

Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла отработанных автомобильных шин при его компонентном и количественном ГХ-МС анализе

С. М. Лещев¹, *Т. Н. Генарова^{1,2}, В. В. Савчин², В. В. Левкина³

¹Белорусский государственный университет, Беларусь, 220006, Минск, ул. Ленинградская, 4,

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Беларусь, 220072, Минск, ул. Бровки, 15

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

*Адрес для переписки: Генарова Татьяна Николаевна, E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Поступила в редакцию 14 июня 2019 г., после доработки – 03 июля 2019 г.

Предложен и апробирован способ экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, получаемого из отработанных автомобильных шин, при хроматографическом определении его компонентного и количественного состава. Способ основан на последовательном экстрагировании из гексанового раствора пиролизного масла содержащихся в нем соединений с помощью ряда селективных растворителей и реагентов с последующим выделением компонентов из экстрактов и их ГХ-МС анализом. Пиролизное масло может быть разделено на водорастворимые полярные вещества сравнительно небольшой молекулярной массы, в том числе органические кислоты и основания; водонерастворимые вещества с полярными функциональными группами в молекуле; многоядерные арены конденсированного строения; алифатические и нафтеновые углеводороды, не содержащие других классов органических соединений. Гексановый раствор пиролизного масла последовательно экстрагировали водой (с добавками минеральной кислоты и щелочи), этиленгликолем (с добавками минеральной кислоты и щелочи), диметилсульфоксидом, а затем обрабатывали олеумом. Хромато-распределительным методом установлено, что пиролизное масло содержит алифатические и непредельные углеводороды, производные бензола, нафталина, полициклические ароматические углеводороды, сера- и азотсодержащие органические соединения, фенолы и др. Показано, что предварительное экстракционное разделение компонентов пиролизного масла позволяет увеличить число идентифицированных компонентов и повысить достоверность ГХ-МС анализа.

Ключевые слова: пиролиз автомобильных шин, экстракция, ГХ-МС анализ, хромато-распределительный метод

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 3, pp. 401-409

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.004

Extraction sample preparation of pyrolysis oil of waste automobile tires with its component and quantitative GC-MS analysis

¹ S. M. Leschey,^{1,2} T. M. Henarava*,² V. V. Sauchyn,³ V. V. Levkina

¹Belarusian State University, Republic of Belarus, 22006 Minsk, Leningradskaja st., 4

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Brovki st., 15, Minsk, 220072, Republic of Belarus

³Moscow State University of M.V. Lomonosov, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991, Russian Federation

*Corresponding author: Tatsiana M. Henarava, E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

Submitted 14 June 2019, received in revised form 03 July 2019

A method for the extraction sample preparation of pyrolysis oil obtained from the waste automobile tires with the subsequent GC-MS component and quantitative analysis has been proposed and tested. The method is based on the sequential extraction of pyrolysis oil components from its hexane solution by several selective solvents and reagents, followed by the separation of the components from the extracts and their GC-MS analysis. Pyrolysis oil can be separated into water-soluble polar substances of relatively low molecular weight, including organic acids and bases; water-insoluble substances with polar functional groups in the molecule; multi-core condensed structure arenas; aliphatic and naphthenic hydrocarbons that do not contain other classes of organic compounds. A hexane solution of pyrolysis oil was subsequently extracted with water (with additions of mineral acid and alkali), ethylene glycol (with additions of mineral acid and alkali), dimethyl sulfoxide, and then treated with oleum. As a result, it was found by using the chromato-distributive method that the pyrolysis oil contains saturated and unsaturated hydrocarbons, derivatives of benzenes, naphthalenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, sulfur- and nitrogen-containing organic compounds, phenols, etc. It was shown that the preliminary extraction separation of the components of pyrolysis oil can increase the number of identified oil components and increase the reliability of GC-MS analysis.

Keywords: pyrolysis of automobile tyres, extraction, chromato-distributive method

ВВЕДЕНИЕ

Проблема утилизации отработанных автомобильных шин актуальна как с экологической, так и с экономической сторон. Одним из наиболее эффективных способов переработки вторичного сырья с целью получения жидкого топлива является пиролиз. Продукты пиролиза могут быть использованы в качестве ценных углеводородов или углеводородного топлива [1-3]. Анализ Химического состава жидкого пиролизата важен как для оценки степени его токсичности, так и для поиска эффективного способа его очистки и дальнейшего использования в качестве топлива.

Пиролизное масло содержит различные классы веществ с огромным разбросом молекулярной массы органических соединений [4]. Основными методами анализа пиролизных масел являются газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), элементный анализ, ЯМР- и ИК-спектроскопия. При этом результаты анализа жидких пиролизатов указанными методами зачастую не однозначны: существуют проблемы наложения пиков и неверной интерпретации полученных результатов, обусловленные сложностью матрицы и многокомпонентностью состава [2-8].

