

УДК 66.092–977

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ НАГРЕВЕ РАСПЛАВОМ МЕТАЛЛА

© 2018 г. В. В. Ульянов<sup>1,\*</sup>, М. М. Кошелев<sup>1</sup>, С. Е. Харчук<sup>1</sup>,  
В. А. Гулевский<sup>1</sup>, А. В. Тимочкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО “ГНЦ РФ – ФЭИ”, Обнинск Калужской обл., Россия

<sup>2</sup>ООО “НКСМиИ”, Нелидово Тверской обл., Россия

\*E-mail: vulyanov@ippe.ru

Поступила в редакцию 20.05.2017 г.

Изучены кинетические закономерности пиролиза твердых органических полимеров при их нагреве газом и расплавом металла. Определены конструктивные особенности малогабаритной установки пиролиза органических полимеров. Проведено экспериментальное обоснование процесса пиролиза на созданной установке. Выявлены особенности протекания процессов “традиционного” пиролиза в газовом теплоносителе и в процессе пиролиза органических полимеров в расплаве свинца. Показано, что полученная пиролизная жидкость может быть использована как сырье для производства дорогостоящего органического растворителя лимонена или как синтетическая нефть, близкая по свойствам к отечественной нефти.

**Ключевые слова:** отработавшие автомобильные шины, органические полимеры, пиролиз, свинец, жидкометаллический теплоноситель, пиролизная жидкость, сажа.

DOI: 10.7868/S0028242118010100

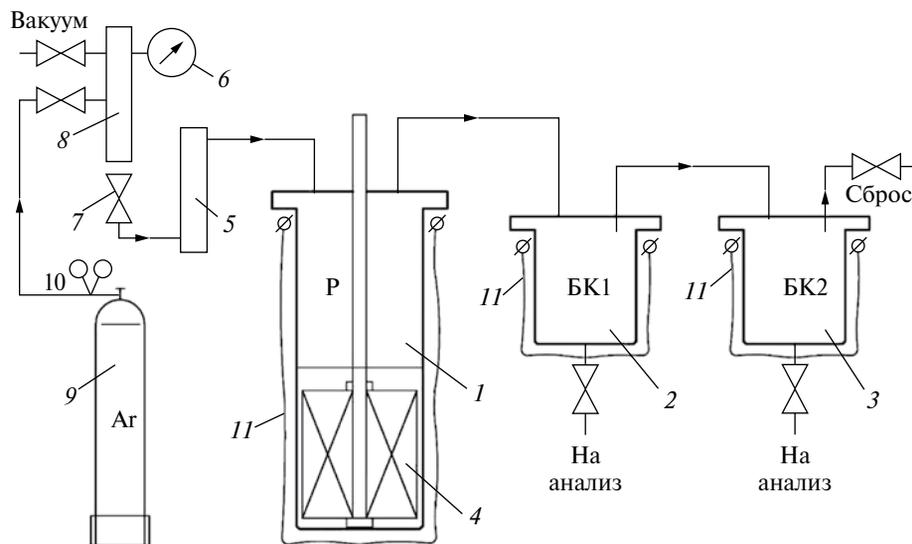
Жизнь современного человека невозможна без образования и накопления техногенных отходов различной формы и состава. Существенная их часть представляет собой органические синтетические полимеры, которые в естественной среде могут разлагаться столетиями. При этом процесс разложения сопровождается выбросом в окружающую среду вредных элементов и соединений. Одним из ярчайших примеров такого полимера, проблема утилизации которого стоит наиболее остро на сегодняшний день, являются отработавшие автомобильные шины [1]. Общемировые запасы отработавших автомобильных шин оцениваются в 60–80 млн т при ежегодном приросте до 10 млн т.

