

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 543.544.45
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693>

Поступило в редакцию 11.06.2018
Received 11.06.2018

**Т. Н. Генарова¹, В. В. Грушевский¹, П. Н. Кривошеев¹, академик О. Г. Пенязков¹,
И. Ф. Буяков², Ю. М. Дмитренко², академик С. А. Жданок³, А. П. Чернухо²**

¹*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

²*Передовые исследования и технологии, Минск, Республика Беларусь*

³*Национальная академия наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

**СОСТАВ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ПРИ ПИРОЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ**

Аннотация. Анализ отходящих газов установки пиролиза легких углеводородов в процессе синтеза углеродных наноматериалов является актуальной задачей не только для оценки количества образующихся вредных веществ, но и для обеспечения наибольшей производительности реактора и максимальной степени конверсии исходного сырья. Методом газовой хроматографии проведен качественный и количественный анализ отходящих газов: неконденсируемых газообразных фракций и адсорбируемых ароматических углеводородов. В результате экспериментов было установлено, что основными компонентами отходящих газов являются водород и метан. В соответствии с утвержденной в Республике Беларусь методикой измерены значения 16 полициклических ароматических углеводородов, обнаруженных в отходящих газах. Проведено сравнение полученных значений с нормативными предельно допустимыми концентрациями канцерогенов в воздухе. Установлено, что концентрации пирена, фенантрена, аценафтлена, аценафтена превышают норму в 1,5–6 раз, а содержание таких токсикантов, как бенз(а)антрацен, антрацен, бенз(а)пирен и дибенз(а, h)антрацен значительно превышают норму. Полученная информация позволяет оценить степень опасности для экологии и возможный вклад таких установок в загрязнение окружающей среды, а также прогнозировать защитные меры по снижению вредного воздействия.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, пиролиз пропан-бутановой смеси, хроматографический анализ отходящих газов

Для цитирования. Состав отходящих газов при каталитическом синтезе углеродных наноматериалов при пиролизном разложении пропан-бутановой смеси / Т. Н. Генарова [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 6. – С. 685–693. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693>

**Tatiana M. Henarava¹, Uladzimir U. Hrusheuski¹, Pavel M. Krivosheev¹, Academician Oleg G. Penyazkov¹,
Igar F. Buiakov², Yuriy M. Dmitrenko², Academician Siarhei A. Zhdanok³, Andrey P. Chernukho²**

¹*A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Advanced Research and Technologies, Minsk, Republic of Belarus*

³*National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

**WASTE GASES IN THE CATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS BY PYROLYTIC
DECOMPOSITION OF A PROPANE-BUTANE MIXTURE**

Abstract. It is known that during the process of carbon nanomaterials synthesis, gaseous products and various unknown hydrocarbons are formed. Thus, the production of carbon nanomaterials could damage the environment. A detailed analysis of all gaseous products during the pyrolysis process is needed in order to clarify the nature of the formed substances and to control the technological characteristics of the catalyst. The chemical composition study of exhaust gases was made on the facility of propane-butane mixture pyrolysis for the carbon nanomaterial synthesis. The analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of the extracts is made using a gas chromatography-mass spectrometry method. A quantitative analysis

of gases was made by gas chromatography coupled with a heat conduction detector and a flame ionization detector. It was established that the concentrations of some PAHs exceed 14, 20, 90 and 100 times much as a maximum permissible concentration in the air. It was found that the appropriate devices of carbon nanomaterial production should be used in order to eliminate the PAHs that are formed.

Keywords: carbon nanomaterials, pyrolysis of propane-butane mixture, analysis of exhaust gases, gas chromatography

For citation: Henarava T. M., Hrusheuski U. U., Krivosheev P. M., Penyazkov O. G., Buiakov I. F., Dmitrenko Yu. M., Zhdanok S. A., Chernuho A. P. Waste gases in the catalytic synthesis of carbon nanomaterials by pyrolytic decomposition of a propane-butane mixture. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 6, pp. 685–693 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-685-693>

Введение. Углеродные наноматериалы (УНМ) в настоящее время широко используются во многих областях науки и промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Область применения этих материалов постоянно расширяется, включая новые сегменты (нано- и микроэлектроника, альтернативная энергетика, нанокompозиты, сорбенты, строительные материалы, жидкие теплоносители и др.) [1–4].