В связи с вышеизложенным, можно предположить, что корректное исследование химического состава пиролизных масел возможно после предварительного фракционирования исходного продукта на группы соединений со схожими свойствами. Существующие методы – перегонка, вымораживание, сорбция и т.д. [9] – малоэффективны и длительны, в то время как экстракция – простой, быстрый и эффективный метод.

Сам подход к выбору экстрагента и условиям экстрагирования пиролизических масел осуществляется на эмпирической основе [10]. В работах [9-15] имеются многочисленные данные по экстрагированию разнообразных соединений в ряде экстракционных систем, которые обобщены в виде банка инкрементов метиленовой и функциональной групп, а также разработаны способы описания и прогнозирования константы распределения и экстракции различных органических соединений, в том числе содержащихся в пиролизном масле.

Хромато-распределительный метод пробоподготовки, включающий последовательное селективное экстрагирование классов соединений из пиролизных масел рядом растворителей и реагентов, отличающихся по полярности, с последующим ГХ-МС анализом экстрактов, является перспективным методом исследования жидких продуктов переработки отработанных автомобильных шин. Целью работы является разработка способа экстракционной пробоподготовки пиролизного масла автомобильных шин для его достоверного ГХ-МС анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования.

В ходе работы использовали следующие реактивы: н-гексан (Sigma Aldrich, Германия, более 95 %); сульфат аммония марки «х.ч»; дистиллированную воду; хлороводородную кислоту марки «х.ч»; гидроксид натрия марки «ч.д.а.»; этиленгликоль (ЭГ) марки «ч.д.а.»; диметилсульфоксид (ДМСО) марки «х.ч»; олеум марки «х.ч», с содержанием 24 % свободного SO₃; образцы пиролизного масла.

Пиролиз. Пиролиз осуществляли на лабораторной установке со шнековым термолизным реактором ШТР-10. Схема реактора и описание процесса пиролиза резиновой крошки автомобильных шин в атмосфере азота представлены в работе [16].

ИК-Фурье спектроскопия. Пиролизное масло растворяли в хлороформе, полученный раствор обезвоживали безводным сульфатом натрия и упаривали, затем сухой остаток смешивали с мелкодисперсным КВг и спрессовывали в таблетки. ИК-спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре «Protege 460» фирмы «Nicolet» (США) со спектральным разрешением 4 см⁻¹.

Элементный анализ. Элементный анализ проводили на HCNS/O анализаторе VarioMicroCube (Elementar, Germany).

ГХ-МС метод. Для качественного и количественного определения компонентного состава пиролизного масла использовали газовый хроматограф Agilent 7890A, снабженный масс-спектрометром Agilent 5975C MSD (Agilent Technologies, США). В ходе работы применяли капиллярную колонку

HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения Mass Hunter (Agilent Technologies, США). Газ-носитель – гелий (скорость потока – 1 мл/мин). Объем вводимой пробы – 1 мкл. Температурный градиент: 80 °С (3 мин), с 80 до 300 °С со скоростью 10 °С /мин, 300 °С (20 минут). Температура источника – 230 °С. Параметры масс-спектрометрического детектора: ионизация электронным ударом, энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С. Идентификацию соединений проводили по временам удерживания веществ с помощью библиотеки масс-спектров NIST98 в режиме полного сканирования масс-детектора.

Процедура пробоподготовки образцов пиролизного масла. Навеску пиролизного масла массой 0.9 г помещали в стеклянную колбу и добавляли 10-кратный избыток *n*-гексана, полученную смесь помещали в холодильник на 24 часа (при температуре -18 °С). После чего проводили отделение смолистых веществ, в том числе асфальтенов, содержание которых составило около 6 %, путем фильтрования гексанового раствора через фильтр «Синяя лента». Для дополнительной идентификации многочисленных компонентов пиролизного масла экспериментальным и расчетным путем с использованием инкрементов групп определены константы распределения (*P*) основных компонентов пиролизного масла между гексановой и полярной фазами по методике, описанной в работе [10]. В качестве полярной фазы использовали дистиллированную воду, ЭГ, ДМСО.

Погрешности результатов в величинах констант распределения веществ не превышали ±10 %, а сами величины *P* для идентифицированных компонентов в большинстве случаев хорошо согласовывались с расчетными данными. Температура экстрагирования составляла 20 ± 1 °С. Время достижения экстракционного равновесия для воды и ДМСО – 2-3 мин, для ЭГ – 10-15 мин.