Химический состав автомобильных шин крайне разнообразен: в состав покрышек входит большое количество различных субстанций (сталь, синтетические масла и клеи, серные соединения, полистирол, графит, нейлон и др.). Столь разнообразный химический состав накладывает ряд ограничений на процессы утилизации шин после их использования по непосредственному назначению, поэтому на практике широко применяются только три способа: механическое измельчение, сжигание и пиролиз.

Механическое измельчение с последующим включением продуктов измельчения в состав новых материалов (асфальт, резиновые покрытия дворовых и спортивных сооружений и др.) имеет ограниченный рынок и не позволяет переработать более 10% отработавших шин.

Сжигание отработавших шин в котловых аппаратах для генерации тепловой энергии неэкологично и неэкономично, а в ряде стран законодательно запрещено.

Процесс пиролиза любых органических полимеров представляет собой их химическое разложение при нагреве в бескислородной среде. При таком разложении возможно образование твердых, жидких и газообразных продуктов, включающих в свой состав целый спектр полезных товарных продуктов [2]. При этом важно, чтобы длительность пиролиза была относительно невелика (менее 1 ч), т.к. ее увеличение приводит к уменьшению доли товарных продуктов в общей массе получившихся, а также ухудшает экономические показатели из-за необходимости подводить тепло. По этой причине “классический” пиролиз органических полимеров в инертном газе широко не применяется, в то время как ведется активный поиск новых теплоносителей с повышенными



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки для изучения пиролиза органических полимеров в расплаве свинца и в инертном газе: 1 – бак реактора, 2 – бак-конденсатор № 1, 3 – бак-конденсатор № 2, 4 – кассета с перерабатываемым сырьем, 5 – измеритель расхода газа, 6 – мановакуумметр, 7 – вентиль газовый, 8 – коллектор газовый, 9 – баллон с газом, 10 – редуктор газовый, 11 – электрообогрев.

коэффициентами теплоотдачи [3, 4]. В настоящее время достаточно подробно исследована переработка жидких и газообразных углеводородов (УВ) при их нагреве металлическими расплавами [5–9]. Убедительно доказаны преимущества и возможность практической реализации исследованной переработки. Показано, что одним из возможных (и по-видимому наиболее предпочтительным) для применения при проведении переработки УВ является свинецсодержащий металлический расплав [10, 11], применение которого освоено в ядерной энергетике для охлаждения реакторов на быстрых нейтронах. Удачное сочетание его физических, химических и термодинамических свойств позволяет проводить пиролиз жидких, газообразных, а также и твердых органических полимеров путем их непосредственного смешения с жидким металлом.

В АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» обосновывается принципиальная возможность реализации последнего процесса, а в настоящее время при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57916X0136) проводятся исследования на лабораторных установках.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Лабораторная установка.** Экспериментальное обоснование процесса пиролиза органических полимеров на примере отработавших автомобильных шин проводится масштабированием установок: в малогабаритных установках (объемы реакционных камер < 1 дм<sup>3</sup>) изучаются кинетические

закономерности; в средних установках (объемы реакционных камер от 1 до 100 дм<sup>3</sup>) планируется отработка ключевых конструктивных и технических решений; в полноразмерной установке (объемы реакционных камер > 100 дм<sup>3</sup>) будет проводиться демонстрация возможностей жидкоталлического пиролиза на реальных образцах органических полимеров (шины легковых и грузовых автомобилей).

Вышеуказанные особенности фактически выдвинули требования к составу и конструктивным особенностям малогабаритной установки, схема которой приведена на рис. 1.

В обогреваемом реакторе (1), заполненном теплоносителем, происходит пиролиз исследуемых органических полимеров; в бак-конденсатор (сокращенно БК) № 1 (2) и бак-конденсатор № 2 (3) собираются продукты пиролиза; система электрического обогрева (11) управляема. Газовые линии системы оснащенные возможностью продувки аргоном (9), газовым хроматографом «Кристалл-5000» для изучения состава жидких продуктов пиролиза.

