021/ef950113h
28. Liu Z., Zondlo J. W., Dadyburjor D. B. Tire Liquefaction and Its Effect on Coal Liquefaction // Energy & Fuels. 1994. Vol. 8. №3. P. 607-612. DOI: 10.1021/ef00045a015
29. Sharma R.K., Tian D., Zondlo J. W., Dadyburjor D. B. Two-Stage Catalytic Coliquefaction of Coal and Waste Tire // Energy & Fuels. 1998. Vol. 12. №6. P. 1245-1255. DOI: 10.1021/ef980059f
30. Sharma R. K., Yang J., Zondlo J. W., Dadyburjor D. B. Effect of Process Conditions on Co-Liquefaction Kinetics of Waste Tire and Coal // Catal. Today. 1998. Vol. 40. P. №4. P. 307-320. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00060-1
31. Sugano M., Onda D., Mashimo K. Additive Effect of Waste Tire on the Hydrogenolysis Reaction of Coal Liquefaction Residue // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20. №6. P. 2713-2716. DOI: 10.1021/ef060193x
32. Harrison G., Gross A. B. Use of Tyre Pyrolysis Oil for Solvent Augmentation in Two-Stage Coal Liquefaction // Fuel. 1996. Vol. 75. №8. P. 1009-1013. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00028-2
33. Sugano M., Tamaru T., Hirano K., Mashimo K. Additive Effect of Tyre Constituents on the Hydrogenolyses of Coal Liquefaction Residue // Fuel. 2005. Vol. 84 №17. P. 2248-2255. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.05.016
34. Бондаренко Н. В., Малолетнев А. С., Головин Г. С., Роде В. В., Яшина Т. Н. Гидрогенизация угля в смеси с промышленными резиносодержащими отходами в жидкое топливо // ХТТ. 2001. №1. С. 50-62.
35. Mastral A. M., Murillo R., Palacios J. M., Mayoral M. C., Callén M. Iron-Catalyzed Coal-Tire Coprocessing. Influence on Conversion Products Distribution // Energy & Fuels. 1997. Vol. 11. №4. P. 813-818. DOI: 10.1021/ef960171i
36. Mastral A. M., Mayoral M. C., Murillo R., Callén M., García T., Tejero M. P., Torre N. Evaluation of Synergy in Tire Rubber-Coal Coprocessing // Ind. & Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37. №9. P. 3545-3550. DOI: 10.1021/ie980122o
37. Farcasu M., Smith C. M. Coprocessing of Coal and Waste Rubber // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints. 1992. Vol. 37(1). P. 472-479.
38. Mastral A. M., Murillo R., Callén M., Pérez-Surio M.J., Carmen Mayora M. Assessment of the Tire Role in Coal-Tire Hydrocoprocessing // Energy & Fuels. 1997. Vol. 11. №3. P. 676-680. DOI: 10.1021/ef9600927
39. Mastral A. M., Murillo M. C., Callén M., Garcia T. Application of Coal Conversion Technology to Tire Processing // Fuel Process. Technol. 1999. Vol. 60. №3. P. 232-242. DOI: 10.1016/S0378-3820(99)00048-X
40. Mastral A. M., Murillo M. C., Callén M., Garcia T. Optimisation of Scrap Automotive Tyres Recycling into Valuable Liquid Fuels // Resour. Conserv. Recycl. 2000. Vol. 29. N 4. P. 263-272. DOI: 10.1016/S0921-3449(00)00051-3
41. Acevedo B., Barriocanal C. Fuel-Oils from Co-Pyrolysis of Scrap Tyres with Coal and a Bituminous Waste. Influence of Oven Configuration // Fuel. 2014. Vol. 125. P. 155-163. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.099
42. Сорокина О. В., Федорова Н. И., Патраков Ю. Ф. Термическое растворение механоактивированных смесей бурого угля и резины // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2004. № 6-1. С. 127-130.
43. Патраков Ю. Ф., Федорова Н. И., Федяева О. Н. Конверсия механоактивированных смесей бурого угля и резины в тетралине // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. № 2-1. С. 157-161.
44. Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Кузнецов Б. Н. Получение связующих для дорожного строительства из смесей бурого угля, нефтяных остатков и полимерных отходов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 5. С. 655-662.
45. Горлова Е. Е., Нефедов Б. К., Горлов Е. Г., Ольгин А. А. Переработка резинотехнических отходов в смеси со сланцем (краткое сообщение) // ХТТ. № 2. С. 36-38.
46. Liu Z., Zondlo J. W., Dadyburjor D. B. Coal/Tire Coliquefaction Using an Iron Sulfide Catalyst Impregnated in Situ in the Coal // Energy & Fuels. 1995. Vol. 9. N 4. P. 673-679. DOI: 10.1021/ef00052a015
47. Ibrahim M. M., Seehra M. S. Free Radical Monitoring of the Coprocessing of Coal with Chemical Components of Waste Tires // Fuel Process. Technol. 1995. Vol. 45. N 3. P. 213-219. DOI: 10.1016/0378-3820(95)00043-7
48. Frątczak J., Hidalgo Herrador J. M., Lederer J., Stevens L., Uguna C., Snape C., Gómez de la Fuente J. L., Anděl L., Svoboda P., Pinto F. Direct Primary Brown Coal Liquefaction via Non-Catalytic and Catalytic Co-Processing with Model, Waste and Petroleum-Derived Hydrogen Donors // Fuel. 2018. Vol. 234. P. 364-370. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.06.131
49. Gersten J., Fainberg V., Garbar A., Hetsroni G., Shindler Y. Utilization of Waste Polymers through One-Stage Low-Temperature Pyrolysis with Oil Shale // Fuel. 1999. Vol. 78. N 8. P. 987-990. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00002-2

