

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 543.054

ГЕНАРОВА
Татьяна Николаевна

**ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРИ ИХ
ГАЗОВОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Минск, 2020

Работа выполнена в Белорусском государственном университете и
ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси»

Научный руководитель – **Лещев Сергей Михайлович**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры аналитической
химии химического факультета
Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Хрипач Владимир Александрович**,
академик НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией химии стероидов
ГНУ «Институт биоорганической химии
НАН Беларуси»

Жебентяев Александр Ильич,
доктор фармацевтических наук, профессор,
заведующий кафедрой
токсикологической и аналитической химии
учреждения образования «Витебский
государственный ордена Дружбы народов
медицинский университет»

Оппонирующая организация – Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

Защита состоится «20» октября 2020 г. в 10.00 на заседании
совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном
университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический
факультет), ауд. 407. Телефон ученого секретаря +375 17 209-53-87.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного университета.

Автореферат разослан «17» сентября 2020 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор



Е.А. Стрельцов

ВВЕДЕНИЕ

Определение состава продуктов пиролиза органических соединений является весьма трудной задачей в связи с их исключительной многокомпонентностью. По некоторым данным, число компонентов в таких смесях может достигать многих сотен и даже тысяч. Кроме того, пиролизные масла, образующиеся из биоматериалов, резинотехнических изделий и разнообразных органополимерных отходов, содержат всевозможные классы органических соединений (углеводороды, амиды, фенолы, амины, сераорганические соединения и др.), характеризующихся разбросом молекулярной массы от нескольких десятков до нескольких тысяч единиц.

Без данных о химическом составе жидких пиролизатов невозможна разработка способов их утилизации или дальнейшего их использования в качестве топлив и специальных добавок к ним. Немаловажны также сведения о степени токсичности продуктов пиролиза. Между тем, результаты анализа пиролизных масел, полученных различными исследователями современными методами жидкостной и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), традиционно используемых для качественного и количественного анализа сложных органических смесей, во многих случаях противоречивы.

В этой связи, актуальность проблемы надежного и достоверного анализа пиролизных смесей не вызывает сомнений и, по всей видимости, не может быть решена без использования предварительной пробоподготовки анализируемого объекта. При этом, классические методы, такие как кристаллизация и дистилляция не обеспечивают надежного разделения смесей органических веществ. Между тем, разделение компонентов пиролизных смесей позволит повысить достоверность идентификации хроматографических пиков и, соответственно, результатов их качественного и количественного анализа.

Известно, что экстракционные методы разделения и концентрирования органических веществ выгодно отличаются простотой, быстротой и в ряде случаев высокой эффективностью. Между тем, их использование для пробоподготовки пиролизных смесей и последующего их ГХ-МС анализа носит фрагментарный и эмпирический характер. Из литературы известно, что возможно эффективное экстракционное разделение органических веществ различной полярности и гидрофобности, например, кислородсодержащих веществ и углеводородов; органических кислот и оснований; ароматических и алифатических углеводородов, непредельных углеводородов и т.д. Разработка методик экстракционной пробоподготовки пиролизных продуктов позволит установить закономерности экстракции не изученных ранее компонентов пиролизных смесей различными растворителями, выбрать наиболее оптимальные условия разделения и концентрирования компонентов и, следовательно, повысить достоверность их ГХ-МС анализа.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 № 190 (п. 12. Междисциплинарные исследования).

Полученные в диссертационной работе результаты связаны с выполнением следующих научных программ и исследовательских проектов: ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» на 2016–2018 гг. подпрограмма «Эффективные теплофизические процессы и технологии» задание 2.25 «Развитие методов получения и характеристики микро- и нанодисперсных карбидов и нитридов, углеродных и биомодифицированных материалов многофункционального назначения, а также композитов на их основе» (01.01.2016–31.12.2018 гг. № ГР 20161560); ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограмма «Эффективные теплофизические процессы и технологии» задание 2.38 «Оптимизация термохимических методов переработки отходов с преобладающей органической частью» (01.01.2016–31.12.2018 гг. № ГР 20162040); БРФФИ-РФФИ-М «Выявление закономерностей экстракции полициклических ароматических углеводородов микроэмульсиями и полярными органическими растворителями из пиролизных масел и синтетических нефтей с их последующим хроматографическим определением» (02.05.2019–31.03.2021 гг. № ГР 20191693).

Цель и задачи исследования.

Цель исследования заключается в разработке простых и эффективных методик экстракционной пробоподготовки продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси и резинотехнических отходов для повышения достоверности их качественного и количественного анализа газовым хромато-масс-спектрометрическим методом.

Задачи исследования:

- ✓ установить закономерности экстракции полициклических ароматических углеводородов, присутствующих в продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси и резинотехнических отходов, в системах *n*-гексан-полярный органический растворитель;
- ✓ на основе полученных закономерностей разработать и апробировать методику пробоотбора полициклических ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси на стадии синтеза углеродных наноматериалов, основанную на абсорбции полициклических ароматических углеводородов стекловолочными фильтрами, пропитанными полярным органическим растворителем, с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом;

✓ установить закономерности экстракции различных классов гидрофильных органических соединений, содержащихся в пиролизных продуктах, в системах органический растворитель-вода. На основе полученных данных разработать и апробировать методику экстракционной пробоподготовки пиролизной воды для количественного анализа содержащихся в ней основных компонентов;

✓ установить закономерности экстракции основных компонентов пиролизного масла, полученного из отработанных автомобильных шин, в системах *n*-гексан-полярный растворитель (вода, этиленгликоль, диметилсульфоксид). На основе полученных результатов разработать и апробировать методику экстракционной пробоподготовки пиролизного масла с целью повышения достоверности его хромато-масс-спектрометрического анализа.

Объектами исследования в работе являлись газообразные продукты пиролиза, образующиеся в процессе синтеза углеродных наноматериалов; жидкие продукты пиролиза (пиролизные воды и пиролизные масла), образующиеся в процессе пиролиза резинотехнических отходов; органические соединения, содержащиеся в продуктах пиролиза: более 60 наименований ароматических углеводородов, в том числе полициклических (ПАУ), более 20 наименований непредельных, предельных и нафтеновых углеводородов, более 20 наименований амидов, аминов, кетон, фенолов, органических кислот, более 100 наименований органических соединений, идентифицированных с достоверностью более 95% по совпадению с масс-спектрами в библиотеке NIST98. *Предмет исследования* – экстракция компонентов продуктов пиролиза в системах *n*-гексан-полярный органический растворитель и *n*-гексан-вода, а также разработка методик экстракционной пробоподготовки для разделения, концентрирования и выделения компонентов различных пиролизных смесей при их ГХ-МС анализе.

Научная новизна.

✓ Впервые получены систематические данные по экстракции 23 полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в пиролизных смесях, в ранее не исследованных системах *n*-гексан – триэтиленгликоль, пропиленгликоль, тетраэтиленгликоль, диэтиленгликоль, диметилформамид с добавлением 5 и 10 об. % воды.