Количественный анализ ряда идентифицированных веществ, природа которых определена хромато-распределительным методом, проведен с использованием метода абсолютной градуировки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительный анализ пиролизного масла. Результаты элементного анализа показали, что в пиролизном масле содержится 85.99 % мас. С; 8.24 % мас. Н; 1.14 % мас. N; 0.95 % мас. S; 3.68 % мас. О и следовые количества Cl (менее 0.10 % мас.).

По ИК-Фурье-спектрам установлено, что пиролизное масло содержит следующие классы соединений: ароматические, предположительно алифатические, непредельные углеводороды, фенолы, кетоны, азот- и сероорганические соединения (рис. 1).

Массовое содержание непредельных углеводородов в пиролизном масле по йодному числу в пересчете на стирол составило 23.8 ± 0.2 %.

Идентификация и количественное определение компонентов жидкого пиролизата (рис. 2) может быть значительно облегчена после эффективного экстракционного разделения компонентов различной полярности, например, кислородсодержащих веществ

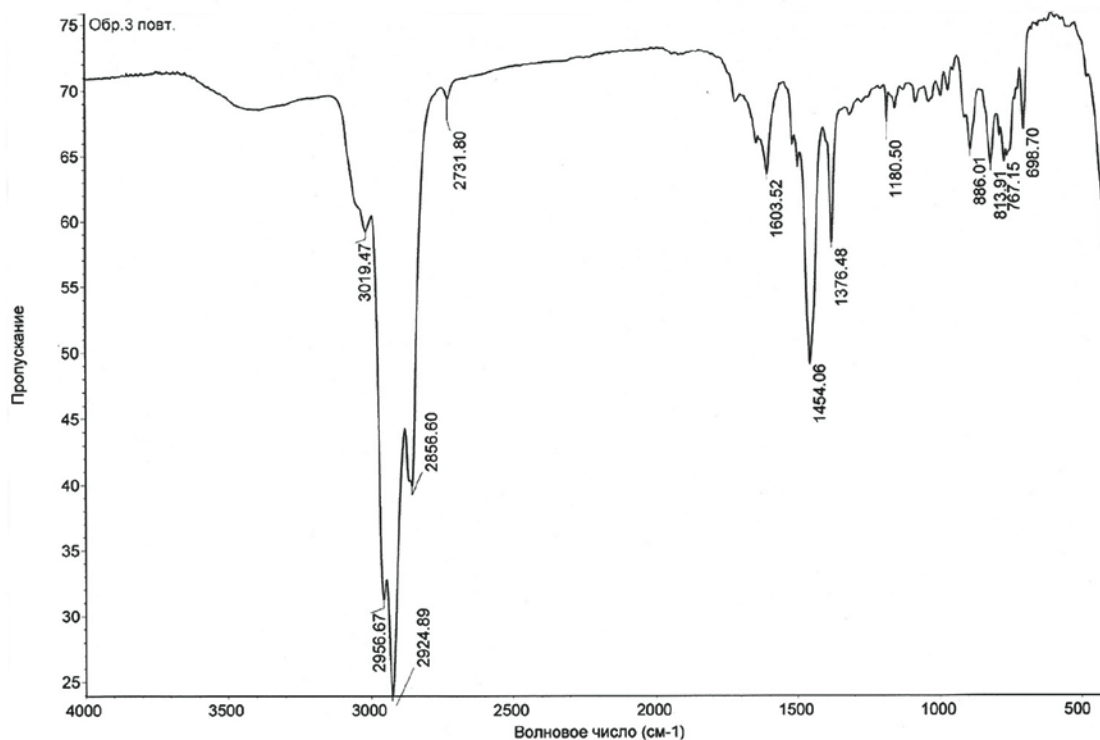


Рис. 1. ИК-спектр пиролизного масла.

Fig. 1. FT-IR spectrum of pyrolysis oil.