© 2022 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Петров Иван Яковлевич, кандидат хим. наук, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (650000, Россия, г. Кемерово, Советский проспект, 18), ipetrov@kemcity.ru

Ушаков Константин Юрьевич, ст. преподаватель, e-mail: as1sa2@mail.ru

Осипов Алексей Васильевич, магистрант кафедры теплоэнергетики, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), osipov.alexei1999@gmail.com

Богомоллов Александр Романович, доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой теплоэнергетики, ведущий научный сотрудник, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН (630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1), barom@kuzstu.ru

Трясунов Борис Григорьевич, доктор хим. наук, профессор кафедры углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (650000, Россия, г. Кемерово, Советский проспект, 18), Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28), btryasunov@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Петров Иван Яковлевич – постановка задачи, сбор и анализ литературы по эффектам синергизма в ходе совместного ожижения углей и отходов резинотехнических изделий (РТИ), составление плана статьи и написание ее текста;

Ушаков Константин Юрьевич – сбор и анализ литературы по влиянию технологических параметров (температуры, давления, массового отношения резина/уголь) на совместное ожижение углей и отходов РТИ;

Осипов Алексей Васильевич – сбор и анализ литературы по влиянию растворителя и компонентов резины на совместное ожижение углей и отходов РТИ;

Богомоллов Александр Романович – обсуждение плана статьи и заключения, написание текста статьи;

Трясунов Борис Григорьевич – сбор и анализ литературы по влиянию каталитических добавок на совместное ожижение углей и отходов РТИ.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article**CO-LIQUEFACTION OF COAL AND WASTE OF RUBBER PRODUCTS**

**Ivan Y. Petrov¹, Konstantin Y. Ushakov²,
Alexei V. Osipov², Alexander R. Bogomolov^{2,3},
Boris G. Tryasunov^{1,2},**

¹Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

³Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS

*for correspondence: barom@kuzstu.ru

**Article info**

Submitted:

29 June 2022

Approved after reviewing:

01 October 2022

Accepted for publication:

11 October 2022

Abstract.

