

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ им. М.М. АДЫШЕВА НАН КР
ИНСТИТУТ СЕЙСМОЛОГИИ НАН КР И КЫРГЫЗСКО -
РОССИЙСКИЙ СЛАВЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Б.ЕЛЬЦИНА**

ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 25.17.555

На правах рукописи

УДК: 615.15:541.12:(575.2).(043.3)

КЕМЕЛОВ КУБАТ АМАНТУРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В ВОДОМАЗУТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ НА
ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И СНИЖЕНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В
ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

25.00.36 - Геоэкология

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Бишкек – 2019

Работа выполнена в Кыргызско-Турецком Университете «Манас» и в Институте горного дела и горных технологий им. академика У. Асаналиева КГТУ им. И. Раззакова МОН КР

Научный руководитель: **Самбаева Дамира Асанакуновна**, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Промышленная безопасность», Института горного дела и горных технологий им. академика У. Асаналиева КГТУ им. И. Раззакова МОН КР

Официальные оппоненты: **Тойбаев Кенжехан Дуйсебаевич**, доктор технических наук, академический профессор Казахского головного архитектурно-строительной академии, Республика Казахстан, г. Алматы

Оторова Сайрагуль Турсуновна, кандидат технических наук, зав. кафедрой «Аграрно-технических дисциплин» Нарынского государственного университета им. С. Нааматова

Ведущая организация: Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, адрес: 010000, Республика Казахстан, г. Тараз, ул. Толеби, 60.

Защита состоится «31» «мая» 2019 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 25.17.555 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук при Институте геологии им. М. М. Адышева, Институте сейсмологии НАН КР и Кыргызско-Российском Славянском университете им. Б.Ельцина по адресу: 720481, г. Бишкек, бульвар Эркиндик, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геологии им. М. М. Адышева НАН КР, по адресу: 720481, г. Бишкек, бульвар Эркиндик, 30; Института сейсмологии НАН КР, по адресу: 720060, г. Бишкек, микрорайон Асанбай, 52/1 и Кыргызско-Российского Славянского университета им. Б.Ельцина, по адресу: 720000, г. Бишкек, ул. Киевская, 44 и на сайте диссертационного совета Д 25.17.555 <http://disignan.com.kg/> и на сайте ВАК КР: <https://vak.kg>.

Автореферат разослан «26» апреля 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук



Егембердиева К.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Известно, что при горении органического топлива образуются различные газообразные и твердые вещества, в том числе полициклические ароматические углеводороды. Особое место при этом занимает бенз(а)пирен (БП), который содержится в составе сажевых частицах дымовых газов. Бенз(а)пирен ($C_{20}H_{12}$) относится очень к сильным канцерогенным веществам, обладает свойством биологической аккумуляции и оказывает мутагенное действие на компоненты окружающей среды. Предельно допустимая концентрация (ПДК) бенз(а)пирена составляет: максимально-разовая $0,001 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная 10^{-6} мг/м^3 , в рабочей зоне $0,00015 \text{ мг/м}^3$, что и означает о его токсичности, даже при малых следовых концентрациях. Обычно, в процессах горения углеводородного топлива (г, ж, т) бенз(а)пирен адсорбируется на сажевых частицах дымовых газов и постепенно рассеивается в окружающей природной среде. Здесь следует отметить, что механизмы образования бенз(а)пирена в газожидкостной среде сложные и соответственно схемы его синтеза обусловлены расчетами констант сопряженных химических реакций (Лукачев С. В., 1999). Проведенные в этом направлении работы в модельных условиях в основном посвящены разработке средств измерения и анализа больших групп полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). При этом основным определяющим параметром образования бенз(а)пирена и снижение его концентраций в газовой фазе является модифицирование состава исходной топливной смеси, уменьшение коэффициента избытка воздуха (альфа - фактор), создание развитой поверхности и гетерогенности фаз, а также оптимизация времени пребывания продуктов сгорания в газовой фазе (Бакиров Ф.Г., 1989). Исходя из этих положений целесообразно увеличить поверхность контакта взаимодействующих фаз в зоне горения топлива, принять меры по снижению концентраций токсичных продуктов сгорания, в том числе бенз(а)пирена в газовой фазе.