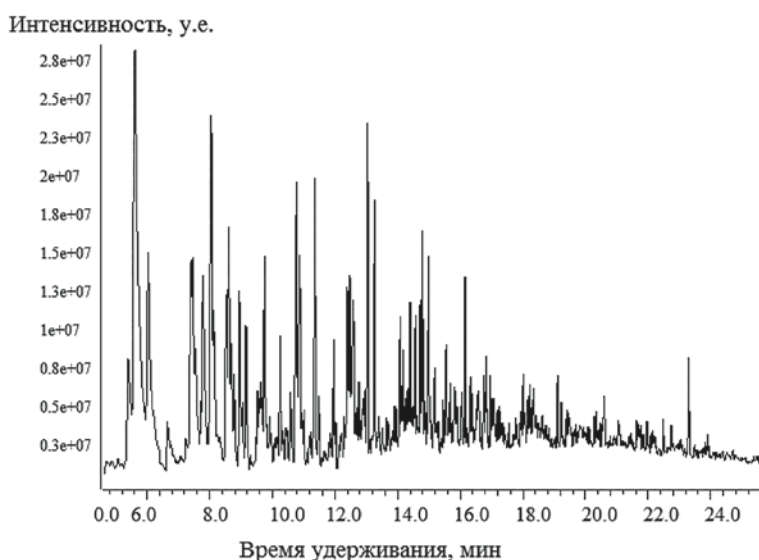


Рис. 2. Типичная хроматограмма гексанового экстракта пиролизного масла при анализе предварительно деасфальтизированной гексаном пробы.

Fig. 2. Chromatogram of hexane extract of the pyrolysis oil with the direct injection of the pre-deasphalted with hexane sample.

и углеводородов; органических кислот и оснований; ПАУ, алифатических и непредельных углеводородов и т.д. Поэтому была предпринята попытка разделения компонентов на группы (фракции), извлекаемые из пиролизного масла, различными экстрагентами. Алгоритм использования последовательной экстракции для разделения пиролизной смеси схематически представлен на рис. 3.

Водорастворимые компоненты (амиды, низшие фенолы, карбоновые кислоты, анилины, пиридины), содержащиеся в масле, согласно результатам ИК-спектроскопии, извлекаются из гексанового раствора водой (амиды, спирты, кетоны), водными растворами кислот (анилины, пиридины и другие основания) или водными растворами щелочей (карбоновые кислоты, фенолы). Вода, обладая максимальной величиной сольвофобного эффекта [10], мерой которого является величина инкремента

метиленовой группы (для воды $I_{\text{CH}_2} = 0.63$), плохо растворяет углеводороды и вещества с массивными углеводородными радикалами, поэтому их содержание в водном экстракте ничтожно мало.

Вещества умеренной гидрофобности, содержащие полярные группы, но плохо растворимые в воде (высшие спирты, карбоновые кислоты, органические основания, алкилфенолы, кетоны, эфиры), экстрагируются ЭГ, содержащим добавки минеральных кислот или щелочей. Обладая пониженным по сравнению с водой, но достаточно высоким сольвофобным эффектом ($I_{\text{CH}_2} = 0.30$) ЭГ эффективно извлекает вышеуказанные органические вещества, но слабо – высокогидрофобные ароматические углеводороды и тем более непредельные и алифатические углеводороды, составляющие основную часть пиролизного масла. В результате после последовательной экстракции гексанового



Рис. 3. Принципиальная схема анализа состава пиролизного масла.

Fig. 3. Schematic diagram of the analysis composition of pyrolysis oil.

раствора пиролизного масла водой и ЭГ, содержащими кислоты и щелочи, в образце остаются исключительно углеводороды и гидрофобные сераорганические соединения (сульфиды и производные тиофена).

Для извлечения высокотоксичных многоядерных аренов было решено использовать ДМСО, обладающий умеренной величиной сольвофобного эффекта $I_{\text{CH}_2} = 0.22$. При этом степень извлечения многоядерных аренов может достигать 98 %; арены же с небольшим числом ароматических колец умеренно экстрагируются ДМСО (алкилбензолы, алкилнафталины). Следует отметить, что относительно высокая величина I_{CH_2} для ДМСО обеспечивает весьма незначительную экстракцию предельных и непредельных углеводородов. Поэтому при многократной экстракции ДМСО имеет место практически полное удаление из гексанового раствора многоядерных аренов (более 99 %) и заметное – замещенных бензолов и нафталинов (20-30 %). Для более эффективного удаления аренов можно рекомендовать диметилформамид (ДМФА), обладающий значительно меньшей чем ДМСО величиной инкремента метиленовой группы ($I_{\text{CH}_2} = 0.11$). Однако, помимо ароматических углеводородов в фазу ДМФА переходят предельные и непредельные углеводороды, поэтому предпочтение было отдано более селективному диметилсульфоксиду.

Оставшийся после ДМСО продукт представляет собой смесь непредельных, алифатических и нафтеновых углеводородов, а также производных бензола и нафталина. Эффективность экстракционного разделения указанной смеси, особенно алифатических и непредельных углеводородов невысока. Поэтому можно воспользоваться явлением устойчивости алифатических и нафтеновых углеводородов на холоде к серной кислоте и олеуму с целью их полного отделения от реакционноспособных классов углеводородов.

В результате пиролизное масло может быть разделено на следующие классы соединений: Водорастворимые полярные вещества сравнительно небольшой молекулярной массы, в том числе органические кислоты и основания; Водонерастворимые вещества с полярными функциональными группами в молекуле; Многоядерные арены конденсированного строения; Алифатические и нафтеновые углеводороды, не содержащие других классов органических соединений.