The review discusses some advantages and features of coal and waste rubber products (WRP) co-liquefaction processes. It is noted that in the course of joint conversion of coal and WRP (presented mostly by waste tyres), a noticeable improvement in the liquefaction process performance is observed (an increase in the yield and quality of oils obtained, as well as a decrease in the gas yields). At the same time, in a number of cases, a certain synergism is fixed in the yields of liquefaction products, which is expressed in a higher yield of liquid products formed during joint processing compared to an algebraic sum of these yields obtained from the WRP and coal, which were converted separately under the same conditions. Usually the synergism occurs at the initial stages of the co-

Keywords: coals, waste rubber products, co-liquefaction, conversion, oil and gas yields, asphaltenes, synergism

liquefaction process, resulting in an increase in an asphaltene yield, which at 400°C is almost twice as much as when processing coal alone under the same conditions. Higher hydrogen content in the waste rubber products facilitates the stabilization of free radicals generated during the thermal decomposition of coals, while pyrolysis oil formed during the WRP thermal decomposition consists mainly of hydroaromatic and aromatic hydrocarbons, which are excellent coal liquefaction solvents.

For citation: Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Osipov A.V., Bogomolov A.R., Tryasunov B.G. Co-liquefaction of coal and waste of rubber products. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2022; 5(153):4-21. (In Russ., abstract in Eng.). doi: 10.26730/1999-4125-2022-5-4-21

REFERENCES

1. Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Bogomolov A.R., Tryasunov B.G. Catalytic Liquefaction of Coals – A Promising Way to Produce Motor Fuels and Valuable Chemical Compounds. Part 1. Principal Methods of Coal Liquefaction. *Bull. Kuzb. State Techn. Univ.* 2020; 5(141):20-32. (rus). DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32
2. Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Bogomolov A.R., Tryasunov B.G. Catalytic Liquefaction of Coals – A Promising Way to Produce Motor Fuels and Valuable Chemical Compounds. Part 2. Coal Structures and Chemistry of Their Direct Liquefaction Processes. *Bull. Kuzb. State Techn. Univ.* 2020; 5(141):33-46. (rus) DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-33-46
3. Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., M. Tamura M. Coal Liquefaction // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim (Germany): Wiley-VCH. 2012; 9: 311-389. DOI: 10.1002/14356007.a07_197
4. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., Spivey J.J. Clean Liquid Fuels from Direct Coal Liquefaction: Chemistry, Catalysis, Technological Status and Challenges *Energy & Environ. Sci.* 2011; 4(2):311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C
5. Lumpkin R.E. Recent Progress in the Direct Liquefaction of Coal. *Science.* 1988; 239(4842):873-877. DOI: 10.1126/science.239.4842.873
6. Tchaptad A.H., Pisupati S.V. A Review of Thermal Co-Conversion of Coal and Biomass/Waste. *Energies.* 2014; 7(3):1098-1148. DOI: 10.3390/en7031098
7. Pinto F., Hidalgo-Herrador J.M., Paradelo F., Costa P., André R., Fratzek J., Snape C., Anděl L., Kusy J. Coal and Waste Direct Liquefaction, Using Glycerol, Polyethylene Waste and Waste Tyres Pyrolysis Oil. Optimisation of Liquids Yield by Response Surface Methodology. *J. Clean Prod.* 2020; 255. 120192. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120192
8. Singh K., Zondlo J. Co-Processing Coal and Torrefied Biomass during Direct Liquefaction. *J. Energy Inst.* 2017; 90(4):497-504. DOI: 10.1016/j.joei.2016.06.001
9. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. Thermal Conversions of Fossil Coals and Synthetic Polymers Mixtures to Liquid Hydrocarbons (Review) *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2014; 7(3):439-454. (rus)
10. Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas. A. Progress in Used Tyres Management in the European Union: A Review. *Waste Manage.* 2012; 22(10):1742-1751. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.05.010
11. Ivanov K.S., Surikova T.B., Utulizatsiya iznoshennykh avtomobil'nykh shin [Utilization of waste car tyres] Access mode: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=302> [18.11.2021] (rus)
12. Machin E.B., Pedroso D.T., De Carvalho Jr. J.A. Energetic Valorization of Waste Tires. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017; 68:306-315. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.110>
13. Czajczyńska D., Krzyżyńska R., Jouhara H., Spencer N. Use of Pyrolytic Gas from Waste Tire as a Fuel: A Review. *Energy.* 2017; 134:1121-1131. DOI: 10.1016/j.energy.2017.05.042
14. Policella M., Wang Z., Burra K.G., Gupta A.K. Characteristics of Syngas from Pyrolysis and CO₂-Assisted Gasification of Waste Tires. *Appl. Energy.* 2019; 254. 113678. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113678
15. Martínez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral A.M. Waste Tyre Pyrolysis – A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2013; 23:179-213. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.038
16. Quek A., Balasubramanian R.. Liquefaction of Waste Tires by Pyrolysis for Oil and Chemicals – A Review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013; 101:1-16. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.016
17. Januszewicz K., Kazimierski P., Kosakowski W., Lewandowski W.M. Waste Tyres Pyrolysis for Obtaining Limonene. *Materials.* 2020; 13(6). 1359. DOI: 10.3390/ma13061359
18. Saleh T.A., Gupta V.K.. Processing Methods, Characteristics and Adsorption Behavior of Tire Derived Carbons: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014; 211: P. 93-101. DOI: 10.1016/j.cis.2014.06.006
19. Doja S., Pillari L.K., Bichler L. Processing and Activation of Tire-Derived Char: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2022; 155. 111860. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111860
20. Labaki M., Jeguirim M. Thermochemical Conversion of Waste Tyres – A Review. *Environ Sci. Pollut. Res.* 2017; 24: 9962-9992. DOI 10.1007/s11356-016-7780-0