Объем реактора составляет ~100 см<sup>3</sup>, позволяя осуществлять разовую загрузку до 80 г предварительно измельченных органических полимеров. Измельчение проводили механическим способом до кубиков с размером стороны ~5 мм. Реактор может быть заполнен свинцом или газом (в экспериментах использовался инертный газ – аргон), в зависимости от теплоносителя, в котором протекает процесс. Объем свинцового теплоносителя в реакторе составлял ~50 см<sup>3</sup>. Суммарный выход

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по пиролизу отработавших шин в аргоне

Температура в реакторе, °С	Время пиролиза, ч	Температура БК № 1, °С	Температура БК № 2, °С	Объем пиролизной жидкости в БК № 1, см <sup>3</sup>	Объем пиролизной жидкости в БК № 2, см <sup>3</sup>
370	3.9	187	133	9.5	4.5
400	3.7	193	131	18.0	3.9
420	3.5	199	132	24.0	4.8
450	2.3	186	137	24.0	5.0

**Таблица 2.** Результаты экспериментов по пиролизу отработавших шин в расплаве свинца

Температура в реакторе, °С	Время пиролиза, ч	Температура БК № 1, °С	Температура БК № 2, °С	Объем пиролизной жидкости в БК № 1, см <sup>3</sup>	Объем пиролизной жидкости в БК № 2, см <sup>3</sup>
340	1.5	177	135	16.0	2.0
370	1.1	180	136	24.0	4.9
400	0.7	178	138	13.0	3.7
420	0.5	179	136	24.0	4.1
450	0.5	178	135	34.0	5.8

уловленного конденсата с разовой загрузки составлял от 15 до 40 см<sup>3</sup>. Очевидно, что часть продуктов пиролиза с температурой конденсации ниже рабочей температуры бака-конденсатора № 2, в виде газов сбрасывалась в коллектор сброса.

Обогрев реактора и баков-конденсаторов осуществлялся электричеством. Бак-конденсатор № 1 имеет объем ~100 см<sup>3</sup>, а его нагреватели позволяют поддерживать температуру от 150 до 200 °С. Бак-конденсатор № 2 имеет объем ~40 см<sup>3</sup>, а его нагреватели позволяют поддерживать температуру от 50 до 150 °С.

Анализ пиролизной жидкости проводили на хроматографе “Кристалл-5000” с использованием колонки с сорбентом SE-30 на Хроматоне N длиной 3 м, с внутренним диаметром 3 мм. Газ-носитель гелий, расход 80 мл/мин. Температура колонки 70 °С, испарителя 300 °С, детектора 220 °С. Использовался детектор по теплопроводности. Пробу вводили в испаритель с помощью микрошприца. В дополнение к хроматографу для анализа пиролизной жидкости использовался масс-спектрометр низкого разрешения SATURN 4DMS/MS.

**Методика экспериментов.** Эксперименты проводили в 2 этапа. На первом этапе выявлялись особенности протекания процессов “традиционного” пиролиза отработавших шин в газовом теплоносителе. На втором этапе выявлялись особенности протекания процессов пиролиза органических полимеров на примере отработавших шин в расплаве

свинца. Отработавшие шины были выбраны в качестве органического полимера как наиболее яркий его пример, однако в принципе лабораторная установка позволяет исследовать пиролиз любых органических полимеров: лигнин, полипропилен, каучук и др.

Методика экспериментов на первом этапе была следующей: 1) предварительно измельченные шины загружали в реактор в специальной загрузочной корзине; 2) реактор герметизировали; 3) продували реактор и баки-конденсаторы аргонном; 4) разогревали баки-конденсаторы до рабочих температур; 5) разогревали реактор до рабочей температуры; 6) по наличию пиролизных газов на выходе из установки контролировали начало и окончания процесса пиролиза; 7) по окончании процесса продували реактор и баки-конденсаторы аргонном; 8) охлаждали реактор и баки-конденсаторы; 9) анализировали состав пиролизных жидкостей в баках-конденсаторах на наличие товарных органических растворителей. Полученные на первом этапе результаты сведены в табл. 1.