В зависимости от параметров и качества применяемых углеродных наноматериалов (одно- или многослойные углеродные нанотрубки, степень упорядоченности и однородности, размеры и морфология) используют различные способы их получения, например, каталитический пиролиз легких углеводородов [5], плазменно-каталитический метод [6; 7], пиролиз в псевдооживленном слое [8] и мн. др. Одним из перспективных методов промышленного получения больших объемов УНМ является низкотемпературный пиролиз пропан-бутановой смеси. Данный метод имеет такие преимущества, как низкая стоимость используемых углеводородов, возможность реализовывать процесс синтеза наноматериала в относительно несложных по конструкции установках. Вместе с тем наряду с получением целевого продукта при синтезе образуется смесь газообразных веществ, химический состав и количество которых следует контролировать, особенно в условиях постоянного увеличения промышленного производства углеродных наноматериалов.

Мониторинг загрязняющих веществ в объектах окружающей среды давно уже стал насущной необходимостью. При этом постоянно меняется не только качественный и количественный состав загрязнителей, но и неуклонно растет их число. Степень опасности загрязнения атмосферного воздуха оценивается по двум основным классам веществ – канцерогенным веществам, которые способны вызывать злокачественные новообразования [9], и неканцерогенным веществам. Канцерогенные вещества влияют также на наследственность, индуцируя генетические нарушения. В настоящее время установлено, что более 1500 химических соединений, являющихся потенциальными загрязнителями атмосферы, обладают выраженными канцерогенными свойствами. Это полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [10], нитрозоамины, галогенуглеводороды и др. Содержание ПАУ и других канцерогенных веществ, попадающих в атмосферу с выбросами промышленных предприятий, составляет в крупных индустриальных центрах около 80 % от общего загрязнения окружающей среды.

Из анализа литературы известно, что при синтезе УНМ образуются водород, смесь предельных и непредельных легких углеводородов (метан, этилен и др.). Вместе с тем в научной литературе практически не изучен вопрос образования в таких процессах различных токсичных органических соединений и, в частности, ПАУ, которые синтезируются в результате пиролиза или неполного сгорания углеводородного сырья. При высоких температурах в результате пиролиза органических соединений образуются фрагменты молекул и радикалы, которые соединяются и образуют ПАУ. Состав конечных продуктов процесса зависит от углеводородного состава, температуры и от времени температурного воздействия на смесь веществ, подвергаемых пиролизу. ПАУ выделяются из зоны реакции в виде паров. Из-за низкого давления пара большинство ПАУ мгновенно концентрируются на частичках сажи, либо сами образуют мельчайшие частички. ПАУ, поступающие в атмосферу в газообразном виде, адсорбируются содержащимися в воздухе частицами.

Целью настоящей работы является исследование качественного и количественного состава отходящих газов в процессе синтеза углеродного наноматериала при каталитическом низкотемпературном пиролизе пропан-бутановой смеси на лабораторных установках для оценки количе-

ства образующихся токсичных веществ. Актуальность работы обусловлена, с одной стороны, тем, что полученные данные позволят оптимизировать работу установок с точки зрения параметров, обеспечивающих наибольшую производительность реакторов при максимальной степени конверсии исходного сырья, с другой стороны – необходимостью прогнозирования и постоянного контроля за эмиссией вредных веществ, которые при промышленных масштабах производства могут значительно ухудшать экологическую обстановку и наносить вред окружающей среде [11].

Материалы и методы исследования. *Условия пиролиза.* В работе исследовался процесс, реализованный на установке «Термо 10», которая предназначена для синтеза углеродных наноматериалов со средней производительностью 12–15 г/ч. Установка размещена на рамной конструкции, установленной в металлический электротехнический шкаф. Она состоит из реактора синтеза УНМ, систем электроснабжения (нагрев реактора), систем газоснабжения (пропан-бутан, воздух, азот), привода устройства удаления материала из реактора. Контроль предустановленных температурных и временных параметров процесса синтеза УНМ, а также его удаления из реактора в приемный контейнер осуществляется посредством автоматизированной системы управления.