Изучение системы бенз(а)пирен - вода - кислород при различных соотношениях исходных компонентов и в широких интервалах изменения температуры, апробация модельных расчетов в процессах приготовления и сжигания водомазутных эмульсий (ВМЭ) в отдельных котлоагрегатах малой и средней мощности типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М Теплокоммунэнерго, г.Бишкек и снижения концентрации загрязняющих веществ, в том числе, бенз(а)пирена в дымовых газах, определяет **актуальность** научной задачи.

Связь темы диссертации с крупными научными программами (проектами) и основными научно-исследовательскими работами, проводимыми образовательными и научными учреждениями. Диссертационная работа проводилась в соответствии с планом НИР КТУ

«Манас», проект: «Разработка физико-химических основ термической деструкции стойких органических загрязнителей и снижение их концентраций в окружающей природной среде» (МОН КР, 2012-2017 гг., № гос. регистрации 0007082).

Целью исследования является снижение концентрации бенз(а)пирена в дымовых газах путем приготовления и сжигания водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР-4/13 и ПТВМ-30М.

В соответствии с поставленной целью определены следующие **задачи исследования**:

- экспериментальное определение концентрации бенз(а)пирена в сажевых частицах газовой фазы на основе жидкостной хроматографии типа Agilent 1200(HPLC), «Waters 2690 Separations Module», флуоресцентным спектрометром “Fluoromax - 4” и газовой хроматографии типа Agilent 7890 (GC);

- физико-химическое моделирование процесса деструкции бенз(а)пирена ($C_{20}H_{12}$) в среде $H_2O - O_2$ при различных соотношениях газожидкостных потоков, температуры и расчет концентрации углерод, водород, кислородсодержащих частиц в газовой фазе;

- разработка принципиальной технологической схемы приготовления и подачи водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М и снижение концентрации бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов;

- расчет экологического ущерба загрязнения воздуха бенз(а)пиреном дымовых газов до и после осуществления природоохранных мероприятий и выдача практических рекомендаций.

Научная новизна работы. Впервые изучены системы: бенз(а)пирен - кислород, бенз(а)пирен - вода, бенз(а)пирен - вода - кислород и рассчитаны равновесные составы и концентрации компонентов, частиц и их распределения в газовой фазе при различных температурах и соотношениях газожидкостных потоков; установлено, что в системе $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:10:1) конденсированный углерод и ацетилен не образуются, т.е. увеличение отношения Н/С привело к уменьшению интенсивности сажеобразования и соответственно бенз(а)пирена в газовой фазе. Выявлена закономерность изменения свойств системы (удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия, удельная теплоемкость, динамическая вязкость, теплопроводность, число Прандтля); составлена принципиальная технологическая схема приготовления и подачи водомазутных эмульсий (ВМЭ) в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М Теплокоммунэнерго, г.Бишкек; установлено влияние воды в водомазутных эмульсиях на процессы образования и снижения бенз(а)пирена в газовой фазе; осуществлена

экологическая оценка величины ущерба бенз(а)пирена до и после осуществления природоохранных мероприятий.

Практическая значимость полученных результатов. Физико-химические и термодинамические параметры системы: $C_{20}H_{12} - O_2$ (1:1), $C_{20}H_{12} - H_2O$ (1:1), $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:1:1), $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:10:1) могут быть использованы в специальных курсах геоэкологии. Снижение концентрации загрязняющих веществ (SO_2 , NO_x , CO , C_xH_y), в том числе бенз(а)пирена в газовой фазе составила более 50%, а утилизация сточной воды в процессе приготовления водомазутных эмульсий достигла 10%, соответственно разработанная технологическая схема по приготовлению и сжиганию водомазутных эмульсий полезны в промышленных котлоагрегатах малой и средней мощности.