21. Oboirien B.O., North B.C. A Review of Waste Tyre Gasification. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017; 5:5169-5178. DOI: 10.1016/j.jece.2017.09.057
22. Makitra R.G., Midyana G.G., Bryk D.V., Semenyuk M.V. Processes for the Conversion of Coals in a Mixture with Rubber-Containing Wastes into Liquid Fuel. *Solid Fuel Chem.* 2013; 47(3):177-179. (Engl. Transl.) DOI: 10.3103/S0361521913030038
23. Tomić J., Shobert H.H. Coal Conversion with Selected Model Compounds under Noncatalytic, Low Solvent: Coal Ratio Conditions. *Energy & Fuels.* 1996; 10(3):709-717. DOI: 10.1021/ef950137o
24. Hao P., Bai Z., Hou R., Xua J., Bai J., Guo Z., Kong L., Li W. Effect of Solvent and Atmosphere on Product Distribution, Hydrogen Consumption and Coal Structural Change during Preheating Stage in Direct Coal Liquefaction. *Fuel.* 2018; 211:783-788. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.122
25. Khan A., Akhtar J., Shahzad Kh., Sheikh N., Munir Sh. Co-Pyrolysis and Hyrdrogenation of Waste Tires and Thar Coal Blends. *Energy Sources. Part A. Recovery Util. Environ. Eff.* 2017; 39(15):1664-1670. DOI: 10.1080/15567036.2017.1365103
26. Mastral A.M., Murillo R., Callén M.S., García T. Evidence of Coal and Tire Interactions in Coal-Tire Coprocessing for Short Residence Times. *Fuel. Process. Technol.* 2001; 69(2):127-140. DOI: 10.1016/S0378-3820(00)00135-1
27. Mastral A.M., Murillo R., Perez-Surio M.J., Callén M. Coal Hydrocoprocessing with Tires and Tire Components. *Energy & Fuels.* 1996; 10(4):941-947. DOI: 10.1021/ef950113h
28. Liu Z., Zondlo J.W., Dadyburjor D.B. Tire Liquefaction and Its Effect on Coal Liquefaction. *Energy & Fuels.* 1994; 8(3):607-612. DOI: 10.1021/ef00045a015
29. Sharma R.K., Tian D., Zondlo J.W., Dadyburjor D.B. Two-Stage Catalytic Coliquefaction of Coal and Waste Tire. *Energy & Fuels.* 1998; 12(6):1245-1255. DOI: 10.1021/ef980059f
30. Sharma R.K., Yang J., Zondlo J.W., Dadyburjor D.B. Effect of Process Conditions on Co-Liquefaction Kinetics of Waste Tire and Coal. *Catal. Today.* 1998; 40(4):307-320. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00060-1
31. Sugano M., Onda D., Mashimo K. Additive Effect of Waste Tire on the Hydrogenolysis Reaction of Coal Liquefaction Residue. *Energy & Fuels.* 2006; 20(6):2713-2716. DOI: 10.1021/ef060193x
32. Harrison G., Gross A.B. Use of Tyre Pyrolysis Oil for Solvent Augmentation in Two-Stage Coal Liquefaction. *Fuel.* 1996; 75(8):1009-1013. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00028-2
33. Sugano M., Tamaru T., Hirano K., Mashimo K. Additive Effect of Tyre Constituents on the Hydrogenolyses of Coal Liquefaction Residue. *Fuel.* 2005; 84(17):2248-2255. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.05.016