✓ Разработана методика пробоотбора полициклических ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси с применением стекловолоконных фильтров, пропитанных полярным органическим растворителем (диметилсульфоксидом, диэтиленгликолем или тетраэтиленгликолем).

✓ Впервые предложена методика экстракционной пробоподготовки жидких продуктов пиролиза при их ГХ-МС анализе, основанная на ступенчатой экстракции органических соединений с различной гидрофобностью и кислотно-основными свойствами.

✓ Предложен и экспериментально подтвержден эффективный способ селективного определения алифатических и нафтеновых углеводородов в жидких продуктах пиролиза, основанный на деструктивном удалении алкенов, ароматических углеводородов и других реакционноспособных органических соединений олеумом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности экстракции 23 полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси, в ранее не исследованных системах *n*-гексан-полярный органический растворитель (этиленгликоль, ацетонитрил, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, тетраэтиленгликоль, диметилсульфоксид, диметилформамид, сульфолан, диметилформамид с 5 и 10 об. % воды), заключающиеся в определяющем влиянии сольвофобного эффекта в полярной фазе и процессов специфической сольватации углеводородов на величины их констант распределения.

2. Разработанная методика пробоотбора полициклических ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси в процессе синтеза углеродных наноматериалов, основанная на пропитке стекловолоконных фильтров полярным органическим малолетучим растворителем – диметилсульфоксидом, диэтиленгликолем или тетраэтиленгликолем. Предложенная методика с использованием диметилсульфоксида позволяет повысить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов до 96–98% по сравнению с твердофазным адсорбентом, где степень извлечения при равных массах картриджей составляет 1–5%, и одновременно увеличить количество детектируемых ПАУ с 34 до более 100.

3. Предложенная методика экстракционной пробоподготовки пиролизной воды, основанная на применении диссоциативной экстракции с последующим хромато-масс-спектрометрическим определением амидов, аминов, фенолов, кетонов и органических кислот, в частности, анилина, фенола, крезолов, циклогексанона, капролактама, изохинолина, бензонитрила; 2,5-диметилфенола, бензойной кислоты, бензотиазола и фталимида. Методика позволяет провести более достоверный их количественный анализ по сравнению с ГХ-МС анализом исходного экстракта пиролизной воды и одновременно увеличить количество детектируемых пиков органических соединений с 60 до 230.

4. Разработанная методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, полученного из отработанных автомобильных шин, с последующим его ГХ-МС анализом, основанная на последовательной экстракции компонентов водой, водными растворами кислот и щелочей, этиленгликолем, диметилсульфоксидом и олеумом, позволяющая повысить достоверность, точность результатов определения компонентов и одновременно увеличить количество регистрируемых пиков органических соединений со 170 до более 1000. При ГХ-МС анализе пиролизного масла при прямом вводе в хроматограф со стадией его предварительной экстракционной деасфальтизации идентифицировано более 20 соединения

при достоверности идентификации не менее 95%. С другой стороны, использование методики последовательных экстракций позволило определить более 100 соединений при достоверности их идентификации не менее 95%.

Личный вклад соискателя ученой степени. Выносимые на защиту результаты работы получены автором как самостоятельно, так и в соавторстве. Постановка задач, обсуждение полученных результатов по экстракции компонентов продуктов пиролиза с использованием методов газовой хромато-масс-спектрометрии, диссоциативной экстракции, пробоотбора полициклических ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси проводились совместно с научным руководителем, доктором химических наук, профессором С. М. Лещевым. Совместно с академиком НАН Беларуси, д.ф.-м.н., профессором С. А. Жданком выполнена разработка механизма подключения картриджа к выхлопной системе установки пиролиза для улавливания полициклических ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси на стадии синтеза углеродных наноматериалов. Совместно с к.т.н. В. В. Савчиным выполнен пиролиз резинотехнических отходов. Остальные соавторы оказывали практическую помощь при проведении конкретных исследований. В совместных с соавторами работах соискатель выполняла экспериментальные исследования, расчеты, принимала участие в обсуждении полученных результатов, формулировании выводов и написании статей, подготовке и презентации докладов.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Материалы диссертации докладывались на IV республиканской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ–2015» (Минск, 2015), IV междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), IX молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы 2018» (Москва, 2018), The Conference of Young Scientists on Energy Issues 2018 “CYSENI 2018” (Kaunas, 2018), The Conference of Young Scientists on Energy Issues 2019 “CYSENI 2019” (Kaunas, 2019), VI республиканской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ–2018» (Минск, 2018), The 21st Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society «ISRANALYTICA 2018» (Tel Aviv, 2018), XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» секция «Химия» (Москва, 2019), International Conference Nano Materials&Devices 2019 «Properties, Fabrication and Application of Nano-Materials and Nano-Devices» (Paestum, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), VI Минском международном коллоквиуме по физике ударных волн, горению и детонации (Минск, 2019), International conference «Chemistry of organoelement compounds and polymers 2019» (Moscow, 2019),

XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2020).

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры аналитической химии БГПУ им. М. Танка в курсах лекций по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов специальностей 1-02 04 01 «Биология и химия». Разработанные методики пробоотбора ПАУ из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси и экстракционной пробоподготовки пиролизных масел, полученных из отработанных автомобильных шин, эффективно используются в ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси» и Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 26 научных работах общим объемом 9,55 авторских листов, включающих 5 статей в рецензируемых научных журналах (всего 4,73 а. л.), 1 патента (всего 0,38 а. л.), 5 статей в научных журналах (всего 1,83 а. л.), 7 статей в сборниках материалов научных международных конференций, 8 докладов и тезисов в сборниках материалов научных конференций (всего 2,61 а. л.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников (172 наименования), списка публикаций соискателя и 4 приложений. Полный объем диссертации составляет 202 страницы, включая 25 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Первая глава посвящена анализу отечественных и зарубежных литературных источников по способам получения газообразных и жидких продуктов пиролиза. При изучении работ, посвященных определению химического состава продуктов пиролиза традиционным ГХ-МС методом, выявлен ряд проблем, связанных с низкой достоверностью идентификации образующихся компонентов пиролиза органического сырья. Высказано предположение о возможности применения простого и эффективного метода жидкостной экстракции для предварительного разделения, концентрирования компонентов пиролизных продуктов с последующим ГХ-МС анализом. Описаны основные движущие силы экстракции, используемые методы оценки и прогнозирования экстракции. Представлены основные требования и правила для выбора наиболее селективных и эффективных растворителей с целью разделения, концентрирования и выделения различных органических соединений из пиролизных смесей. Анализ литературы показал, что до настоящего времени в литературе не изложен систематический

подход с использованием методов жидкостной экстракции для разделения компонентов сложных пиролизных смесей. На основании проведенного анализа литературы обоснована актуальность диссертационной работы, определены ее цели и задачи, выбран объект и методы исследований.