Методика экспериментов на втором этапе отличалась тем, что загрузочная корзина с измельченными шинами загружалась в верхнюю необогреваемую часть реактора. После разогрева расплава свинца в реакторе до рабочей температуры корзину с полимерами погружали под уровень свинца, где и проходил пиролиз. По окончании процесса корзину поднимали в верхнюю необогреваемую

часть реактора, после чего продували реактор и баки-конденсаторы инертным газом. В остальном методика экспериментов на втором этапе не отличалась первого этапа. Результаты второго этапа экспериментов приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Заслуживает внимания тот факт, что время пиролиза в расплаве свинца по сравнению с временем пиролиза в аргоне сокращено в 3.5–7 раз при разных температурах. Это объясняется тем, что у жидких металлов весьма высока теплопроводность [12] и, как следствие, более широкий по сравнению с газами тепловой пограничный слой, в котором происходит основная часть теплообмена. Качественно изменение температуры вблизи теплообменной поверхности (в нашем случае теплообмен сначала протекает на стенке реактора от электронагревателей к теплоносителю, а затем на поверхности органического полимера от теплоносителя к самому нагреваемому полимеру) показано на рис. 2. Безразмерное число Прандтля ( $Pr$ ) на рис. 2 — есть отношение кинематической вязкости и температуропроводности, т.е. чем оно меньше, тем выше теплопроводность,  $T_{ж}$  — температура нагреваемой через стенку среды. Для газа число Прандтля  $\sim 1$ , а для жидких металлов это значение лежит в интервале от 0.004 до 0.04.

Жидкая фракция, сконденсированная в баке-конденсаторе № 1, имеет характерный светло-кофейный цвет. Она условно идентифицирована как мазут и дополнительному анализу в настоящем исследовании не подвергалась.

Отдельно следует пояснить температуры баков-конденсаторов № 1 и № 2, превышавшие во всех описанных экспериментах 130 °С. Основные

результаты зарубежных исследований по пиролизу, проведенных в [3, 4], получены при температурах от 450 до 470 °С. Поэтому при проведении пробных экспериментов на лабораторной установке, направленных на получение сравнительных данных с зарубежными экспериментами, была выбрана температура реактора  $\sim 450$  °С, а оба бака-конденсатора не обогревались и не имели теплоизоляции, поэтому в баке-конденсаторе № 2 пиролизная жидкость практически не собиралась. В баке-конденсаторе № 1 собиралась почти вся образующаяся пиролизная жидкость, состав которой детально анализировали (табл. 3). Было выявлено, что при протекании пиролиза независимо от используемого теплоносителя на 100% исходного сырья образуется порядка 40% сажи, порядка 15% металлокорда, порядка 35% пиролизной жидкости и порядка 10% пиролизного газа, что удовлетворительно согласуется с литературными данными [3]. Внешний вид образованной сажи с металлокордом приведен на рис. 3, а состав полученного при проведении пиролиза в жидком свинце пиролизного газа — в табл. 4. Принимая во внимание результаты экспериментов [3, 4], наиболее интересным для дальнейшего изучения компонентом пиролизной жидкости был выбран 1-метил-4-изопропенилциклогексен-1 (также известный как лимонен). В экспериментах [4] его содержание в пиролизной жидкости достигало 9–10%, в [3] приводят содержание лимонена от 8 до 16% в пиролизной жидкости, подвергнутой дополнительной дистилляции. Работы [13, 14] также посвящены получению лимонена при пиролизе отработанных автомобильных шин. В [13] отмечают, что максимальное содержание лимонена достигается при пиролизе в вакууме и при минимальной температуре и длительности процесса.