Исследование химического состава пиролизного масла с помощью последовательной экстракционной пробоподготовки

Водо-извлекаемая фракция. Гексановый раствор пиролизного масла экстрагировали водным раствором соляной кислоты, затем водным раствором гидроксида натрия при соотношении объемов 1 : 2. Затем водные экстракты объединяли, насыщали сульфатом аммония и доводили pH раствора до 8-9, при котором фенолы и азотсодержащие основания находятся в неионизированном состоянии. Компоненты из водного раствора реэкстрагировали хлороформом в соотношении 1 : 1. Методом ГХ-МС обнаружено более 140 соединений, идентифицированных – 25. Содержание 8 основных водорастворимых компонентов составляет не менее 95 % от общей площади идентифицированных пиков компонентов и 65 % от общей суммы площадей всех пиков хроматограммы (табл. 1). Общая концентрация основных идентифицированных водорастворимых компонентов, содержащихся в пиролизном масле по данным трех параллельных определений, составляет 9.5 ± 1.0 г/дм³.

Этиленгликоль-извлекаемая фракция. Гексановый раствор пиролизного масла однократно экстрагировали равным объемом ЭГ, содержащим добавки 0.1 М соляной кислоты, затем 0.1 М гидроксида натрия. В подкисленном этиленгликолевом экстракте обнаружены остаточные количества бензотиазола, образующего соль, в виде которой он переходил в водную фазу. Заметных количеств полярных органических соединений, аналогичных по функциональным группам соединениям, найденных в просто водном экстракте, обнаружено не было. Этиленгликолевый экстракт содержит небольшое количество углеводородов, перешедших туда в соответствии с их высокими величинами констант распределения. Поэтому информация об экстракции компонентов пиролизного масла этиленгликолем в соответствии с концепцией хромато-распределительного метода может быть использована для дополнительного подтверждения природы углеводородов пиролизного

Табл. 1

Содержание основных водорастворимых компонентов пиролизного масла

Table 1

Content of the main water-soluble components of pyrolysis oil

Компонент	Содержание, г/дм ³
Капролактан	4.4
Бензотиазол	3.4
Анилин	0.57
2,4-диметилхинолин	0.45
Циклогексанон	0.2
Фенол	0.18
о-крезол	0.1
л-крезол	0.24

Табл. 2

Значения констант распределения компонентов пиролизного масла в экстракционных системах *n*-гексан – этиленгликоль, полученных экспериментальным и расчетным путем

Table 2

Constants distribution of pyrolysis oil components in the *n*-hexane – ethylene glycol extraction systems obtained experimentally and by calculation

Компонент	Относительное содержание, %	<i>P</i>	lg <i>P</i>	lg <i>P</i> расч.
Этилбензол	3.39	26	1.41	1.38
<i>p</i> -ксилол	20.9	24	1.38	1.38
.alpha.-метилстирол	3.9	11	1.04	1.18
1,2,4-триметилбензол	7.4	41	1.61	1.65
<i>p</i> -цимол	4.7	120	2.08	2.07*
Лимонен	1.5	68	1.83	1.90*
2-этил-1,4-диметилбензол	2.5	92	1.96	1.92
1-метиленден	5.1	25	1.40	1.38
Нафталин	3.3	12	1.08	1.05*
1,3-диметилден	1.9	52	1.72	1.65
4,7-диметилден	2.5	57	1.76	1.65
2-метилнафталин	3.3	20	1.30	1.29*
1-метилнафталин	2.6	18	1.26	1.24*
1,2,3-триметилден	1.5	35	1.54	1.62
2,6-диметилнафталин	1.7	92	1.96	1.65
4-метил-1,1'-дифенил	1.1	28	1.45	1.67
Бензотиазол	6.3	1.23	0.09	0.09*

Примечание: * – величина *P*, определенная экспериментально с использованием чистых веществ.

масла. Реэкстракцию компонентов проводили путем обработки объединенных экстрактов равным объемом хлороформа. Найдено, что в этиленгликолевой фазе после реэкстракции нет заметных количеств органических кислот. В табл. 2 приведены величины *P* идентифицированных компонентов пиролизного масла в системе *n*-гексан – этиленгликоль, определенные экспериментально и расчетным путем [10], или полученные с использованием чистых стандартных веществ. Погрешность измерений составила 10 %. Полученные величины lg *P* идентифицированных веществ в большинстве случаев хорошо согласуются с расчетными данными и результатами по экстракции чистых веществ. Для 1,3-диметилдена, 4,7-диметилдена и 2,6-диметилнафталина значения lg *P* завышены (это связано с наложением пиков данных и алифатических соединений).