Реактор синтеза представляет собой трубу из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 44 мм и толщиной стенки 4 мм, длиной 460 мм. На его наружной поверхности расположены электронагреватели, обеспечивающие равномерный нагрев стенок реактора на разных стадиях процесса. Перед проведением процесса синтеза внутренняя поверхность реактора обрабатывается особым образом для придания ей каталитических свойств. При этом на ней создаются активные центры роста – мельчайшие частицы металла, так называемые наноклапты, с характерными размерами 10–50 нм.

Устройство для удаления наработанного материала с поверхности реактора представляет собой вертикально расположенный цилиндрический патрубок с отфрезерованными на внешней поверхности крестообразными насечками и присоединенной сверху штангой, которая управляется линейным электроприводом «Festo». В нижней части реактора осаждения приварен цилиндр-переходник с уплотнительным кольцом для герметичного присоединения двухстенного металлического контейнера-накопителя УНМ.

Установка имеет три канала газоснабжения: воздух, пропан-бутан и азот. Первый канал используется на стадии окисления поверхности реактора (в течение 50 мин при температуре 800 °С) для ее очистки от остатков углерода и подготовки к очередной фазе синтеза. После этой фазы реактор продувается азотом в течение 2 мин. На следующей стадии для восстановления окисленной поверхности реактора и создания зародышей роста структурированного углерода в реактор в течение 20 мин подается пропан-бутановая смесь (расход – 0,2 л/мин). По завершении этой стадии выполняется основной рабочий режим процесса – синтез УНМ при расходе углеводородной смеси 0,8 л/мин в течение 50 мин при 750 °С. По его завершении производится повторная продувка реактора азотом.

Образованный на стенках реактора наноструктурированный углерод возвратно-поступательными ходами устройства для удаления наработанного материала перемещается со стенок реактора в контейнер-накопитель.

Для работы установки использовалась пропан-бутановая смесь производства белорусского газоперерабатывающего завода ПО «Белоруснефть», СТБ 2262–2012 «Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия».

Условия анализа неконденсируемых газов. Отбор отходящих газов осуществлялся из выхлопного патрубка с помощью газонепроницаемых шприцов объемом 150 мл с предварительным их вакуумированием.

Для выполнения хроматографических измерений использовали газовый хроматограф Agilent 7890А, оборудованный двумя калиброванными дозирочными петлями для ввода образца, которые подключаются к системе с помощью десятипортового газового крана. Для заполнения дозирочных петель используется пневматический модуль, позволяющий контролировать и задавать давление на входе петли.

Хроматографирование пробы происходит одновременно на двух капиллярных колонках. Колонка (Part No. CP7538) со стационарной фазой Molsieve 5A PLOT (25 м × 0,53 мм × 50 мкм) соединялась с детектором по теплопроводности для определения неорганических составляющих. Для определения органических составляющих пробы колонка (Part No. CP7355) со стационарной фазой PLOT PoraBOND Q (50 м × 0,53 мм × 10 мкм) через метанализер соединялась с пламенно-ионизационным детектором.

Условия хроматографирования: начальная температура колонки составляла 40 °С; после ввода пробы выдержка в течение 7 мин, затем температура термостата повышалась до 290 °С со скоростью 80 °С/мин, потом выдержка в течение 15 мин. Расход гелия – 90 мл/мин; температура модуля газового крана и дозирующих петель – 185 °С; объем дозирующей петли для пламенно-ионизационного детектора – 250 мкл; объем дозирующей петли для детектора по теплопроводности – 500 мкл; температура пламенно-ионизационного детектора – 300 °С; расход водорода – 40 мл/мин; расход воздуха – 450 мл/мин; температура детектора по теплопроводности – 300 °С.

Качественную идентификацию и количественное определение веществ, входящих в состав анализируемых образцов, осуществляли основываясь на времени удерживания и величинах отклика относительно калибровки по государственным стандартным образцам газовой смеси, аттестованным в соответствии с методикой СТБ ИСО 6142–2003.

Условия анализа ПАУ. Отбор проб проводили в соответствии со стандартной методикой СТБ 17.13.05-03–2008 с использованием ловушки на выхлопной системе установки для адсорбции образующихся соединений. Ловушка представляет собой разъемный картридж Supelco Filter Cartridge (Part No. 21031) с двумя стекловолоконными фильтрами Pall Corporation (Part No. T30269) диаметром 32 мм, с размером пор 0,2–5,0 мкм и адсорбентом Supelpak-2 (Part No. 20279) между фильтрами. Масса используемого адсорбента – 0,75 г. Объем отходящих газов, прошедших через ловушку, составил 40 л. Полученные фильтры и адсорбент помещали в вialу объемом 10 мл и экстрагировали дихлорметаном марки Fluka (Part No. 66740) объемом 7 мл.