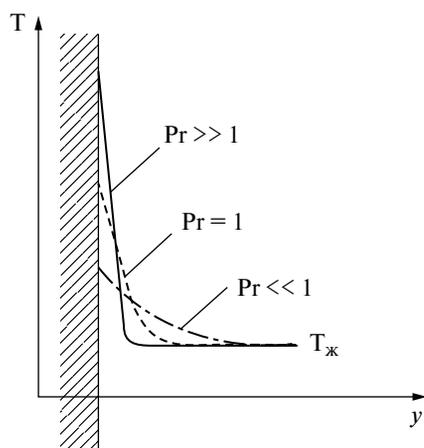


Рис. 2. Распределение температуры вблизи теплообменной поверхности в зависимости от свойств теплоносителя.



Рис. 3. Внешний вид образований сажи с металлокордом после пробных экспериментов при температуре 450 °С.

Таблица 3. Жидкие продукты пиролиза, ориентировочное содержание в смеси, мас. %

№	Идентифицированный компонент	Пиролиз в свинце	Пиролиз в газе
1	Этилбензол	3.6	7.2
2	<i>m, n</i> -Ксилол, сумма	4.1	1.6
3	Стирол	4.2	0.1
4	Изопропилбензол	1.3	0.6
5	Циклогексан, 3-метил-6-(1-метилвинил)	0.6	0.4
6	Пропилбензол	0.6	0.4
7	1,3,6-Гептатриен, 2,5,5-триметил	0.7	0.5
8	Бензол, 1-этил,2-метил	1.6	1.7
9	1,2,4-Триметилбензол	0.6	0.4
10	Бензонитрил	0.4	1.9
11	Бицикло[2,2,1-гептан],1,7,7-триметил	0.8	0.6
12	Бензол, 1,3,5- триметил	1.1	1.6
13	Циклопентен, 5-винилиден,1-метил	0.4	0.6
14	1,3-Циклогексадиен, 1-метил,4-(1-изопропил)	0.5	0.4
15	Бензиловый спирт, 2, 4-диметил	0.9	1.3
16	Бензол, 4-этил, 1, 2-диметил	3.5	2.5
17	Циклогексен, 1-метил-4-(1-метилвинил)	5.3	0.3
18	Фенол, 3-метил	0.2	0.7
19	2,6-Диметилбензальдегид	0.7	0.9
20	Бензол, 1-метил-4-(1-метилвинил)	0.6	1.3
21	1,3-Циклогексадиен, 1-метил-4-(1-метилвинил)	2.4	1.5
22	Бензол,2-метил-1-пропенил	1.7	2.5
23	Бензол-1-(1,1-диметилэтил)-3-этил	0.3	0.6
24	1,2,3,5-Тетраметилбензол	0.7	0.2
25	1Н-Инден, 2,3-дигидро-1,2-диметил	0.8	0.4
26	Циклогексан, 1-метил,1,4-бис(1-метилвинил)	1.1	0.2
27	4- <i>трет</i> -Бутилтолуол	0.8	0.2
28	Бензол, 1-метил-4-(2-пропенил)	0.4	0.7
29	Фенол, 3,5-диметил	0.2	0.5
30	Циклогексен,3-метил-4-(1, 2-пропандиенил)	1.3	0.8
31	Дивинилбензол	0.5	0.3
31	1,2,3,4-Тетрагидронафталин	0.6	0.4
33	1Н-Инден,2,3-дигидро-4,7-диметил	1.4	1.3
34	1Н-Инден,2,3-дигидро-1,6-диметил	1.2	0.7
35	2,5-Октадиин,4,4-диэтил	0.9	0.2
36	3,4-Нонадиен-6-ин,5-этил-3-метил	0.6	0.2
37	Бензол,1-пентенил	0.4	0.5
38	Бензотиазол	0.6	0.5
39	1Н-Инден,2,3-дигидро-4,5,7-триметил	0.8	0.6
40	Нафталин,1,2,3,4-тетрагидро –1,8-диметил	0.9	0.5
41	Бензол, гексил	0.4	0.9
42	Бензотиазол,2-метил	1.2	0.8
43	Нафталин,1,2,3,4-тетрагидро-5-этил	1.3	0.2
44	1Н-Инден,2,3-дигидро-1,5,7-триметил	0.4	0.3
45	1Н-Инден,1-винил	0.8	0.3
46	Бензол,4-(2-бутенил)-1,2-диметил	0.5	0.3
47	Бензол,1-(1,1-диметилэтил)-4-винил	0.5	0.4