Извлечение полициклических ароматических углеводородов. Гексановый раствор пиролизного масла после обработки водой и ЭГ трехкратно экстрагировали половинным объемом диметилсульфоксида, затем ДМСО экстракты объединяли и промывали двойным объемом гексана для очистки экстракта от примесей других углеводородов (алифатических, непредельных, производных бензолов и нафталинов). Полученный диметилсульфоксидный экстракт растворяли в воде в соотношении 1 : 3 и извлекали ПАУ половинным объемом гексана, при необходимости гексан упаривали. В соответствии с величиной $1 / \text{CH}_2$ ДМСО после промывки гексаном примеси алифатических и непредельных углеводородов в экстракте ДМСО быть не должно, что подтверждено результатами ГХ-МС метода. Идентифицированные в ДМСО экстракте ароматические соединения представлены на рис. 4 (составляют 64 % от общей суммы площадей всех пиков хроматограммы).

Следует отметить, что после реэкстракции экстракта ДМСО обнаружено наличие следующих ПАУ, не определяемых при анализе проб с минимальной стадией пробоподготовки (отделение асфальтенов): бифенил, аценафтен, 1,1-бифенил-3-метил, бифенилен, аценафтилен, аценафтен, 1-фенален, 1-метил-флуорен, 2-метил-флуорен, фенантрен, антрацен, 2,3-диметилфлуорен, 2-метилфенантрен, 1-метилфенантрен. Использование хромато-распределительного метода показало, что величины *P* веществ для системы *n*-гексан - ДМСО [12, 17] хорошо согласуются для следующих ПАУ, содержание которых максимально: нафталина, 1-метилнафталина, 2-метилнафталина, бифенилена и фенантрена. Для минорных компонентов смеси ПАУ выявлены значительные отклонения от величины *P* в данной системе, что объясняется большим количеством других компонентов, которые накладываются на пики хроматограммы. Содержание многоядерных аренов конденсированного строения (нафталина, аценафтилена, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена) в пиролизном масле составляет 0.3 %. После экстракции гексанового раствора пиролизного масла ДМСО в нем надежно идентифицируется гептадекан (массовое содержание – 0.30 %). Интересно, что после последовательной экстракции водой, ЭГ и ДМСО обнаружен только один алкан, поскольку пики алканов, очевидно, интерферируют с ароматическими и непредельными соединениями с близкой к алканам температурой кипения.

Разрушение алкилбензолов, алкилнафталинов и алкенов олеумом. После последовательной экстракции вышеуказанными растворителями в пиролизном масле остались алкилбензолы, алкилнафталины, алкены, нафтенны и алканы. Обработка пиролизного масла олеумом (24 часа при температуре -18 ± 1 °C) до полного осветления гексанового раствора, его промывка водой, водным раствором щелочи и подкисленным водным раствором перманганата

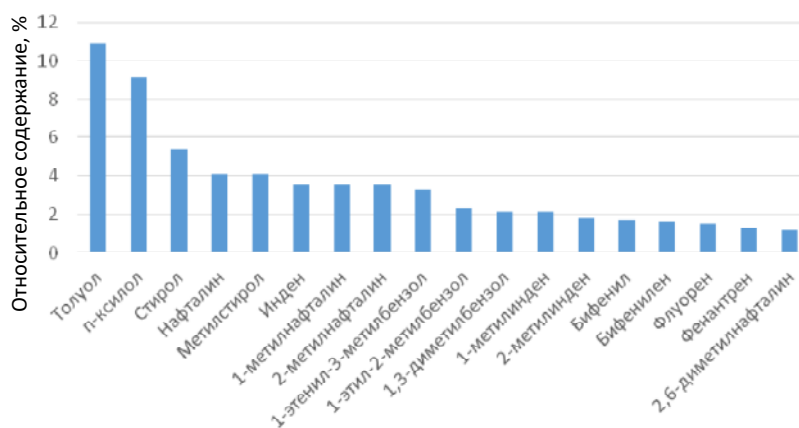


Рис. 4. Относительное содержание ароматических соединений в экстракте ДМСО .

Fig 4. The relative content of aromatic compounds in the extract of DMSO.

калия позволила выделить фракцию алканов и нафтенов. На хроматограмме пиролизного масла (рис. 5) после обработки олеумом в образце содержится около 160 соединений.

После обработки олеумом разрушились соединения, способные к сульфированию и окислению. Основными компонентами экстракта после обработки олеумом являются 1,5-диметилбицикло[3.1.0]гексан, *n*-алканы (с C8 по C19), 9-метилнонадекан, эйкозан, генийкозан, 2-метилоктакозан, тетракозан, гексакозан (63 % от общей суммы всех пиков хроматограммы).