Для анализа ПАУ использовали газовый хроматограф Agilent 7890А с капиллярной колонкой Agilent J&W DB-5MS-UI (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) (Part No. 122-5522UI). Газ-носитель: гелий (скорость потока – 1 мл/мин). Объем вводимой пробы – 1 мкл. Условия хроматографирования: температура термостата с момента ввода пробы повышалась от 80 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, затем выдержка в течение 20 мин. Для детектирования компонентов применялся масс-спектрометрический детектор Agilent 5975С с ионизацией электронным ударом, энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С. В случае качественного анализа экстрактов идентификацию соединений проводили по времени удерживания с помощью библиотеки масс-спектров NIST 98 в режиме полного набора ионов масс-детектора. С целью повышения избирательности и чувствительности метода количественный анализ экстрактов проводили при работе масс-спектрометрического детектора в режиме мониторинга выбранных ионов. Основные параметры хроматографического метода идентичны при проведении качественного и количественного анализов.

Количественный анализ проводили в соответствии со стандартной методикой, согласно которой определяли 16 индивидуальных полициклических углеводородов (нафталин, аценафтен, аценафтилен, антрацен, бенз(а)антрацен, бенз(г,һ,і)перилен, бензо(а)пирен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, дибенз(а,һ)антрацен, индено(1,2,3-с,д)пирен, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен, хризен). Для калибровки был использован стандартный раствор ПАУ концентрацией 2000 мг/мл Supelco (Part No. 48905-U), который был разбавлен до необходимых концентраций.

Результаты и их обсуждение. *Анализ неконденсируемых газов.* Анализ исходной пропан-бутановой смеси показал, что в ее составе присутствуют аргон, метан, этилен, этан, пропилен, пропан, бутан и изо-бутан. Состав баллона непостоянен и изменяется по мере расхода газовой смеси. Результаты измерений представлены в табл. 1. «Образец 1» – полный баллон, «Образец 2» – баллон израсходован на 80 %. Видно, что в полном баллоне наряду с пропаном, пропаном, бутаном и изо-бутаном, суммарно ~80 %, содержатся такие газы, как аргон, метан и этан, суммарно ~20 %. По мере расходования сжиженного газа в результате снижения в баллоне давления насыщенных паров в поступающей в установку газовой смеси преобладают бутан и изо-бутан ~70 %, аргон, метан и этан ~20 %.

Таблица 1. Результаты определения количественного состава исходной смеси пропан–бутан

Table 1. Results of the quantitative composition of the initial propane-butane mixture

Образец Sample	Компонент (об. %) Component (w. %)							
	Ar	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀
1	1,53	3,66	0,025	11,8	10,1	48,98	8,46	8,42
2	1,85	0	0	0	0,49	12,39	36,32	33,69

присутствует пропан ~12 %, незначительное количество пропилена и полностью отсутствуют метан, этен, этан и ацетилен.

Измерения состава отходящих газов установки проводились в основном с периодичностью 5 мин. Результаты анализов представлены в табл. 2. Из представленных данных видно, что наибольшее значение водорода наблюдается на начальном этапе синтеза – 72 %, затем происходит постепенное снижение содержания до 51 %. Содержание метана, напротив, возрастает с 20 % в начале цикла до 35 % при окончании синтеза. В отходящих газах практически не содержится ацетилен: если вначале наблюдается наличие следовых количеств 0,001–0,003 %, то во второй половине процесса его концентрация равна 0. Концентрации этилена и этана, напротив, возрастают в процессе синтеза с 0,1 и 0,44 % до 4 и 2,6 % соответственно. Для пропилена, как и в случае этилена и этана, также можно отметить увеличение значения концентрации с 0,02 % в начале цикла до 0,25 % на 45-й минуте. Если в начале (0 минут) образования УНМ содержание пропана, изо-бутана и бутана составляет 0,44, 2,78 и 3,81 %, то по окончании процесса количество этих соединений снижается до значений 0,25, 0,04 и 0,04 % соответственно.