Таблица 3 (окончание)

№	Идентифицированный компонент	Пиролиз в свинце	Пиролиз в газе
48	Бензол,3-циклогексен-1-ил	0.7	0.3
49	Толуол	0.9	2.2
50	Бензол,4-(2-бутенил)-1,2-диметил	1.1	0.6
51	Бензол,1,3,5-триметил-2-(1,2-пропандиенил)	0.6	0.8
52	Тиофен,2-фенилметил	0.3	3.3
53	Хинолин,2,3-диметил	0.2	6.7
54	Бензол,2-(1,3-бутандиил)-1,3,5-триметил	0.3	0.5
55	Нафталин,1-(2-пропенил)	0.4	0.3
56	Нафталин, триметил	1.2	0.9
57	2-Циклогексен-1-он,3-(1,3-бутандиенил)-2,4,4,5-тетраметил	0.9	1.3
58	2Н-Бензопиран,7-метокси-2,2-диметил	0.8	0.7
59	1Н-Флюорен,1-метил	0.7	0.4
60	Бифенил,3,3'-диметил	0.3	0.5
61	1,3-Дитиолан,2-метил,2-фенил	0.4	0.5
62	Бифенил,2,2'-диэтил	0.5	0.2
63	Бензилокситирол	0.7	0.8
64	10-Пентадецен-5ин-1ол	0.9	0.4
65	Альдегид фенантрена	0.6	1.4
66	Фенантрен,3,6-диметил	0.8	1.7
67	Фенантрен,2,4,5,7-тетраметил	0.3	0.9
68	<i>n</i> -Алканы, С8–С22, сумма	5.2	5.1
69	Циклоалканы С8–С20	13.1	13.1
70	Неидентифицированные соединения	14.7	16.4

При разных условиях проведения пиролиза содержание лимонена варьировалось в пределах от 0.07 до ~12%. В [14] также отмечается большой разброс данных от 0.02 до ~28% с достижением максимального содержания в шинах от грузовых автомобилей. В проведенных пробных экспериментах жидкость после пиролиза в свинце содержала чуть более 5% лимонена, в то время как после пиролиза в инертном газе жидкость содержала доли процента лимонена. Учитывая его температуру кипения, а также температуру кипения нежелательных для совместного отделения с лимоненом веществ, таких как, толуол, бензол, тиофен и др., был выбран рабочий интервал температур бака-конденсатора № 1 от 180 до 190 °С, а бака-конденсатора № 2 – от 130 до 140 °С.

Был также проведен анализ фракционного состава пиролизной жидкости, полученной при проведении пробных экспериментов, выявивший, что в ней содержится до 30% бензиновых фракций (с температурой выкипания до 180 °С), до 40% керосиновых фракций (с температурой выкипания от 180 до 315 °С) и от 30 до 50% тяжелых нефтепродуктов независимо от способа пиролиза. Т.е. пиролизная жидкость по своему фракционному составу близка к отечественной нефти марки Urals.

Важно также и то, что в состав исследуемых полимеров входит сера, являющаяся вулканизирующим агентом при их производстве. Она же в виде тиофена, придающего характерный запах, содержится в пиролизной жидкости. Содержание тиофена в пиролизной жидкости, полученной в газе, составило 3.3%, в то время как содержание тиофена в пиролизной жидкости, полученной при пиролизе полимеров в жидком свинце, составило от 0.3%. В [4], где пиролиз проводился в вакууме, выявили 1.2–1.3% серы в пиролизной жидкости, что удовлетворительно согласуется с результатами пробного эксперимента в газе.