Во второй главе изложены методы эксперимента, применяемые оборудование и реагенты. Описаны методики пробоотбора полициклических ароматических углеводородов и количественный анализ приоритетных загрязнителей окружающей среды, к которым относят 16 ПАУ, в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси в процессе синтеза углеродных наноматериалов. Приведены методы получения и анализа жидких продуктов пиролиза отработанных автомобильных шин в среде водяного пара, смеси азота с водяным паром и в среде азота – пиролизной воды и пиролизного масла, а также представлены разработанные методики экстракционной пробоподготовки пиролизной воды и пиролизного масла.

Химический состав пиролизных смесей определяли методами ГХ-МС (газовый хроматограф с масс-спектрометром Agilent 7890A/5975C (США)), элементного анализа (CHNS-анализатор VarioMicroCube Elementar (Германия)) и ИК спектроскопии (спектрофотометр FTIR «Protege 460» с Фурье-преобразованием в области частот $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Представлены методики фракционной перегонки, кислотно-основного, окислительно-восстановительного и осадительного титрования. Приведены методы расчета констант распределения (P) основных компонентов пиролизных смесей, в том числе с использованием инкрементов метиленовой, фенильной и нафтильной групп.

Массовую долю непредельных углеводородов в пиролизных маслах в пересчете на стирол определяли по методике ГОСТ 2070-82 с использованием бромида йода. Массовую долю меркаптанов в пересчете на этилмеркаптан в пиролизных маслах определяли методом потенциометрического титрования нитратом серебра по методике ГОСТ Р 52030-2003. Количественный анализ ПАУ проводили по методике СТБ 17.13.05-04-2008.

Третья глава посвящена определению химического состава исследуемых продуктов пиролиза без предварительной экстракционной пробоподготовки.

При количественном анализе 16 ПАУ (нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, индено(1,2,3-с,д)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилен) **в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси** в процессе синтеза углеродных наноматериалов проводился пробоотбор ПАУ с использованием твердофазного адсорбента (сополимер стирола и дивинилбензола), широко используемого в международных и отечественных методиках.

Эксперименты с тремя последовательно расположенными картриджами, содержащими твердый адсорбент, показали, что в каждом последующем картридже

содержание ПАУ, особенно многоядерных, меняется незначительно, что говорит о низкой эффективности извлечения ПАУ из газообразных продуктов пиролиза твердофазным адсорбентом. Эти результаты показали, что требуется модификация методики с целью повышения степени извлечения ПАУ из пиролизных смесей.

Следующим важным объектом пиролиза, более сложным, чем описанная выше пиролизная смесь, является **пиролизная вода**, образующаяся при термической обработке отработанных шин в среде водяного пара. В результате ГХ-МС анализа хлороформных экстрактов пиролизной воды установлено, что пиролизная вода содержит 60 компонентов, из которых 9 являются основными компонентами (рисунок 1).

Поскольку пики анилина, *о*- и *п*-крезолов имеют асимметричную форму, содержат «хвосты», количественный ГХ-МС анализ компонентов пиролизной воды, по-видимому, не обеспечивает достоверные результаты без предварительного их экстракционного разделения.

Наиболее сложным объектом исследования является **пиролизное масло**. Эксперименты по термической обработке отработанных автомобильных шин проводились в среде азота, водяного пара или смеси азота с водяным паром. Исследование химического состава образующихся пиролизных масел ГХ-МС методом без предварительной экстракционной пробоподготовки показало, что в пиролизных маслах идентифицируется более 170 органических соединений, из которых только 20–30 регистрируются с достоверностью идентификации не менее 95%. В них были зарегистрированы ароматические углеводороды, алкены и примесные количества сера-, кислород- и азотсодержащих органических соединений. Однако, большинство органических соединений идентифицируется с низкой достоверностью (например, 50 соединений из 172 имеют достоверность менее 80%). В качестве объекта детальных исследований был выбран образец пиролизного масла, полученный в среде азота (рисунок 2), поскольку он в меньшей степени подвержен окислению и содержит меньшее количество органических кислот и водорастворимых веществ. В результате разделения пиролизного масла методом фракционной перегонки были получены 4 фракции (38–125°C, 125–220°C, 180–350°C и 350–410°C). Первая фракция содержит сравнительно небольшое количество летучих компонентов, природа которых достаточно легко определяется, но с ростом температуры перегонки возникают существенные трудности в идентификации компонентов фракции.



Рисунок 1. – Относительное содержание основных компонентов пиролизной воды

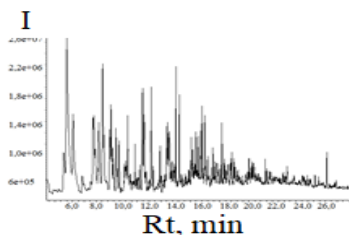


Рисунок 2. – Хромотограмма пиролизного масла, полученного в среде азота

При качественном анализе второй фракции ГХ-МС методом детектируются 65 соединений с достоверностью идентификации менее 80% из 120, третьей фракции – 73 соединений из 140, четвертой фракции – 88 соединений из 145, при этом большое количество соединений регистрируются во всех полученных фракциях.

Таким образом, ГХ-МС анализ пиролизных масел без предварительной пробо-

подготовки свидетельствует о недостаточной достоверности результатов исследований. Из всех полученных результатов более или менее достоверными являются результаты по определению алкенов в пересчете на стирол (28%) и общего содержания серы, которое составило 0,95%. Более того, в пиролизных маслах не удается выявить присутствие нафтеновых и алифатических углеводородов. Поэтому для достоверного анализа пиролизного масла необходимо предварительное его экстракционное разделение на схожие по свойствам компоненты.

В четвертой главе изложены разработанные методики пробоотбора ПАУ из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси и экстракционной пробоподготовки пиролизной воды и пиролизного масла.

Поскольку газообразные продукты пиролиза и пиролизное масло содержат ПАУ, необходимо найти такие растворители или их смеси, которые практически полностью выделяют и концентрируют ПАУ из пиролизных смесей. Результаты исследования экстракции как модельных, так и содержащихся в пиролизных смесях 23 ароматических углеводородов в системе *n*-гексан-полярный органический растворитель показывают, что растворители можно разделить на группы, отличающиеся донорно-акцепторными свойствами: гликоли без эфирной группы – этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ); гликоли с эфирной группой – диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТрЭГ) и тетраэтиленгликоль (ТЭГ); апротонный растворитель – ацетонитрил (АН); полярные растворители с ярко выраженными электронодонорными и одновременно электронакцепторными свойствами – диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), сульфолан, смесь ДМФА с 5 и 10 об. % воды. На основе анализа констант распределения выявлены селективные и эффективные растворители, которые можно использовать для извлечения многоядерных ароматических углеводородов из пиролизных смесей. К ним относятся ДМФА, ДМСО и сульфолан.

С целью увеличения степени извлечения токсичных многоядерных ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза **пробоотбор ПАУ** был осуществлен на фильтры, пропитанные полярным органическим растворителем (ДМСО, ДМФА, наименее летучими – ДЭГ или ТЭГ).