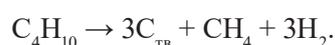
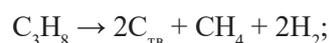
Таблица 2. Результаты определения количественного состава газовой среды в процессе пиролиза смеси пропан–бутан

Table 2. Results of the quantitative composition of the gaseous products during the pyrolysis of the propane-butane mixture

Образец Sample	Компонент (об. %) Component (w. %)								
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀
0 мин	72,77	21,62	0,003	0,10	0,44	0,02	0,44	2,78	3,81
10 мин	74,55	28,79	0,001	0,35	1,38	0,027	0,04	1,38	0
15 мин	70,11	28,55	0,001	0,5	1,73	0,006	0,055	0,005	0
20 мин	67,99	31,84	0,002	0,88	2,31	0,034	0,14	0,01	0,07
25 мин	66,83	33,23	0,001	1,28	2,62	0,095	0,195	0,026	0,03
30 мин	64,64	35,02	0,003	1,85	2,79	0,14	0,24	0,035	0,04
35 мин	60,39	34,185	0,002	2,44	2,72	0,19	0,26	0,02	0,04
40 мин	58,66	37,41	0,003	3,56	2,91	0,25	0,28	0,049	0,05
45 мин	51,46	34,76	0,003	3,96	2,59	0,25	0,25	0,04	0,04

По мере протекания процесса синтеза каталитическая активность поверхности, на которой происходит образование УНМ, снижается, что приводит к уменьшению скорости осаждения углерода на поверхности и к соответствующим изменениям состава отходящих газов.

На основе анализа состава отходящих газов можно предположить брутто-реакцию процесса синтеза углеродных наноматериалов:



Анализ ПАУ. Исследование экстрагированных компонентов отходящих газов проходило в два этапа – качественный и количественный анализ полученных образцов.

При качественном анализе химического состава экстрактов было обнаружено, что в отходящих газах присутствуют органические соединения, в том числе и полициклические ароматиче-

ские углеводороды (табл. 3). Значения в таблице представляют собой отношение (в %) площади пика вещества к общей площади интегрированных компонентов хроматограммы. Как видно, основную долю в отходящих газах составляют нафталин, стирол, инден и 2-метилнафталин. Следует отметить, что относительное количество опасных полициклических ароматических углеводородов, таких как антрацен и пирен, составляет в сумме примерно 2,21 %.

Т а б л и ц а 3. Компонентный состав экстрактов

T a b l e 3. Composition of extracts

Вещество Substance	Относительное содержание, % Relative content, %
Нафталин	31,60
Стирол	23,72
Инден	20,06
2-Метилнафталин	11,29
1,3-Диметилбензол	3,32
Этилбензол	2,77
3-Метил-1-этилбензол	2,69
Аценафтен	2,61
Бифенилен	2,52
Индан	2,35
Антрацен	1,18
Пирен	1,03

При количественном анализе экстрактов проводилось определение содержания 16 ПАУ. В табл. 4 представлены результаты определения содержания полициклических ароматических углеводородов в отходящих газах по сравнению с имеющимися литературными данными о допустимых пределах содержания ПАУ в воздухе и почве.

Т а б л и ц а 4. Допустимые пределы содержания ПАУ в соответствии с нормативными документами и измеренные концентрации ПАУ в экстрактах

T a b l e 4. Permissible limits of PAN content in accordance with regulatory documents and measured PAN concentrations in extracts

Соединение Compound	ОДК в почве, мг/кг APS in soil, mg/kg	ПДК в воздухе мг/м ³ MPS in air, mg/m ³	Концентрация в отходящих газах, мг/м ³ Concentration in exhaust gases, mg/m ³	Кратность превышения ПДК в воздухе Excess rate of MPS in air
Аценафтен	н. д.	0,5	2,94329	5,89
Аценафтилен	н. д.	1,5	3,13896	2,09
Антрацен	0,05	0,1	2,19508	21,95
Бенз(а)антрацен	0,02	0,005	0,07174	14,35
Бенз(а)пирен	н. д.	<0,00015	0,01362	90,80
Бенз(g,h,i)перилен	0,02	н. д.	0,00094	–
Бенз(b)флуорантен	0,025	н. д.	0,00397	–
Бенз(k)флуорантен	н. д.	н. д.	0,00314	–
Дибенз(a,h)антрацен	н. д.	0,000005	0,00051	102,00
Индено(1,2,3-c,d)пирен	0,025	н. д.	0,00394	–
Нафталин	0,015	20	10,55326	0,53
Пирен	н. д.	0,03	0,04693	1,56
Фенантрен	н. д.	0,8	2,13008	2,66
Флуорантен	0,015	н. д.	0,00618	–
Флуорен	н. д.	н. д.	1,91762	–
Хризен	0,02	н. д.	0,05146	–