Такое очищение пиролизной жидкости от примеси серы можно объяснить тем, что свинец имеет большое сродство к сере. Согласно известным данным [15] растворимость серы в расплаве свинца описывается уравнением:  $\lg C_{\text{нас.}}(\text{мас.}\% \text{ S}) = 3.872 - 4462 / T$  т.е. не превышает 0.005 мас.% в исследованном температурном диапазоне. Большие количества серы выделяются из расплава в виде взвеси тугоплавких сульфидов свинца с температурой плавления выше 1100 °С, а сам расплав свинца фактически выполняет роль фильтра-сорбера, переводя серу в химически неактивную фазу.

**Таблица 4.** Газообразные продукты пиролиза, ориентировочное содержание в смеси, мас.%

№	Идентифицированный компонент	Содержание, мас.%
1	1-Пропен,2-метил	2.0
2	1-Бутен,2-метил	2.5
3	Бутан,2,2-диметил	4.1
4	Циклопропан,1,2-диметил, <i>цис</i>	0.8
5	1-Бутен,3-метил	7.5
6	Циклопропан,1,2-диметил, <i>транс</i>	2.0
7	Циклопентен	11.8
8	Циклопентан,1,2,3-триметил	15.0
9	1,2-Бутадиен,2-метил	1.1
10	2-Пентен, 3-метил	0.8
11	Циклопентен, 2-метил	0.8
12	Гексан, 3-метил	0.8
13	2-Пентен, 4-метил	1.1
14	Циклогексан	1.4
15	Гексан, 2-метил	1.0
15	2-Бутен, 2,3-диметил	1.5
17	1,3-Пентадиен, 3-метил	1.0
18	Циклогексан, 1,1,2-триметил	1.0
19	1,4-Пентадиен, 3-метил	0.7
20	2-Пентен, 4,4-диметил	2.2
21	Циклопентен, 2-метил	1.6
22	Бензол	3.3
23	1,4-Пентадиен, 3,3-диметил	1.2
24	2,4-Гексадиен, 3-метил	0.8
25	Толуол	3.8
26	1,3-Гексадиен, 5,5-диметил	0.8
27	Этилбензол	2.0
28	<i>м,п</i> -Ксилол, сумма	1.8
29	Стирол	0.8
30	Изопропилбензол	0.3
31	Циклогексен, 3-метил-6-(1-метилвинил)	0.3
32	Пропилбензол	0.6
33	Бензол, 1-этил,2-метил	0.8
34	Бензол, 1,2,4-триметил	0.3
35	Камфен	0.2
36	Бензол, 1,3,5- триметил	0.3
37	Бензол, 4-этил, 1,2-диметил	0.8
38	Циклогексен, 1-метил-4-(1-метилвинил)	5.4
39	Бензол, 1-метил-4-(1-метилвинил)	3.2
40	Неидентифицированные соединения	12.6

Состав жидкой фракции, сконденсированной в баке-конденсаторе № 2, тщательно исследовали на содержание в нем лимонена. Результаты анализа данной фракции приведены в табл. 5. Видно, что пиролизная жидкость, полученная после проведения процесса в газе, не может быть сырьем для получения лимонена. Пиролиз в жидком свинце напротив,

позволяет получать жидкость, которая может быть использована как сырье для выделения лимонена. Для сравнения в [3] после дистилляции получили нефть с содержанием лимонена до 16%, что также позволяет использовать ее для дальнейшего выделения лимонена, но заметно уступает достигнутым результатам пиролиза в жидком свинце.