Применение ДЭГ и ТЭГ позволяет увеличить степень извлечения ПАУ из газообразных продуктов пиролиза. При использовании ДМСО достигается более полное извлечение ПАУ из исследуемого газа, что соответствует его экстрагирующей способности. Увеличение степени извлечения ПАУ с использованием ДМСО по сравнению с адсорбентом Supelpak-2 особенно отчетливо наблюдается в случае бенз(а)пирена, бенз(а)антрацена и дибенз(а,һ)антрацена, она возрастает на порядок и более (таблица 1). При пробоотборе ПАУ на пропитанные ДМСО фильтры удастся определить гораздо большее количество ароматических углеводородов. Так, при пробоотборе с ДМСО регистрируются более 100 ароматических углеводородов, а в случае использования твердого адсорбента – более 30.

Из сравнения ПДК (предельно допустимых концентраций) в атмосферном воздухе и измеренных концентраций ПАУ при пробоотборе с использованием ДМСО, следует, что содержание токсичных ПАУ значительно превышает разрешенную величину. Установлено, что концентрации таких токсикантов, как бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена и дибенз(а,һ)антрацена превышает норму соответственно более чем в 220, 1330 и 8000 раз. Из этого следует, что газообразные отходы данной установки пиролиза являются высокотоксичными и следует применять специальные средства для предотвращения попадания ПАУ в окружающую среду.

Предложенная методика пробоотбора ПАУ из газообразных продуктов пиролиза с использованием пропитанных ДМСО стекловолоконных фильтров отличается простотой получения концентрированного раствора ПАУ из газообразных продуктов пиролиза, приводит к повышению эффективности абсорбции до 98%, а также увеличивает количество регистрируемых углеводородов.

Исследование **пиролизной воды** показало, что она содержит сложную смесь органических кислот, органических оснований и неэлектролитов, пики которых при ГХ-МС анализе могут накладываться друг на друга. Поэтому с целью повышения эффективности выделения использован метод диссоциативной экстракции.

Обнаружено, что экстракционная система типа *n*-гексан-вода предпочтительна для подтверждения достоверности определения основных компонентов

Таблица 1. – Степени извлечения ПАУ твердым адсорбентом и ДМСО, ПДК

Измеряемый параметр	ПДК	ДМСО	Твердый адсорбент
Содержание дибенз(а,һ)антрацена, мг/м ³	0,000005	0,040	0,0005
Содержание бенз(а)антрацена, мг/м ³	0,005	1,10	0,07
Содержание бенз(а)пирена, мг/м ³	<0,00015	0,20	0,01
Степень извлечения многоядерных аренов, %	-	98,0	2,5

пиролизной воды в рамках хромато-распределительного метода, поскольку в ней константы распределения веществ максимально дифференцированы (таблица 2). Для суммарного количественного извлечения водорастворимых компонентов была проведена замена гексана на хлороформ в присутствии высаливателя, в результате чего степень извлечения содержащихся в пиролизной воде водорастворимых органических соединений составила более 95%.

При детальном анализе хроматограмм хлороформных экстрактов пиролизной воды обнаружено, что при pH 14 на хроматограмме присутствует пик, принадлежащий анилину. После отделения водного щелочного экстракта, подкисления до pH 2 и рекстракции хлороформом данный пик в случае принадлежности к анилину должен отсутствовать, но он остается. Масс-спектрометрический анализ фракции позволил установить, что данный пик с $m/z=93$ принадлежит фенолу с $m/z=94$, т.е. в исходном экстракте пиролизной воды пик фенола наложился на анилин (рисунок 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что путем регулиро-

вания pH экстракта достигается более тонкое разделение смеси органических соединений.

Хромато-распределительный метод анализа органических кислот и оснований в пиролизной воде позволил не только подтвердить, но и уточнить результаты ее химического состава, а также определить, что некоторые пики хроматограммы содержат примеси неизвестной природы, а также установить, что некоторые пики хроматограммы содержат примеси неизвестной природы, а также могут накладываться друг на друга. Основными компонентами пиролизной воды являются капролактамы

Таблица 2. – Величины констант распределения компонентов пиролизной воды

Соединение	Величина P	
	хлороформ-вода	гексан-вода
фенол	1,50	0,09
анилин	9,3	1,1
<i>o</i> -крезол	5,8	0,53
<i>п</i> -крезол	6,4	0,62
бензойная кислота	3,5	0,07
бензотиазол	200	6,8
капролактамы	1,20	0,00091

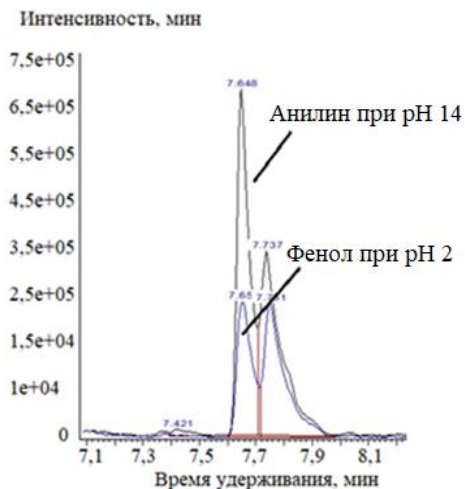


Рисунок 3. – Хроматограммы хлороформного экстракта пиролизной воды

(450 мг/дм³), циклогексанон (51 мг/дм³), фенол (68 мг/дм³), анилин (100 мг/дм³), *n*-крезол (30 мг/дм³), *o*-крезол (28 мг/дм³), бензойная кислота (11 мг/дм³), бензонитрил (51 мг/дм³), бензотиазол (48 мг/дм³), 2,4-диметилхинолин (45 мг/дм³) и фталимид (25 мг/дм³). Пиролизная вода является токсичной и ее следует утилизировать.

Исследование гексанового экстракта **пиролизного масла ГХ-МС** методом, полученного после экстракционной деасфальтизации, показало, что в нем регистрируются более 170 соединений, при этом идентифицируется более половины компонентов с весьма низкой достоверностью, составляющей менее 80%. Ввиду низкой достоверности идентификации пиков соединений пиролизного масла ГХ-МС методом была предпринята попытка последовательного разделения компонентов пиролизного масла на группы соединений со схожими свойствами, извлекаемые различными экстрагентами.

При хроматографировании хлороформных экстрактов пиролизных масел без предварительной деасфальтизации в нем идентифицируются все 16 ПАУ. Однако, после экстракционной деасфальтизации в гексановом растворе пиролизного масла были обнаружены только 8 из 16 ПАУ. Последующими экспериментами установлено, что при экстракционной деасфальтизации пиролизного масла гексаном происходит селективное осаждение большинства многоядерных ароматических углеводородов в твердую фазу смолисто-асфальтеновых веществ (рисунок 4).