Экономическая значимость полученных результатов. Использование водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13, ПТВМ - 30М позволяет экономить топливо до 3%, а снижение загрязняющих веществ в газовой фазе приводит к уменьшению ущерба и на их основе платежей.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- методология определения концентрации бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов (отбор пробы, перевод $C_{20}H_{12}$ в жидкую фазу и анализ);

- физико-химические модели деструкции системы: $C_{20}H_{12} - O_2$ (1:1), $C_{20}H_{12} - H_2O$ (1:1), $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:1:1), $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:10:1), равновесные составы и концентрации компонентов, частиц, конденсированных веществ, и их распределение в газовой фазе;

- закономерности изменения свойств компонентов и параметров системы (удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия, удельная теплоемкость, динамическая вязкость, теплопроводность, число Прандтля);

- вода, как присадка в системе $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ и условие исключения образования в газовой фазе конденсированного углерода и ацетилена;

- принципиальная технологическая схема приготовления и подачи водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13; ПТВМ - 30М Теплокоммунэнерго, г.Бишкек и оценка величины ущерба бенз(а)пирена в дымовых газах до и после осуществления природоохранных мероприятий.

Личный вклад соискателя заключается в исследовании гетерогенной сложной многокомпонентной системы: топливо (ж) - вода - воздух, расчета физико-химических и термодинамических ее параметров, в экспериментальном определении концентрации бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов на основе жидкостной хроматографии типа Agilent

1200 (HPLC), «Waters 2690 Separations Module», флуоресцентным спектрометром «Fluoromax - 4» и газовой хроматографии типа Agilent 7890 (GC), составлении принципиальной технологической схемы приготовления и подачи водомазутных эмульсий (ВМЭ) в котлоагрегатах типа ПТВМ - 30М и ДКВР-4/13, осуществлении экологической оценки величины ущерба бенз(а)пирена в дымовых газах в процессе использования и сжигания водомазутных эмульсий.

Апробация результатов исследований. Основные результаты исследования докладывались на международных научно - практических конференциях: «Современное развитие химических, биологических наук и педагогическое образование» (КГУ им. И. Арабаева, Бишкек, 2013); «Насирдин Исанов - государственный деятель Кыргызской Республики» (КГУСТА им. Н. Исанова, Бишкек, 2013); «О Кыргызско-Российском сотрудничестве за период 1785 - 2013 гг. и его перспектива» (КРСУ им. Б. Ельцина, Бишкек, 2013); «International conference on environmental science and technology» (Турция, Невшехир, 2013); «Современное развитие химических, биологических наук и педагогическое образование» (КГУ им. И. Арабаева, Бишкек, 2014); «III Уркунбаевские чтения» (Казахстан, Тараз, 2015); «International Conference on Civil and Environmental Engineering» (Турция, Невшехир, 2015); «17th International Conference on Environmental Pollution, Restoration and Management (Германия, Берлин, 2015), «The Eurasian Agriculture and Natural Sciences Congress» (КТУ «Манас», Бишкек, 2017); научных семинарах отделения экологической инженерии КТУ «Манас» (Бишкек, 2015-2018 гг.) и расширенном заседании кафедры «Промышленная безопасность» ИГДиГТ (Бишкек, 2018-2019 гг.).

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. По материалам диссертации опубликовано 12 научных статей, в том числе в издательствах, входящих в систему РИНЦ.

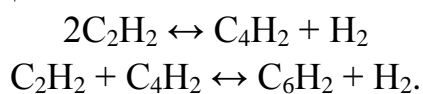
Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и приложения. Перечень использованной литературы включает 284 наименований. Работа изложена на 162 страницах компьютерного текста, включающего 31 таблицу, 38 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены основные защищаемые положения, приводятся методы исследований, определена научная новизна, практическая ценность работы, а также отмечены публикации, апробация результатов и кратко излагается структура диссертации.

Бенз(а)пирен - как техногенный продукт разложения и окисления органического топлива