П р и м е ч а н и я: ПДК – предельно допустимая концентрация данного вещества; ОДК – ориентировочно допустимая концентрация данного вещества; н. д. – нет данных.

N o t e s: MPS – maximum permissible concentration of a given substance; APC – approximate permissible concentration of the substance; n. etc. – no data available.

В отходящих газах установки получения УНМ наибольшее значение концентраций имеют следующие ПАУ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, антрацен, фенантрен и флуорен. Концентрации пересчитаны по отношению к объему экстрагента и объему отходящих газов, прошедших через ловушку (в табл. 4 указаны приведенные значения концентраций). Стандартное отклонение измерений не превышало $\pm 20\%$. При сравнении измеренных величин содержания веществ нормируемых по предельно допустимым концентрациям (ПДК) в воздухе видно, что количество ПАУ значительно превышает разрешенную величину.

Полициклические ароматические углеводороды относятся к токсичным и канцерогенным химическим соединениям, степень токсичности которых зависит от структуры вещества. Наиболее опасными из этих веществ являются бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен, вследствие чего концентрацию этих соединений контролируют в окружающем воздухе вблизи ТЭЦ и других производственных предприятий. Канцерогенной активностью обладают и многие производные ПАУ с различными функциональными группами. Поэтому несмотря на отсутствие данных о воздействии некоторых полициклических ароматических углеводородов (например, флуорен или бенз(к)флуорантен) на здоровье человека, или их недостаточность, следует измерять и оценивать содержание этих веществ. В настоящее время в Российской Федерации существуют методики, в которых определяется только бенз(а)пирен или нафталин, антрацен, флуорантен, фенантрен, пирен и хризен, в отличие от зарубежных методик (США, ЕС) определения полиароматических углеводородов в воде, воздухе или почве, в которых определяют 16 или 24 приоритетных ПАУ. Этим методикам аналогичен и соответствует Государственный стандарт Республики Беларусь СТБ 17.13.05-03-2008/ISO 11338-1:2003 «Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах», часть 1 – «Отбор проб» и часть 2 – «Подготовка проб, очистка и определение». Количественный анализ экстрактов на содержания 16 ПАУ проводился в соответствии с указанным нормативным документом.

Заключение. Измерения состава отходящих газов работающей установки показали, что основными компонентами являются водород и метан. Из представленных данных видно, что наибольшее значение водорода наблюдается на начальном этапе синтеза $\sim 75\%$, а затем происходит постепенное снижение содержания до $\sim 51\%$. Содержание метана, напротив, возрастает к окончанию синтеза почти в 2 раза. В отходящих газах практически не содержится ацетилен, а содержание этилена и этана к моменту окончания синтеза увеличивается примерно в 40 и 6 раз по сравнению с начальными значениями соответственно. Содержание пропилена в процессе работы установки увеличивается более чем в 10 раз, а величины значений содержания пропана, изо-бутана и бутана по окончании процесса синтеза наноматериала снижаются практически до нулевого значения. Такие изменения состава отходящих газов в процессе пиролиза исходных углеводородов обусловлены процессом дезактивации каталитической поверхности осаждения углеродных наноматериалов.

Установлено, что изменение состава исходной пропан-бутановой смеси в результате расходования баллона не оказывает существенного влияния на качественный и количественный состав отходящих газов установки синтеза УНМ.