Степень соосаждения, %

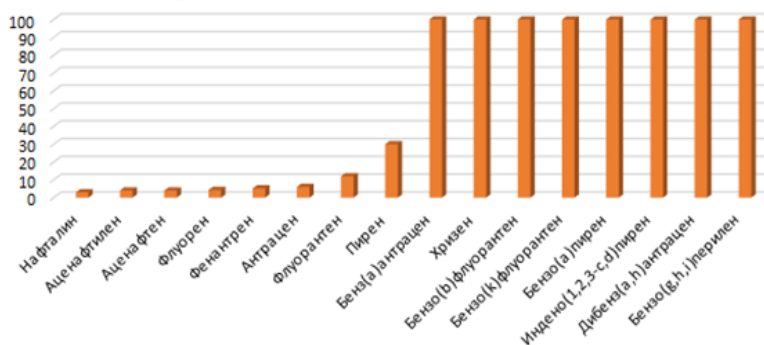


Рисунок 4. – Степени соосаждения 16 ПАУ из пиролизного масла в смолисто-асфальтеновую фракцию

Основываясь на предыдущих результатах анализа пиролизных масел, была предложена методика экстракционной пробоподготовки, в результате которой сложная пиролизная смесь может быть разделена на:

- ✓ смолисто-асфальтеновую фракцию;
- ✓ водорастворимые полярные органические соединения сравнительно небольшой молекулярной массы, включая органические кислоты и органические основания;

- ✓ водонерастворимые органические соединения с полярными функциональными группами в молекуле;
- ✓ многоядерные ароматические углеводороды конденсированного строения;
- ✓ алифатические и нафтеновые углеводороды, не содержащие других классов органических соединений.

Предложена методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла (рисунок 5), которая базируется на ступенчатом извлечении компонентов из пиролизного масла водой, ЭГ, ДМСО с последующей обработкой олеумом, что позволяет повысить степень разделения компонентов, выявить большее число индивидуальных соединений, присутствующих в пиролизном масле ГХ-МС методом.

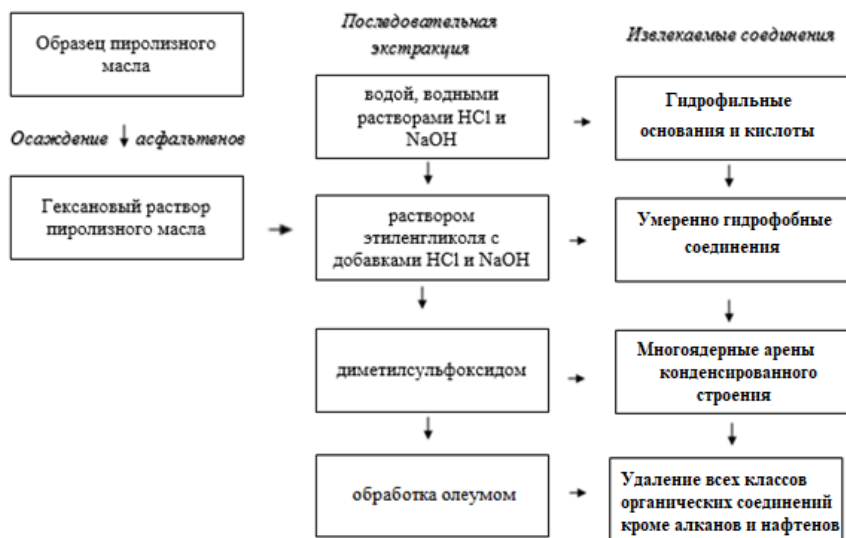


Рисунок 5. – Разработанная методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла

При водной экстракции пиролизного масла были извлечены те же органические соединения, что и в случае пиролизной воды. В этиленгликолевом экстракте было идентифицировано небольшое количество углеводородов и основная масса бензотиазола. После трехкратной экстракции диметилсульфоксидом в пиролизном масле было обнаружено около 0,3% многоядерных ароматических углеводородов, содержащих до трех бензольных колец в молекуле (при исходном содержании ПАУ в масле 2,1%). В результате последовательной экстракции пиролизного масла водой, ЭГ и ДМСО в нем остаются алкилбензолы, алкилнафталины, алкены, нафтенy и алканы. Обработка пиролизного масла олеумом позволила выделить фракцию алканов и нафтенов.

Среди сераорганических соединений одним из главных является бензотиазол (1,3%), кроме того, пиролизное масло содержит меркаптаны (0,4%), а также производные тиофена и другие не идентифицированные классы органических соединений.

При прямом вводе пробы типично наложение пиков различных классов органических соединений. В частности, обнаружено, что пики 4,7-диметилиндена, капролактама и 1,3,6-триметиладамантана накладываются друг на друга. Выделение водорастворимого капролактама (0,4%) из

пиролизной смеси водной экстракцией позволило отделить его от 1,3,6-триметиладамантана (0,1%) и 4,7-диметилиндена (0,58%). Путем обработки олеумом выделен 1,3,6-триметиладамантан (рисунок 6). В результате установлено, что при использовании разработанной методики экстракционной пробоподготовки пиролизного масла количество достоверно идентифицируемых соединений составляет более 100 соединений, тогда как при прямом вводе пробы – до 25 соединений. Полученные в работе результаты показывают, что пиролиз резинотехнических изделий сопровождается образованием не только наиболее стабильных при высоких температурах ароматических углеводородов, но и алифатических и нафтеновых углеводородов.

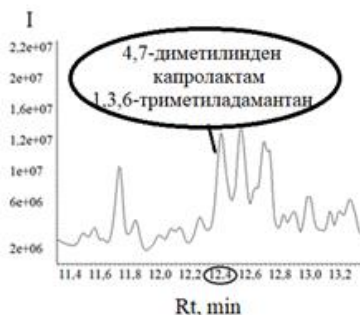


Рисунок 6. – Отрезок хроматограммы пиролизного масла



Рисунок 7. – Ориентировочный состав пиролизного масла, полученного в среде азота

С практической точки зрения, сравнение полученных данных по составу пиролизного масла и традиционных нефтей показывает, что пиролизные масла являются аналогом сырой нефти по природе и молекулярной массе углеводородов. Поэтому пиролизное масло потенциально может быть использовано в качестве добавок к сырой нефти или продуктов их переработки к моторным топливам. Ориентировочный состав пиролизного масла представлен на рисунке 7.

Содержание алканов и наftenов определяли по массе остатка от выпаривания обработанного олеумом гексанового экстракта, водорастворимых веществ – по методу абсолютной калибровки, алкенов – по методу определения йодного числа, смолисто-асфальтеновой фракции – по массе, ПАУ – по методу абсолютной калибровки, ароматических углеводородов – по разности от общей массы масла и суммой масс других компонентов. В результате проведенных исследований разработана методика, позволяющая разделить многокомпонентную смесь органических соединений на составляющие и индивидуальные соединения с помощью последующего анализа экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлены закономерности экстракции 23 полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в газообразных продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси, в ранее не исследованных системах *n*-гексан-полярный органический растворитель (этиленгликоль, ацетонитрил, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, тетраэтиленгликоль, диметилсульфоксид, диметилформамид, сульфолан, диметилформамид с 5 и 10 об. % воды), заключающиеся в определяющем влиянии сольвофобного эффекта в полярной фазе и процессов специфической сольватации углеводородов на величины их констант распределения [1, 2, 21].