Схожие результаты были получены для других образцов пиролизных масел, полученных при разных условиях пиролиза. Сравнение полученных данных по составу пиролизного масла и традиционных нефтей показывает, что они имеют схожий состав по природе и молекулярной массе углеводородов.

Таким образом, экстракция водой, водным раствором кислоты, водным раствором щелочи позволила извлечь гидрофильные основания и

кислоты. В ЭГ экстракте значительных количеств умеренно гидрофобных соединений, за исключением бензотиазола, не оказалось. Применение ДМСО позволило извлечь многоядерные арены конденсированного строения из пиролизного масла, а олеум удалил из гексанового раствора пиролизного масла непредельные углеводороды и алкилбензолы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена схема экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, основанная на ступенчатом извлечении компонентов из пиролизного масла водой, ЭГ, ДМСО и последующей обработкой олеумом, которая позволяет провести достоверную идентификацию и количественный анализ пиролизного масла ГХ-МС методом. Установлено, что при ГХ-МС анализе пиролизных проб со стадией деасфальтизации надежно идентифицировано 42 соединения, а при использовании схемы последовательных

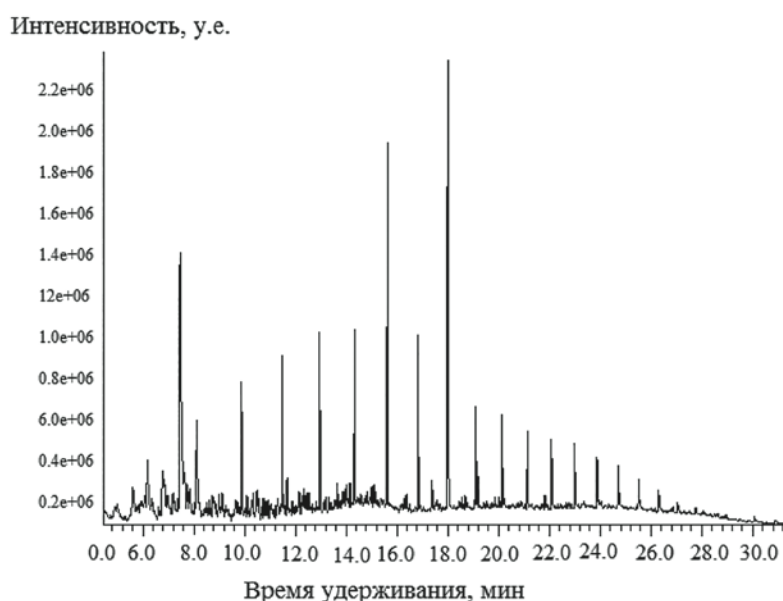


Рис. 5. Типичная хроматограмма гексанового раствора пиролизного масла после обработки олеумом.

Fig. 5. Chromatogram of hexane extract of pyrolysis oil after the oleum treatment.

экстракций – около 200 соединений при вероятности идентификации не менее 95 %.

По результатам работы ориентировочный состав пиролизного масла следующий: ароматические углеводороды (38 %), алкены (28 %), алканы (20 %), асфальтены и смолистые вещества (6.0 %), водорастворимые вещества (1.4 %), сера (0.95 %), полициклические ароматические углеводороды (0.3%).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ-РФФИ-М в рамках совместного научного проекта (№X19PM-014 от 02.05.2019 г. и №19-53-04008 от 13.03.2019 г. Бел_мол_a).

ACKNOWLEDGEMENTS

Current work was sponsored by the Belarusian Republic Foundation for Fundamental Research – Russian Foundation for Fundamental Research through Grants No. X19PM-014 from 02.05.2019 and No. 19-53-04008 from 13.03.2019 bel_mol_a.

ЛИТЕРАТУРА

- Ramirez-Canon A., Muñoz-Camelo Y.F., Singh P. Decomposition of used Tyre Rubber by pyrolysis: enhancement of the physical properties of the liquid fraction using a hydrogen stream // *Environments*. 2018. V. 5, № 6. P. 72-83.
- Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber / D. Perondi [et al.] // *Plastics and Recycling Technology*. 2016. Vol. 32, no. 4. P. 213-240.
- Williams P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review // *Waste Management*. 2013. V. 33. P. 1714–1728.
- Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / T. Sfetsas [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 2011. V. 1218, № 21. P. 3317–3325.
- 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.
- Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils / A. Fullana // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2005. V. 74, № 1-2. P. 315–326.
- Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / M. F. Laresgoiti [et al.] // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2004. V. 71. № 2. P. 917–934.
- Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment / R. Islam [et al.] // *International Journal of Environmental Science and Development*. 2010. V. 1, № 1. P. 89-96.
- Wiriyaumpaiwong S., Jamradloedluk J. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes // *Energy Procedia*. 2017. V. 138. P. 111-115.
- О количественной оценке гидрофобного эффекта растворителя / Г. Л. Старобинец [и др.] // *Доклады АН БССР*. 1983. Т. 27, № 11. С. 1009-1011.
- Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ М.: Химия, 1977. 200 с.
- Экстракция полициклических ароматических углеводородов полярными органическими растворителями