34. Bondarenko N.V., Maloletnev A.S., Golovin G.S., Rodeh V.V., Yashina T.N. Hydrogenation of Coal Blend with Industrial Rubber Wastes to Produce Liquid Fuels. *Solid Fuel Chemistry.* 2001; 35(1):47-58 (Engl. Transl.).
35. Mastral A.M., Murillo R., Palacios J.M., Mayoral M.C., Callén M. Iron-Catalyzed Coal-Tire Coprocessing. Influence on Conversion Products Distribution. *Energy & Fuels.* 1997; 11(4):813-818. DOI: 10.1021/ef960171i
36. Mastral A.M., Mayoral M.C., Murillo R., Callén M., García T., Tejero M.P., Torre N. Evaluation of Synergy in Tire Rubber-Coal Coprocessing. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1998; 37(9):3545-3550. DOI: 10.1021/ie980122o
37. Farcasiu M., Smith C.M. Coprocessing of Coal and Waste Rubber. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints.* 1992; 37 (1):472-479.
38. Mastral A.M., Murillo R., Callén M., Pérez-Surio M.J., Carmen Mayora M. Assessment of the Tire Role in Coal-Tire Hydrocoprocessing. *Energy & Fuels.* 1997; 11(3):676-680. DOI: 10.1021/ef9600927
39. Mastral A.M., Murillo M.C., Callén M., Garcia T. Application of Coal Conversion Technology to Tire Processing. *Fuel Process. Technol.* 1999; 60(3):232-242. DOI: 10.1016/S0378-3820(99)00048-X
40. Mastral A. M., Murillo M. C., Callén M., Garcia T. Optimisation of Scrap Automotive Tyres Recycling into Valuable Liquid Fuels. *Resour. Conserv. Recycl.* 2000; 29(4):263-272. DOI: 10.1016/S0921-3449(00)00051-3
41. Acevedo B., Barriocanal C. Fuel-Oils from Co-Pyrolysis of Scrap Tyres with Coal and a Bituminous Waste. Influence of Oven Configuration. *Fuel.* 2014; 125:155-163. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.099
42. Sorokina O.V., Fedorova N.I., Patrakov Y.F. Termicheskoe rastvoreníe mekhanoaktivirovannykh smesey burogo uglya i reziny [Thermal Dissolution of Mechanically Activated Mixtures of Brown Coal and Rubber]. *Bull. Kuzb. State Techn. Univ.* 2004; 6-1:127-130. (rus)
43. Patrakov Y.F., Fedorova N.I., Fedyaeva O.N. Konversiya mekhanoaktivirovannykh smesey burogo uglya i reziny v teraline [Conversion of Mechanically Activated Mixtures of Brown Coal and Rubber in Tetralin]. *Chemistry for Sustainable Development.* 2007; 15(2-1):157-161. (rus)
44. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Kuznetsov B.N. Obtaining Binders for Road Building from Mixtures of Brown Coal, Oil Residues and Polymeric Wastes. *Chem. Sustain. Dev.* 2005; 13(5):655-662. (rus)
45. Gorlova E.E., Nefedov B.K., Gorlov E.G., Ol'gin A.A. Reprocessing of Industrial Rubber Waste in a Mixture with Shale (Short Communication). *Solid Fuel Chem.* 2008; 42(2):93-94 (Engl. Transl.). DOI: 10.3103/S036152190802007
46. Liu Z., Zondlo J.W., Dadyburjor D.B. Coal/Tire Coliquefaction Using an Iron Sulfide Catalyst Impregnated in Situ in the Coal. *Energy & Fuels.* 1995; 9(4):673-679. DOI: 10.1021/ef00052a015