2. Разработана методика пробоотбора полициклических ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси в процессе синтеза углеродных наноматериалов, основанная на пропитке стекловолоконных фильтров полярным органическим малолетучим растворителем – диметилсульфоксидом, диэтиленгликолем или тетраэтиленгликолем. Предложенная методика с использованием диметилсульфоксида позволяет повысить степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов до 96–98% по сравнению с твердофазным адсорбентом, где степень извлечения при равных массах картриджей составляет 1–5%, и одновременно увеличить количество детектируемых ПАУ с 34 до более 100 [1, 2, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 19, 21, 26].

3. Предложена методика экстракционной пробоподготовки пиролизной воды, основанная на применении диссоциативной экстракции с последующим хромато-масс-спектрометрическим определением амидов, аминов, фенолов, кетонов и органических кислот, в частности, анилина, фенола, крезолов, циклогексана, капролактама, изохинолина, бензонитрила; 2,5-диметилфенола, бензойной

кислоты, бензотиазола и фталимида, которая позволяет провести более достоверный их количественный анализ по сравнению с ГХ-МС анализом исходного экстракта пиролизной воды и увеличить количество детектируемых пиков органических соединений от 60 до 230 [4, 9, 15].

4. Разработана методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, полученного из отработанных автомобильных шин, с последующим его ГХ-МС анализом, основанная на последовательной экстракции компонентов водой, водными растворами кислот и щелочей, этиленгликолем, диметилсульфоксидом и олеумом, которая позволяет повысить достоверность, точность результатов определения компонентов и увеличить количество регистрируемых пиков органических соединений от 170 до более 1000. При ГХ-МС анализе пиролизного масла при прямом вводе в хроматограф со стадией его предварительной экстракционной деасфальтизации идентифицировано более 20 соединения при достоверности идентификации не менее 95%. С другой стороны, использование методики последовательных экстракций позволило определить более 100 соединений при достоверности их идентификации не менее 95% [2, 3, 5, 6, 9, 12, 16, 17, 18, 20, 22, 23, 24, 25].

На основе полученных закономерностей экстракции органических соединений полярными органическими растворителями предложены способы концентрирования и выделения компонентов из пиролизных смесей. Разработанные методики дают возможность получить результаты, позволяющие выявить не обнаруживаемые с применением известных инструментальных методов содержащиеся в продуктах пиролиза компоненты и адекватно интерпретировать природу процессов пиролиза пропан-бутановой смеси и резинотехнических отходов [3, 4, 5, 26].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Предложены и апробированы методика пробоотбора ПАУ из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси, а также методики экстракционной пробоподготовки жидких продуктов пиролиза резинотехнических отходов, позволившие увеличить число идентифицированных компонентов и повысить точность и достоверность их ГХ-МС анализа.

Разработанные в диссертации методики предварительного экстракционного разделения и концентрирования компонентов изученных пиролизных смесей могут быть использованы при анализе многокомпонентных смесей органических соединений, в том числе нефтей и нефтепродуктов. Закономерности экстракции широкого ряда содержащихся в пиролизных продуктах органических соединений, установленные на основании полученных данных, позволяют обосновать выбор селективных растворителей для разделения и концентрирования продуктов пиролиза.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры аналитической химии БГПУ им. М. Танка в курсах лекций по дисциплине «Анали-

тическая химия» для студентов специальностей 1-02 04 01 «Биология и химия». Разработанные методики пробоотбора ПАУ из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси и экстракционной пробоподготовки пиролизных масел, полученных из отработанных автомобильных шин, эффективно используются в ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси» и Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, соответствующих пункту 18 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий в Республике Беларусь»

1. Состав отходящих газов при каталитическом синтезе углеродных наноматериалов при пиролизическом разложении пропан-бутановой смеси / Т. Н. Генарова, В. В. Грушевский, П. Н. Кривошеев, О. Г. Пенязьков, И. Ф. Буяков, Ю. М. Дмитренко, С. А. Жданок, А. П. Чернухо // Доклады НАН Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 6. – С. 685–693.

2. Влияние природы полярного растворителя на экстракцию полициклических ароматических углеводородов из гексана и гексановых растворов пиролизных продуктов / С. М. Лещев, Т. Н. Генарова, В. В. Грушевский, О. Г. Пенязьков, Т. А. Чернова // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 38–45.

3. Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла отработанных автомобильных шин при его компонентном и количественном ГХ-МС анализе / С. М. Лещев, Т. Н. Генарова, В. В. Савчин, В. В. Левкина // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 401–409.

4. Определение состава пиролизной воды, образующейся в процессе термической переработки автомобильных шин / С. М. Лещев, Т. Н. Генарова, В. В. Савчин, А. И. Леончик // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 415–421.

5. Получение и анализ пиролизных масел / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев, В. В. Савчин, В. В. Левкина // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 235–249.

Статьи в сборниках научных трудов

6. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в продуктах пиролиза отходов резины и соломы / В. В. Грушевский, Т. Н. Генарова, А. В. Ложечник, В. В. Савчин, // Тепло- и массоперенос – 2013 : сб. науч. тр. / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси ; редкол. : О. Г. Пенязьков [и др.]. – Минск, 2014. – С. 113–118.

7. Газохроматографическое определение компонентного состава продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси при получении из нее углеродного наноматериала / Т. Н. Генарова, В. В. Грушевский, О. Г. Пенязьков, С. А. Жданок, С. М. Лещев, И. Ф. Буяков, Ю. М. Дмитренко, А. П. Чернухо // Тепло- и массообмен – 2017 : сб. науч. тр. / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси ; редкол.: О. Г. Пенязьков [и др.]. – Минск, 2018. – С. 75–78.

8. Улучшение степени извлечения полициклических ароматических углеводородов из отходящих газов пиролизных установок / Т. Н. Генарова, В. В. Грушевский, С. А. Жданок, С. М. Лещев, О. Г. Пенязьков, // Тепло- и массообмен – 2017 : сб. науч. тр. / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси ; редкол.: О. Г. Пенязьков [и др.]. – Минск, 2018. – С. 79–83.

9. Определение компонентного состава жидких продуктов пиролиза автомобильных шин / Т. Н. Генарова, В. В. Грушевский, Н. А. Куриленок, Т. А. Чернова, В. В. Савчин, А. И. Леончик, С. М. Лещев // Тепло- и массообмен – 2018 : сб. науч. тр. / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси ; редкол.: О. Г. Пенязьков [и др.]. – Минск, 2019. – С. 118–122.

Статьи в научных журналах

10. The influence of the carbon nanomaterials synthesis conditions on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in the waste gaseous products / T. Henarava, S. Leschev, V. Levkina, O. Rabinovich, S. Zhdanok, A. Chernuho // Materials Today Proceedings. – 2020. – Vol. 20. – P. 7–11.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

11. Генарова, Т. Н. Экстракция в системе гексан-вода основных компонентов пиролизной воды, образующейся при переработке изношенных шин / Т. Н. Генарова, Ю. С. Ремизова // Ломоносов – 2019 : материалы XXVI междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных, Москва, 8–12 апреля 2019 г. / МГУ им. М. В. Ломоносова ; редкол. : Н. А. Коваленко [и др.]. – Москва, 2019. – С. 20.