и ионными жидкостями / С. М. Лещев [и др.] // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия хим. Наук*. 2013. Т. 54, № 3. С. 45–49.

- Leschev S.M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances // *Ion Exchange and Solvent Extraction*. 2001. V.15. P. 295 – 330.
- Vitasari C. R. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals // *Bioresource Technology*. 2011. V. 102, № 14. P. 7204–7210.
- Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil / Yi Wei [et al.] // *Energy Fuels*. 2014. Vol. 28, no. 2. P. 1207–1212.
- Lozhechnik A.V., Savchin V.V. Pyrolysis of rubber in a screw reactor // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2016. V. 89, № 6. P. 1482-1486.
- Влияние природы полярного растворителя на экстракцию полициклических ароматических углеводородов из гексана и гексановых растворов пиролизных продуктов / С.М. Лещев [и др.] // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия хим. Наук*. 2019. Т. 55, № 1. С. 32–37.

REFERENCES

- Ramirez-Canon A., Muñoz-Camelo Y.F., Singh P. Decomposition of used Tyre Rubber by pyrolysis: enhancement of the physical properties of the liquid fraction using a hydrogen stream. *Environments*, 2018, vol. 5, no. 6, pp. 72-83.
- Perondi D., Scopel B.S., Collazzo G.C., Silva J.P., Botomé M.L., Dettmer A., Godinho M., Vilela A. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber. *Plastics and Recycling Technology*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 213-240.
- Williams P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*, 2013, vol. 33, pp. 1714–1728.
- Sfetsas T., Michailof C., Lappas A., Li Q., Kneale B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2011, vol. 1218, no. 21, pp. 3317–3325.
- Quek A., Balasubramanian R. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 1–16.
- Fullana A., Contreras J., Striebich R., Sidhu S. Multidimensional GC/MS analysis of pyrolytic oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2005, vol. 74, no. 1-2, pp. 315–326.
- Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, vol. 71, no. 2, pp. 917–934.
- Islam R., Parveen M., Haniu H., Sarker M. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89-96.
- Wiriyaumpaiwong S., Jamradloedluk J. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy Procedia*, 2017, vol. 138, pp. 111-115.
- Starobinec G.L., Rahman'ko E.M., Leshchev S.M., Furs S.F. [On the quantitative assessment of the hydrophobic effect of the solvent]. *Doklady AN BSSR [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR]*, 1983, vol. 27, no.11, pp. 1009-1011 (In Russian).
- Korenman I.M. Ekstraktsiia v analize organicheskikh veshchestv [Extraction in the analysis of organic substances]. Moscow, Chemistry, 1977. 200 p. (In Russian)

12. Leshchev S.M., Antonchik V.V., Okaev E.B., Furs S.F. [Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by polar organic solvents and ionic liquids]. *Izvestiia Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriiia khim. nauk* [Proceedings of the National academy of sciences of Belarus. Chemical series]. 2013, vol. 54, no. 3, pp. 45–49 (In Russian)
13. Leschev S.M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion Exchange and Solvent Extraction*, 2001, vol. 15, pp. 295 – 330.
14. Vitasari C.R. Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, no. 14, pp. 7204–7210.
15. Yi Wei, Hanwu Lei, Lu Wang, Lei Zhu, Xuesong Zhang, Yupeng Liu, Shulin Chen Liquid–liquid extraction of biomass pyrolysis bio-oil. *Energy Fuels*, 2014, vol. 28, no. 2, p. 1207–1212.
16. Lozhechnik A.V., Savchin V.V. Pyrolysis of rubber in a screw reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016, vol. 89, no. 6, pp.1482-1486.
17. Leshchev S.M., Henarava T.M., Grushevskiy V.V., Penyazkov O.G., Chernova T.A. [The influence of the nature of the polar solvent on the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from hexane and hexane solutions of pyrolysis products]. *Izvestiia Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriiia khim. nauk*. [Proceedings of the National academy of sciences of Belarus. Chemical series]. 2019, vol. 55, no. 1, pp. 32-37 (In Russian)