Топливо органического происхождения состоит из различных углеводородов, в том числе полиароматических (ПАУ), соответственно бенз(а)пирен может содержаться как в исходном топливе, так и в продуктах его сгорания. В топливе ПАУ содержатся в широком диапазоне, например, в бензине с температурой кипения 225°C содержатся нафталин и алкилнафталины. Мазут состоит из 28% ароматических углеводородов (Лоргвел Ж.П., 1982). Здесь следует отметить, что часть исходного топлива при высоких температурах, не участвуя в реакциях пиролиза, переходит за счет естественного испарения в отходящие газы. Учитывая это, можно сделать вывод, что ПАУ содержащийся в исходном топливе, может перейти прямо в отходящие газы, минуя зону пламени. Это означает, что процесс горения (т.е. окисление углеводорода) не обязателен для возникновения бенз(а)пирена. В основу другой модели образования бенз(а)пирена положены процессы полимеризации - конденсации. Бенз(а)пирен образуется в результате конденсации бензольных колец или в процессе деструкции ароматических соединений на более легкие соединения и в дальнейшем полимеризация при высоких температурах (Лукачев С.В., 1999). При горении даже метилового спирта может образоваться бенз(а)пирен, в исходном составе которого не содержатся ПАУ. В таких процессах большую роль играет содержание кислорода в зоне пламени. Отсутствие или нехватка кислорода увеличивают образование сажи до 40% (Бакиров Ф.Г., 1989), а это в свою очередь приводит к увеличению концентрации бенз(а)пирена, так как последний является промежуточным элементом в образовании сажи. При высоких температурах, а также при отсутствии воздуха создается условие для возникновения зародышей ПАУ, а при низких температурах бензольные кольца не образуют ПАУ (Беджер Г.М., 1966). Образование ПАУ и бенз(а)пирена происходит только в пределах от 800 до 1600 К (Лахае Дж., 1978). Механизмы образования и роста бенз(а)пирена (ионные и радикальные схемы) приведены в исследованиях Беджера Г.М., где при температуре 1000 К разрываются связи углерод - углерод (С - С), углерод - водород (С - Н) и появляются свободные радикалы. Разрываются углеводородные длинные цепи, участвуя в дальнейшем синтезе ПАУ, но при этом ароматические кольца остаются целыми. В первом этапе удлиняются короткие цепи (с 2 или 3 связями как ацетилен, образуя C₆ - C₄ соединение по схеме:



В результате процессов циклизации и дегидратации двух таких соединений образуется бенз(а)пирен (рис. 1), (Беджер Г.М., 1966; Лукачев С.В., 1999; Лоргвел Ж.П., 1982):

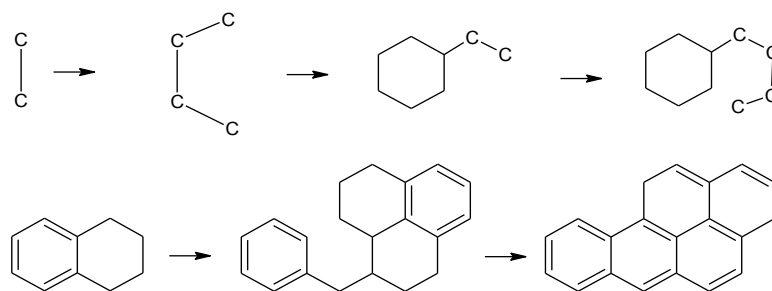


Рис. 1. Схема образование БП по Г.М. Беджеру, 1966

В работах Д.А. Миллера и Х. Рихтера указывается, что ключевым элементом образования бенз(а)пирена является радикал пропаргил, где два радикала образуют ароматическое кольцо (рис. 2.), (Миллер Д.А., 1990, Рихтер Х., 2000):

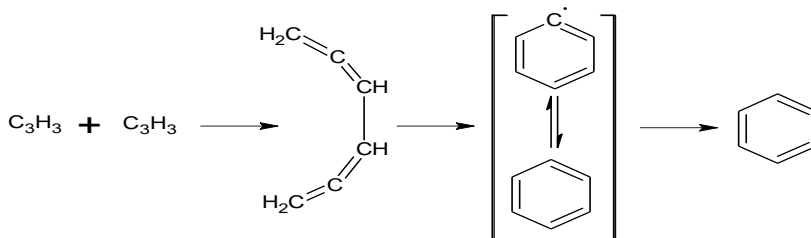


Рис. 2. Образование ароматических колец из двух радикалов пропаргила (C_3H_3) по Д.А. Миллеру (1990) и Х. Рихтеру (2000)

Н.В. Лавров в своих исследованиях предлагает схему образования бенз(а)пирена, в котором суммарное уравнение предложено в виде:

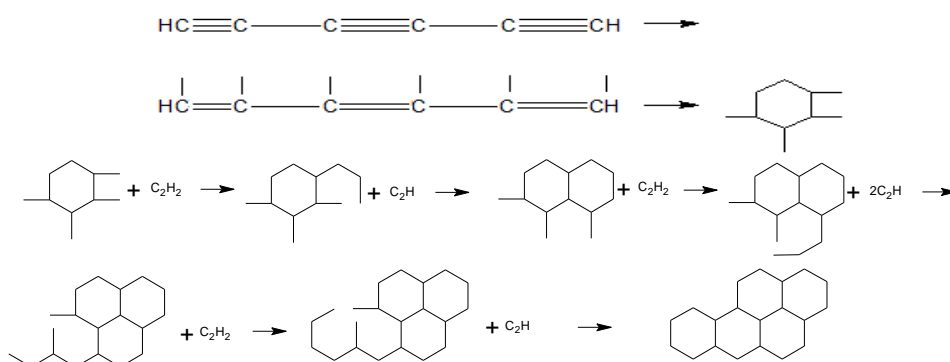


Рис. 3. Образование БП по Н.В. Лаврову и С.В. Лукачеву (1999)

Схема образования бенз(а)пирена по С.В. Лукачеву (1999) основана на превращении ацетилена в бирадикал ацетилена: $HC \equiv CH \rightarrow -HC = CH-$ с последующим удлинением цепи, реакциями циклизации и полимеризации, т.е. как один из начальных этапов процесса сажеобразования. В расчетах и в экспериментах М. Френклайха (1994) соединения ацетилена с C_4H_5

происходит в низких температурах, а реакция соединения ацетилена с C_4H_3 происходит при высоких температурах (рис. 4).

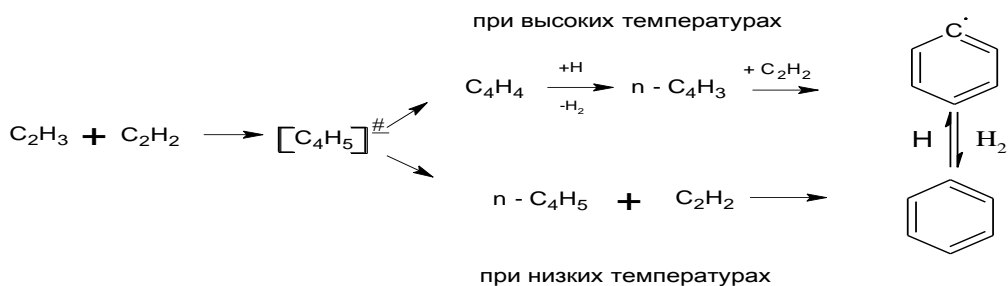


Рис. 4. Образование начальных ароматических колец по М. Френклайху (1994)

Таким образом, геохимический механизм образования бенз(а)пирена многофакторная сложная задача и в основном зависит от процесса организации сжигания углеводородного топлива. Отмечено, что зоны интенсивного образования и разложения бенз(а)пирена при сжигании углеводородных топлив (г, ж, т) соответствуют максимальным концентрациям продуктов пиролиза исходного топлива. Соответственно, подготовка топливно - воздушной смеси за счет частичного добавления воды к топливу в виде водотопливных эмульсий до поступления последнего в зону горения позволяет существенно снизить интенсивность образования сажи, т.е. конденсированного углерода (C_c), и вследствие этого и бенз(а)пирена. С учетом этих обстоятельств в настоящей работе изучены процессы деструкции системы: бенз(а)пирен - кислород, бенз(а)пирен - вода, бенз(а)пирен - вода - кислород при различных температурах и соотношениях газо-жидкостных потоков с целью изменения соотношения водорода и углерода (H/C) в исходной топливной смеси, что и привело к уменьшению интенсивности сажеобразования и соответственно бенз(а)пирена в газовой фазе при сжигании водомазутной эмульсии (Кемелов К.А., Самбаева Д.А., Маймеков З.К., 2015).