12. Лещев, С. М. Газохроматографический анализ отходящих газов при синтезе углеродного наноматериала / С. М. Лещев, Т. Н. Генарова // Инновации в химии: достижения и перспективы : материалы IX науч. конф. молодых ученых, Москва, 9–13 апреля 2018 г. / МГУ им. М. В. Ломоносова ; редкол. : Д. С. Безруков [и др.]. – Москва, 2018. – С. 22.

13. Определение полициклических ароматических углеводородов установки пиролиза пропан-бутановой смеси на стадии синтеза углеродных наноматериалов / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев, В. В. Грушевский, Д. В. Гусар, Н. А. Казубович // Аналитика РБ – 2018 : материалы – республ. науч. конф. по аналитической химии с междунар. участ., Минск, 16–19 мая 2018 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: Е. М. Рахманько (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 215–216.

14. Solvent effect on extraction of pyrolysis tyre oil / T. M. Henarava, V. V. Sauchyn, V. V. Grushevskiy, S. M. Leshev // CYSENI 2018 : Proceedings of the 15th International Conference of Young Scientists on Energy Issues, Kaunas, 23–25 May 2018 / Lithuanian Energy Institute ; ed.: S. Rimkevicius [et al.]. – Kaunas, 2018. – P. 448–456.

15. Получение углеродных наноматериалов в процессе пиролиза пропана и бутана. Контроль состава реакционной среды технологического процесса / В. В. Грушевский, Т. Н. Генарова, П. Н. Кривошеев, О. Г. Пенязьков, И. Ф. Буяков, Ю. М. Дмитренко, С. А. Жданок, А. П. Чернухо // Новые материалы и перспективные технологии : материалы Четвертого междисциплинарного научного форума с междунар. участием, Москва, 27–30 ноября 2018 г. : в 3 т. / Российская академия наук ; редкол. : Е. М. Петрович. – Москва, 2018. – Т. 1. – С. 145–150.

16. Carrier gas effect on tyre pyrolysis oil composition / T. M. Henarava, K. A. Viazava, V. V. Sauchyn, A. I. Liavonchyk, E. I. Hapankova, I. A. Latyshevich // CYSENI 2019 : Proceedings of the conference of young scientists on energy issues, Kaunas, 23–24 May 2019 / Lithuanian Energy Institute ; ed. : S. Rimkevicius [et al.]. – Kaunas, 2019. – P. 280–286.

17. Переработка изношенных автомобильных шин. Анализ пиролизных продуктов / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев, В. В. Грушевский, В. В. Савчин, А. И. Леончик, В. В. Левкина // ММК 2019 : сб. докл. – Минского междунар. коллоквиума по физике ударных волн, горения и детонации, Минск, 11–14 ноября 2019 г. / Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси ; редкол.: О. Г. Пенязьков. – Минск, 2019. – С. 36–40.

Тезисы докладов конференций

18. Применение метода хромато-масс-спектрометрии при исследовании резин / Т. Н. Генарова, В. В. Грушевский, П. Н. Кривошеев, П. В. Курман, О. Г. Пенязьков // Аналитика РБ – 2015 : – республ. конф. по аналит. химии с междунар. участ., Минск, 15–16 мая 2015 г. : тез. докл. / Белор. гос. ун-т ; редкол.: Е. М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2015. – С. 96.

19. Analysis of by-product during carbon nanomaterial synthesis / T. Henarava, S. Zhdanok, O. Penyazkov, V. Grushevskiy, S. Leshev [Electronic resource] // ISRANALYTICA 2018 : The 21th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society, Tel Aviv, 23–24 January 2018 : book of abstracts / Bioforum; ed. : D. Avisar [et al.]. – Tel Aviv, 2018. – Mode of access: http://https://bioforumconf.com/isranalytica-abs/ou-tofhtml/isranalytica_2018/extractiondist_Tatsiana_Henarava.html. – Date of access: 26.08.2020.

20. Study of extraction of liquid pyrolysis products in hexane-acetonitrile system with the use gas chromatography-mass spectrometry method / T. Henarava, O. Penyazkov, T. Chernova, V. Sauchyn [Electronic resource] // ISRANALYTICA 2018 : The

21th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society, Tel Aviv, 23–24 January 2018 : book of abstracts / Bioforum; ed. : D. Avisar [et al.]. – Tel Aviv, 2018. – Mode of access: [http:// https://bioforumconf.com/isranalytica-abs/outofhtml/isranalytica_2018/analysisofby-Tatsiana_Henarava.html](http://https://bioforumconf.com/isranalytica-abs/outofhtml/isranalytica_2018/analysisofby-Tatsiana_Henarava.html). – Date of access: 26.08.2020.

21. The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons content in exhaust gases formed during carbon nanomaterials synthesis / S. M. Leschev, T. M. Henarava, K. A. Viazava, O. S. Rabinovich // Properties, Fabrication and Application of Nano-Materials and Nano-Devices : The International conference Nano M&D 2019, Paestum, 4–8 June 2019 : book of abstracts / University of Salerno ; ed. : A. Bartolomeo [et al.]. – Paestum, 2019. – P. 119.

22. Генарова, Т. Н. Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии ; Санкт-Петербург, 9–13 сентября 2019 г. : тез. докл. : в 6 т. / Рос. акад. наук ; редкол. : М. М. Котюков [и др.]. – Санкт-Петербург, 2019. – Т. 4. – С. 252.

23. Генарова, Т. Н. Извлечение полициклических ароматических углеводородов полярными органическими растворителями из пиролизных масел / Т. Н. Генарова, В. В. Левкина, С. М. Лещев // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии ; Санкт-Петербург, 9–13 сентября 2019 г. : тез. докл. : в 6 т. / Рос. акад. наук ; редкол. : М. М. Котюков [и др.]. – Санкт-Петербург, 2019. – Т. 4. – С. 253.

24. Henarava, T. Distribution of PAH between solid and liquid phases during deasphalting of pyrolysis oil of tires / T. Henarava, S. Leschev, V. Levkina // Chemistry of organoelement compounds and polymers 2019 : International conference, Moscow, 18–21 Nov. 2019 : book of abstracts / Nesmeyanov Institute of organoelement compounds ; ed. : Y. N. Bubnov [et al.]. – Moscow, 2019. – P. 302.

25. Генарова, Т. Н. Распределение полициклических ароматических углеводородов между твердой и жидкой фазами в процессе деасфальтизации пиролизного масла / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с междунар. участием), Нижний Новгород, 21–23 апреля 2020 г. : тез. докл. / ННГУ им. Н.И. Лобачевского; редкол. : А. В. Князев [и др.]. – Нижний Новгород, 2020. – С. 315.