В работе проведено комплексное определение и измерение концентраций веществ, содержащихся в отходящих газах установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов, а также динамика изменений значений этих составляющих в процессе работы установки. Для этого в процессе мониторинга отходящие газы разделялись на поглощаемую и непоглощаемую ловушкой части, качественный и количественный состав которых затем был исследован. Проведенные эксперименты показали, что при пиролизе пропан-бутановой смеси в описанных выше условиях помимо углеродного наноматериала и неконденсируемых газообразных продуктов образуются полициклические ароматические углеводороды. В соответствии с утвержденной в Республике Беларусь методикой измерены значения 16 ПАУ, обнаруженных в отходящих газах. Проведено сравнение полученных значений с нормативными предельно допустимыми концентрациями канцерогенов в воздухе. Установлено, что концентрации пирена, фенантрена, аценафтилена, аценафтена превышают норму в 1,5–6 раз, а содержание таких токсикантов, как бенз(а)-

антрацен, антрацен, бенз(а)пирен и дибенз(а,һ)антрацен превышают норму более чем в 14, 20, 90 и 100 раз соответственно. Полученная информация позволяет оценить степень опасности для экологии и возможный вклад таких установок в загрязнение окружающей среды, а также прогнозировать защитные меры по снижению вредного воздействия.

Список использованных источников

1. Улучшение эксплуатационных свойств эластомерных композиций введением углеродных наноматериалов / К. В. Вишневецкий [и др.] // ИФЖ. – 2012. – Т. 85, № 5. – С. 1000–1005.
2. Влияние углеродных наноматериалов на свойства лакокрасочных покрытий / С. А. Жданок [и др.] // ИФЖ. – 2011. – Т. 84, № 6. – С. 1158–1161.
3. Влияние многостенных нанотрубок на прививку транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты к макромолекулам полиолефинов / Ю. М. Кривогуз [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 4. – С. 47–54.
4. Плиско, Т. В. Структура и свойства дисперсий многостенных углеродных нанотрубок в N,N-диметиламиде / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 3. – С. 67–70.
5. Исследование процесса синтеза углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси, на NiMgY катализаторах / Д. А. Турлаков [и др.] // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование: сб. тр. – Тамбов, 2006. – С. 51–52.
6. Об условиях формирования углеродных наноструктур на стальной поверхности реактора из продуктов разложения углеводородов в низкотемпературной плазме. Анализ материала по глубине, гипотеза механизма роста / С. А. Жданок [и др.] // ИФЖ. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 491–497.
7. Разложение летучих органических соединений в плазменно-каталитическом реакторе / С. А. Жданок [и др.] // ИФЖ. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 358–363.
8. Моделирование нестационарных процессов каталитического синтеза углеродных нанотрубок в псевдооживленном слое / О. С. Рабинович [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – № 1(48). – С. 3–14.
9. Комплексный характер влияния полициклических ароматических углеводородов на метаболические процессы как важный фактор, определяющий особенности их канцерогенной активации / А. Г. Сыса [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 1. – С. 53–56.
10. Грушевский, В. В. Мониторинг полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / В. В. Грушевский // Біялогія і хімія. – 2013. – № 12. – С. 61–68.
11. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / Nazly E. Sánchez [et al.] // Fuel. – 2013. – Vol. 107. – P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065>