**Таблица 5.** Жидкие продукты пиролиза, содержание лимонена в смеси, мас.%

Температура в реакторе, °С	Содержание лимонена в жидкости из БК № 2 после пиролиза в газе, мас.%	Содержание лимонена в жидкости из БК № 2 после пиролиза в свинце, мас.%
340	—	17.4
370	0.4	22.7
400	0.6	25.2
420	0.7	26.1
450	0.9	25.8

При проведении сравнительных исследований кинетики пиролиза твердых органических полимеров на примере отработавших автомобильных шин в аргоне и в расплаве свинца выявлено, что скорость протекания процесса в расплаве свинца увеличивается в 3.5–7 раз по сравнению со скоростью пиролиза в газе.

Зафиксировано существенное содержание лимонена в пиролизной жидкости, сконденсированной при температурах от 130 до 190 °С, при проведении процесса пиролиза в расплаве свинца.

Расплав свинца работает в качестве фильтра-сорбера по отношению к сере, содержащейся в перерабатываемых полимерах, химически связывая ее в сульфиды свинца.

Полученные на сегодняшний день результаты исследований убедительно доказывают необходимость развития работ по обоснованию технологий переработки углеводородного сырья при использовании его нагрева жидкометаллическим теплоносителем.

Необходимо продолжение исследований, в первую очередь, изучение свойств твердых продуктов пиролиза и доказательство возможности выделения из пиролизной жидкости ценных товарных продуктов.

Рекомендуемая оптимальная температура процесса – 450 °С, так как при меньших температурах уменьшается выход товарного продукта – лимонена, а при больших температурах согласно данным [3, 4] увеличивается доля газообразных продуктов пиролиза, которые не являются товарными продуктами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шулякова К.А. // Молодой ученый. 2016. № 20. С. 472.
2. Устинов В.А., Козлита А.Н., Люлькин М.С. // Электронный научный журнал “Нефтегазовое дело”. 2011. № 3 (www.ogbus.ru).
3. Stanciulescu M., Ikura M. // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006. V. 75. P. 217.
4. Rofiqul Islam M., Parveen M., Haniu H., Islam Sarker M.R. // International J. of environmental science and development. V. 1. № 1. P. 89. ISSN:2010–0264.
5. Печуро Н.С., Песин О.Ю., Конев В.Д., Кохов В.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1972. № 8. С. 25.
6. Печуро Н.С., Песин О.Ю., Филимонов В.А. // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 3. С. 394.
7. Печуро Н.С., Песин О.Ю., Краев В.М. Материалы 3-й научно-технической конференции Казанского хим.-технол. института им. С.М. Кирова. Казань: 1975. С. 118.
8. Двоскин Г.И., Хмелевская Е.Д., Кабликов В.А. Чуханов З.Ф., Вольный В.М., Мухина Т.Н., Столяр Г.Л. / Сб. трудов энергетического института. 1978. Вып. 59. С. 178.
9. Фейгин Е.А., Рауд Э.А. Применение расплавленных сред в процессах нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1983. 104 с.
10. Ульянов В.В., Гулевский В.А., Мартынов П.Н., Фомин А.С., Шелеметьев В.М., Садовничий Р.П., Ниязов С.А.С. // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. 2012. № 4. С. 102.
11. Skomorokhova S.N., Nikolaev A.N., Trifanova E.M., Sitnikov I.V., Grushicheva E.A. // Oriental J. of Chemistry. 2015. V 31. № 4. P. 2165.
12. Кириллов П.Л., Богословская Г.П. / Тепло массообмен в ядерных энергетических установках: Учебное пособие для вузов; 2-е изд., переработанное. М.: ИздАт, 2008. 256 с.
13. Martinez J.D., Puy N., Murillo R., Garcia T., Navarro M.V., Mastral A.M. // Renewable and Sustainable Ener. Reviews. 2013. V. 23. P. 179.
14. Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C.E., Gorgens J.F. // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2015. V. 112. P. 1.
15. Арнольд М.Н. Растворимость и коррозионная стойкость конструкционных материалов в жидкометаллических теплоносителях (свинец, висмут и их сплавы). М.: ЦНИИАтоминформ. 1999. Обзор ФЭИ-0288. 62 с.