Патент

26. Способ определения содержания полициклических ароматических углеводородов в отходящих газах пиролизных установок : заявка ВУ №а20190005 / Т. Н. Генарова, О. С. Рабинович, С. М. Лещев, О. Г. Пенязьков, С. А. Жданок, А. П. Чернухо, И. Ф. Буяков. – Опубл. 11.01. 2019 г. Решение о выдаче патента от 29.07.2020 г.

РЕЗЮМЕ

Генарова Татьяна Николаевна

«Экстракционная пробоподготовка продуктов пиролиза газовых смесей и резинотехнических отходов при их газовом хромато-масс-спектрометрическом анализе»

Ключевые слова: экстракция, продукты пиролиза, углеродные наноматериалы, полициклические ароматические углеводороды, отработанные автомобильные шины.

Цель диссертационной работы: разработка простых и эффективных методик экстракционной пробоподготовки продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси и резинотехнических отходов для повышения достоверности их качественного и количественного анализа газовым хромато-масс-спектрометрическим методом.

Методы исследования: жидкостная экстракция, фракционная перегонка, газовая хромато-масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, элементный анализ, кислотно-основное, окислительно-восстановительное и осадительное титрование.

Полученные результаты и их новизна: разработана методика пробоотбора полициклических ароматических углеводородов из газообразных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси в процессе синтеза углеродных наноматериалов, основанная на пропитке стекловолоконных фильтров полярным органическим малолетучим растворителем – диметилсульфоксидом, диэтиленгликолем или тетраэтиленгликолем. Предложена методика экстракционной пробоподготовки пиролизной воды с применением диссоциативной экстракции с последующим ГХ-МС анализом гидрофильных органических соединений, позволяющая провести более корректный их количественный анализ. Разработана методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, основанная на ступенчатом извлечении компонентов водой, этиленгликолем, диметилсульфоксидом и олеумом, которая позволила провести более достоверный анализ пиролизного масла ГХ-МС методом.

Степень использования: результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры аналитической химии БГПУ в курсах лекций по дисциплине «Аналитическая химия» и эффективно используются в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси и Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова.

Область применения результатов: анализ многокомпонентных смесей органических соединений, нефтей и нефтепродуктов.

РЭЗІЮМЕ

Генаравы Таццяна Мікалаеўна

**«Экстракцыйная пробападрыхтоўка прадуктаў піролізу
газавых сумесяў і гуматэхнічных адходаў
пры іх газавым храмата-мас-спектраметрычным аналізе»**

Ключавыя словы: экстракцыя, прадукты піролізу, вугляродныя нанаматэрыялы, поліцыклічныя араматычныя вуглеводароды, адпрацаваныя аўтамабільныя шыны, піроліз.

Мэта дысертцыйнай працы: распрацоўка простых і эфектыўных экстракцыйных метадык пробападрыхтоўкі прадуктаў піролізу прапан-бутанавай сумесі і гуматэхнічных адходаў для павышэння дакладнасці іх якаснага і колькаснага аналізу газавым храмата-мас-спектраметрычным метадам.

Метады даследавання: вадкасная экстракцыя, фракцыйная перагонка, газавая храмата-мас-спектраметрыя, ІЧ-спектраскапія, элементны аналіз, кіслотна-асноўнае, акісляльна-аднаўленчае і асаджальнае цітраванне.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: распрацавана метадыка пробаадбору поліцыклічных араматычных вуглеводародаў з газападобных прадуктаў піролізу прапан-бутанавай сумесі ў працэсе сінтэзу вугляродных нанаматэрыялаў, заснаваная на насычэнні шкловаалаконных фільтраў палярным арганічным малалятучым растваральнікам – дыметылсульфаксідам, дыэтыленгліколем або тэтраэтыленгліколем. Прапанавана метадыка экстракцыйнай пробападрыхтоўкі піролізнай вады з ужываннем дысацыятыўнай экстракцыі з наступным ГХ-МС аналізам гідрафільных арганічных злучэнняў, якая дазваляе правесці больш карэктны іх колькасны аналіз. Распрацавана метадыка экстракцыйнай пробападрыхтоўкі піролізнага масла, заснаваная на ступеньчатым выцягванні кампанентаў вадой, этыленгліколем, дыметылсульфаксідам і олеумам, якая дазволіла правесці больш дакладны аналіз піролізнага масла ГХ-МС метадам.

Ступень выкарыстання: вынікі дысертцыйнай работы ўкаранены ў навучальныя працэсы кафедры аналітычнай хіміі БДПУ у курсах лекцый па дысцыпліне “Аналітычная хімія” і эфектыўна выкарыстоўваюцца ў Інстытуце цепла- і масаабмену імя А. В. Лыкава НАН Беларусі і Маскоўскім дзяржаўным універсітэце ім. М. В. Ламаносава.

Галіны прымянення: аналіз шматкампанентных сумесяў арганічных злучэнняў, нафтаў і нафтапрадуктаў.

SUMMARY

Henarava Tatsiana Mikalaeuna

**«Extraction sample preparation of pyrolysis products
gaseous mixtures and rubber waste
during their gas chromatography-mass spectrometry analysis»**

Keywords: extraction, pyrolysis products, carbon nanomaterials, polycyclic aromatic hydrocarbons, waste automobile tires, pyrolysis.

The purpose: development of simple and effective extraction methods for sample preparation of pyrolysis products of propane-butane mixture and rubber waste to increase the reliability of their qualitative and quantitative analysis by gas chromatography-mass spectrometry method.

Methods: liquid extraction, fraction distillation, gas chromatography-mass spectrometry, IR spectroscopy, elemental analysis, acid-base, redox and precipitation titration.

The results and their novelty: a method was developed for sampling polycyclic aromatic hydrocarbons from the gaseous products of a propane-butane mixture pyrolysis during the synthesis of carbon nanomaterials, based on the impregnation of glass fiber filters with a polar organic non-volatile solvent: dimethyl sulfoxide, diethylene glycol or tetraethylene glycol. A technique has been proposed for the extraction sample preparation of pyrolysis water using dissociative extraction, followed by GC-MS analysis of hydrophilic organic compounds, which allows for a more correct quantitation. A technique for the extraction sample preparation of pyrolysis oil based on the consistent extraction of components with water, ethylene glycol, dimethyl sulfoxide and oleum was developed, which allowed a more reliable analysis of the pyrolysis oil by the GC-MS method.

Use category: results of dissertation used in educational process in the department of Analytical chemistry of BSPU in the course “Analytical Chemistry” and are effectively used at the A. V. Luikov heat and mass transfer Institute of the NAS of Belarus and Lomonosov Moscow State University.

Field of application: analysis of multicomponent mixtures of organic compounds, oils and petroleum products.



Подписано в печать 16.09.2020 г. Формат 60х84/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,62. Уч.-изд. л. 1,71.
Тираж 60 экз. Заказ 330.

Республиканское унитарное предприятие «Информационно-
вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий
№2/41 от 29.01.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.