References

1. Vishnevskii K. V., Shashok Z. S., Prokopchuk N. R., Krauklis A. V., Zhdanok S. A. Improvement of the service properties of elastomer compositions by introduction of carbon nanomaterials. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2012, vol. 85, no. 5, pp. 1086–1091. <https://doi.org/10.1007/s10891-012-0750-6>
2. Zhdanok S. A., Krauklis A. V., Borisevich K. O., Prokopchuk N. P., Nikolaichik A. V., Stanovoi P. G. Influence of carbon nanomaterials on the properties of paint coatings. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2011, vol. 84, no. 6, pp. 1242–1246. <https://doi.org/10.1007/s10891-011-0590-9>
3. Krivoguz Yu. M., Krauklis A. V., Pesetskii S. S., Zhdanok S. A., Borisevich K. O. Effect of multiwalled nanotubes on grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid onto polyolefin macromolecules. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 4, pp. 47–54 (in Russian).
4. Plisko T. V., Bilydukevich A. V. Structure and properties of the dispersions of multi-walled carbon nanotubes in N,N-dimethylacetamide. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 3, pp. 67–70 (in Russian).
5. Turlakov D. A., Tkachev A. G., Negrov V. L. Investigation of the synthesis of carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of propane-butane mixture on NiMgY catalysts. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, innovacionnye tekhnologii, professional'noe obrazovanie: sbornik trudov [Fundamental and applied studies, innovation technologies, professional education: collection of works]*. Tambov, 2006, pp. 51–52 (in Russian).
6. Zhdanok S. A., Buyakov I. F., Krauklis A. V., Borisevich K. O., Kiyashko M. V. On the conditions of formation of carbon nanostructures on the steel reactor surface from the products of hydrocarbon decomposition in a low-temperature plasma. Depth analysis of the material, hypothesis of the growth mechanism. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 533–539. <https://doi.org/10.1007/s10891-011-0501-0>
7. Zhdanok S. A., Gorbатов S. V., Mikhailov A. A., Plevako K. F., Plevako F. V., Prikhod'ko E. N., Shushkov S. V. Decomposition of volatile organic compounds in a plasma-catalytic reactor. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2009, vol. 82, no. 2, pp. 355–360. <https://doi.org/10.1007/s10891-009-0186-9>
8. Rabinovich O. S., Borodulya V. A., Blinova A. N., Kuznetsov V. L., Delidovich A. I., Krasnikov D. V. Modeling of nonstationary processes of catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized bed. *Theoretical Foundation of Chemical*, 2014, vol. 48, no. 1, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1134/s0040579514010114>

9. Sysa A. G., Panibrat O. V., Babenko A. S., Shabunya P. S., Fatykhova S. A., Kiselev P. A. Complex nature of the influence of polycyclic aromatic hydrocarbons on the metabolic processes as an important determinant of their carcinogenic activation. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 1, pp. 53–56 (in Russian).

10. Grushevskiy V. V. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental objects. *Biyalogiya i khimiya [Biology and Chemistry]*, 2013, no. 12, pp. 61–68 (in Russian).

11. Sánchez N. E., Salafranca J., Callejas A., Millera Á., Bilbao R., Alzueta M. U. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Fuel*, 2013, vol. 107, pp. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.065>

Информация об авторах

Генарова Татьяна Николаевна – науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru.

Грушевский Владимир Владиславович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grushevskiy_v@mail.ru.

Кривошеев Павел Николаевич – канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pavlik@dnpr.itmo.by.

Пенязьков Олег Глебович – академик, д-р физ.-мат. наук, директор. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: penyaz@dnpr.itmo.by.

Буяков Игорь Федорович – канд. техн. наук, заведующий лабораторией. Передовые исследования и технологии (ул. Совхозная, 1, 223058, Лесковка, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: buyakov@artech.by.

Дмитренко Юрий Михайлович – канд. техн. наук, заведующий лабораторией. Передовые исследования и технологии (ул. Совхозная, 1, 223058, Лесковка, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: dmitrenko@artech.by.

Жданок Сергей Александрович – академик, д-р физ.-мат. наук. Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ceo@art-pte.com.

Чернухо Андрей Павлович – заместитель директора. Передовые исследования и технологии (ул. Совхозная, 1, 223058, Лесковка, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: chern@artech.by.

Information about the authors

Henarava Tatiana Mikalaeuna – Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru.

Hrushevskiy Uladzimir Uladzislavovich – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushevskiy_v@mail.ru.

Krivosheev Pavel Nikolaevich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pavlik@dnpr.itmo.by.

Penyazkov Oleg Glebovich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Director. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: penyaz@dnpr.itmo.by.

Buiakov Igar Fedaravich – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory. Advanced Research and Technologies (1, Sovkhoznaya Str., 223058, Leskovka, Minsk Region, Republic of Belarus). E-mail: buyakov@artech.by.

Dmitrenko Yuriy Mihaylavich – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory. Advanced Research and Technologies (1, Sovkhoznaya Str., 223058, Leskovka, Minsk Region, Republic of Belarus). E-mail: dmitrenko@artech.by.

Zhdanok Siarhei Alaksandravich – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics). National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ceo@art-pte.com.

Chernukho Andrey Paulavich – Deputy director. Advanced Research and Technologies (1, Sovkhoznaya Str., 223058, Leskovka, Minsk Region, Republic of Belarus). E-mail: chern@artech.by.