Экспериментальное определение концентрации бенз(а)пирена в газовой фазе

Эксперименты проводились на хроматографических оборудовании типа «Agilent Technologies 7890A» (ГХ), «Agilent 1200» (HPLC - Agilent Technologie) и «Waters 2690 Separations Module» (Waters Alliance) снабженных бинарным градиентным насосом, дегазатором подвижной фазы, автоматическим устройством ввода пробы, термостатированных колонок, диодно-матричным детектором. В опытах также был использован флуориметрический детектор «RF 551» (Shimadzu). Сбор и обработка данных произведены на основе программно-аппаратного комплекса «Chemstation», «Waters Alliance», а при регистрации спектров поглощения и эмиссии исследуемых соединений применен «Fluoromax - 4» (HORIBA

Scientific). Используются хроматографические колонки: C18 (250×46 мм) (Phenomenex, США) и Eclipse XDB - C18 (150×4,6 мм, размер частиц - 5 мкм) (Agilent Technologies, США) (Кемелов К.А., Берлин, 2015). Отбор пробы бенз(а)пирена из дымовой трубы котлоагрегатов типа ПТВМ - 30М и ДКВР - 4/13, работающих на углеводородном топливе осуществлен газоуловителем типа Vortex Ultra Flow (1) (проба отборная труба длиной 1 м; насадка с фильтром; 1,6 мкм тканевые стеклянные фильтры фирмы «Whatman»; аппарат для измерения объемного расхода дымового газа) и универсальным газоанализатором УГ - 2 (2) (со штоком для измерения объема отсасываемого газа; насадка, фильтр с синей лентой) по стандартной методике 5506 и 5515 «NIOSH Manual of Analytical Methods» (Кемелов К.А., Молдобаев М.Б., 2013).

Отмечено, что бенз(а)пирен является промежуточным продуктом в процессе сажеобразования, поэтому сначала осуществлен отбор проб твердой фазы (сажи) дымовых газов /0,6 г/м³ (1); 0,1 г/м³ (2)/. Пробы сажи, завернутые в листовую фольгу до начала анализа, содержались в холодильнике, затем они перенесены в специальные пробирки с 5 мл раствором ацетонитрила. Далее, все пробирки погружены в ультразвуковую водяную баню типа «Elmasonic S30h» в течение 30 минут. После этого полученный раствор с помощью шприца пропусклся через фильтр с отверстием 0,45 мкм, и затем направлен в специальную кювету. С кюветы проба жидкости передана на анализ содержания бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов.

Пробы исследуемой жидкости возбуждались спектрофлуориметром «Fluoromax – 4» при длинах волн: 250, 260, 290, 298, 286, 350, 370, 388 нм. В результате люминесценции бенз(а)пирена при длинах волны 350 нм и 403, 408, 427 и 431 нм появились два пика, свойственные ацетонитрилу 365 нм (рис. 5) и бенз(а)пирену 403 нм (рис. 6).