47. Ibrahim M.M., Seehra M.S. Free Radical Monitoring of the Coprocessing of Coal with Chemical Components of Waste Tires. *Fuel Process. Technol.* 1995; 45(3):213-219. DOI: 10.1016/0378-3820(95)00043-7

48. Frątczak J., Hidalgo Herrador J.M., Lederer J., Stevens L., Uguna C., Snape C., Gómez de la Fuente J.L., Anděl L., Svoboda P., Pinto F. Direct Primary Brown Coal Liquefaction via Non-Catalytic and Catalytic Co-Processing with Model, Waste and Petroleum-Derived Hydrogen Donors. *Fuel*. 2018; 234:364-370. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.06.131

49. Gersten J., Fainberg V., Garbar A., Hetsroni G., Shindler Y. Utilization of Waste Polymers through One-Stage Low-Temperature Pyrolysis with Oil Shale. *Fuel*. 1999; 78(8):987-990. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00002-2

© 2022 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Petrov Ivan Y., C. Sc. in Chemistry, Research Scientist, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, (18 Soviety Ave., Kemerovo 650000, Russian Federation), ipetrov@kemcity.ru

Ushakov Konstantin Y.², Senior Lecturer, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 Vessennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation), as1sa2@mail.ru

Osipov Alexei V.², graduate student, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 Vessennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation), osipov.alexei1999@gmail.com

Bogomolov Alexander R.^{2,3}, Dr. Sc. in Engineering, Professor, Head of the Department of Heat Power Engineering, Leading Research Scientist, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 Vessennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation), Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, (1 Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation), barom@kuzstu.ru

Tryasunov Boris G.^{1,2}, Dr. Sc. in Chemistry, Professor of the Department of Coal Chemistry, Plastics and Environmental Engineering, Leading Research Scientist, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, (18 Soviety Ave., Kemerovo 650000, Russian Federation), T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, (28 Vessennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation), btryasunov@mail.ru

Contribution of the authors:

Petrov Ivan Yakovlevich – formulation of the problem, collection and analysis of literature on the effects of synergy during the joint liquefaction of coals and waste rubber products (RTI), drawing up the outline of the article and writing its text;

Ushakov Konstantin Yuryevich – collection and analysis of literature on the influence of technological parameters (temperature, pressure, mass ratio rubber /coal) on the joint liquefaction of coals and waste RTI;

Osipov Alexey Vasilyevich – collection and analysis of literature on the effect of solvent and rubber components on the joint liquefaction of coals and RTI waste;

Bogomolov Alexander Romanovich – discussion of the plan of the article and the conclusion, writing the text of the article;

Boris G. Shyasunov – collection and analysis of literature on the effect of catalytic additives on the joint liquefaction of coals and RTI waste.

All authors have read and approved the final manuscript.