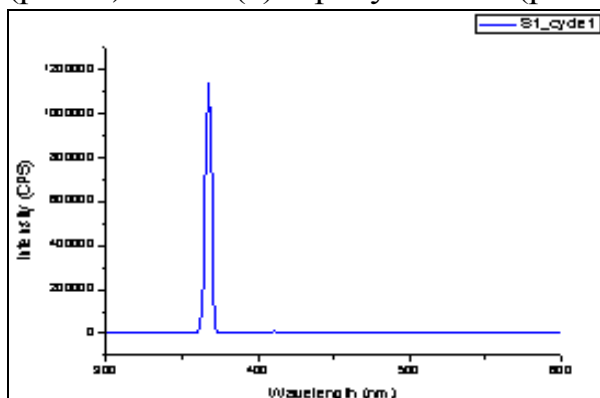


Рис. 5. Спектры ацетонитрила при длине волны 365нм

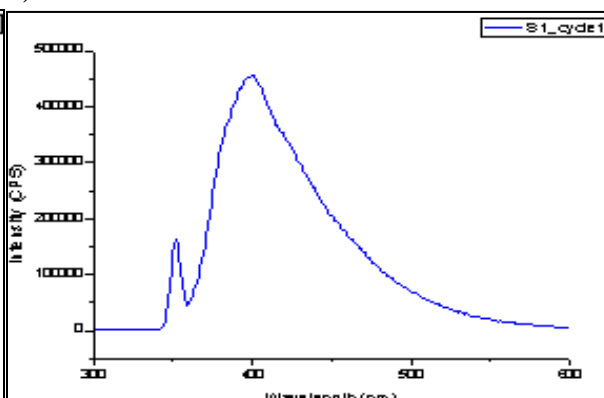


Рис. 6. Спектры ацетонитрила и бенз(а)пирена при длине волны 365нм и 403 нм

Определение концентрации бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов на основе жидкостного хроматографа типа «Waters 2690 Separations Module» (HPLC) проводилось в Берлинском техническом университете (Кемелов К.А., Германия, 2015), поскольку в местных условиях не было стандартных растворов бенз(а)пирена, и тем самым повышена точность анализа содержания бенз(а)пирена в газовой фазе по стандартной методике «NIOSH Manual of Analytical Methods». При анализе использован флуоресцентный детектор типа «RF - 551 Shimadzu», так как бенз(а)пирен обладает сильной люминесценцией в видимой части спектра, поэтому люминесцентный метод позволил обнаружить БП в концентрациях до миллиардных долей. В качестве жидких носителей были использованы ацетонитрил и ультрачистая вода. Соотношение их, в начале опыта составила 60% ацетонитрила и 40% воды, и далее изменяли количество ацетонитрила до 100%. Объемный расход жидкого носителя равна 1 мл/мин, а продолжительность опыта составила 25 минут. Объем исследуемой жидкости 30 мкл, температура колонки 25°C. С целью определения характерного пика бенз(а)пирена в хроматограмме (рис. 7), в раствор пробы добавили стандартный раствор БП и отметили увеличение площади одной из пиков (рис. 8).

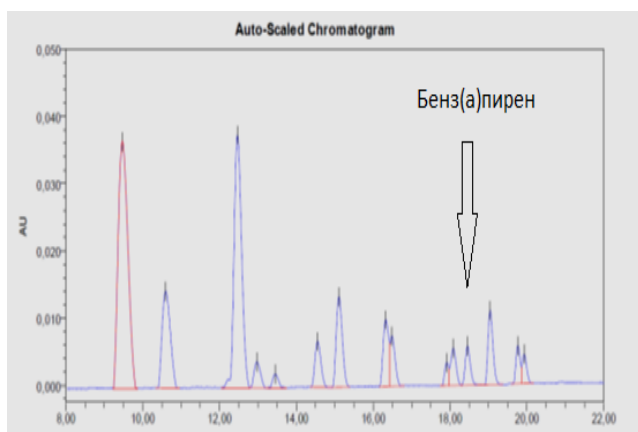


Рис. 7. Хроматограмма исследуемой пробы

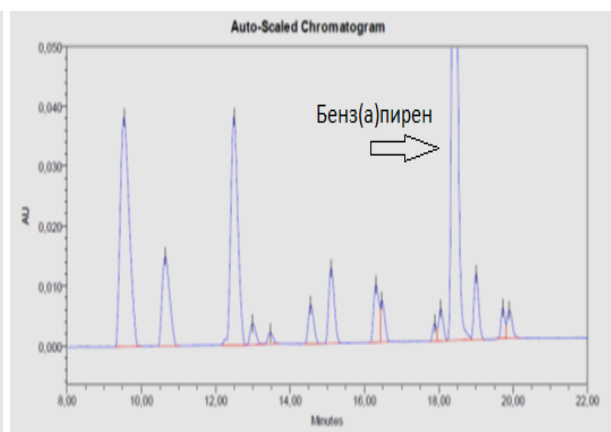


Рис. 8. Хроматограмма исследуемой пробы с добавлением стандартного раствора БП

На основании хроматограммы стандартных проб БП (рис. 8) построен градуировочный график в зависимости концентрации бенз(а)пирена от площади пика и получена линейное уравнение: $y = 0,3886x - 0,5857$, где x - площадь пика, а R - коэффициент корреляции, который составил 0,9999. Таким образом, концентрация бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов в дальнейшем определена по графику путем экстраполяции площади пика и концентрации бенз(а)пирена (рис. 9).

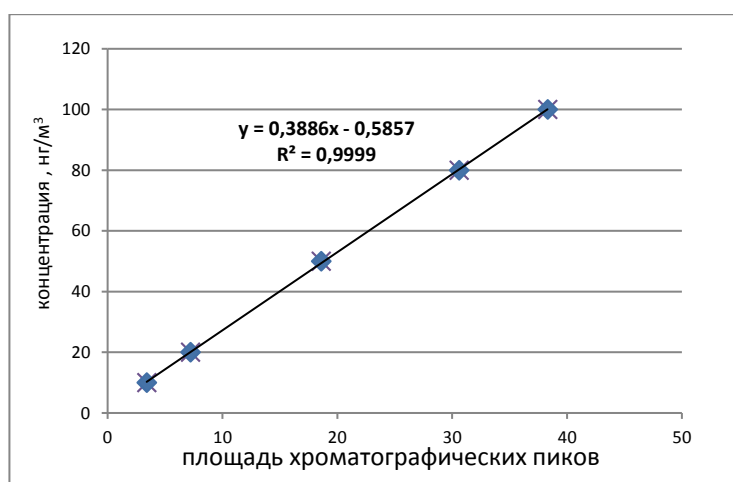


Рис. 9. Зависимость концентрации бенз(а)пирена (нг/м^3) от площади хроматографических пиков

Физико-химическое моделирование деструкции системы: бенз(а)пирен - вода - кислород и расчет концентраций углерод, водород, кислородсодержащих частиц в газовой фазе

С целью снижения концентрации токсичных веществ в газовой фазе осуществлена конверсия бенз(а)пирена ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) с участием воды и кислорода при максимуме энтропии системы, т.е. при установлении в ней полного равновесия. В качестве модельной смеси рассмотрены: $\text{C}_{20}\text{H}_{12} - \text{O}_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{12} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{12} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ при различных соотношениях исходных компонентов ($P = 0,1 \text{ МПа}$, $T = 500 - 2500 \text{ К}$). Система $\text{C}_{20}\text{H}_{12} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ изучена при соотношениях потоков 1:1:1 и 1:10:1. Рассчитаны термодинамические параметры системы, равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в газовой фазе (табл. 1-3, рис. 10 - 11, см. диссертацию).

Таблица 1 - Термодинамические параметры системы: $\text{C}_{20}\text{H}_{12} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ (1:10:1) при $P = 0,1 \text{ МПа}$, $T = 500 - 2500 \text{ К}$, $\mu = 54,33 \text{ моль/кг}$, $\text{MMq} = 18,42 \text{ г/моль}$, $Rq = 451,726 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, $z = 0$

T, К	$V \cdot 10^2$, $\text{м}^3/\text{кг}$	S, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	I, $\text{кДж}/\text{кг}$	U, $\text{кДж}/\text{кг}$	$C_p \cdot 10^4$, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$Mu \cdot 10^5$, Па·с	$Lt \cdot 10^5$, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$Pr \cdot 10^3$
500	208,13	10,651	-11889,2	-11973,3	22103,5	1,81	24183,9	165,053
750	337,891	12,028	-11021,1	-11224,7	36633,9	2,76	85177,4	118,658
1000	455,992	12,758	-10392,8	-10712,8	23477,7	3,56	13301,5	629,008
1250	569,995	13,294	-9791,17	-10225,2	24594,9	4,28	16574,3	635,713
1500	683,997	13,751	-9164,47	-9712,51	25531,9	4,95	19815,5	637,746
1750	798,038	14,152	-8514,18	-9176,26	26525,7	5,57	23030,7	641,772
2000	912,416	14,515	-7833,21	-8609,61	28163,3	6,16	26205,9	661,905
2250	1028,68	14,868	-7083,29	-7975,66	32686	6,72	41206,2	532,754
2500	1153,37	15,275	-6114,35	-7130,18	47771,2	7,25	83766,3	413,481

Из табл.1 видно, что значения полной энтальпии ($\Delta I < 0$, кДж/кг) и внутренней энергии ($\Delta U < 0$, кДж/кг) отрицательные, что и означает о протекании процесса деструкции бенз(а)пирена в среде кислород - вода. Конденсированная фаза /С (к), C_2H_2 (к), табл.3 / в системе $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:10:1) отсутствует, т.е. $z=0$. Критериальное число Прандтля, показывающее соотношение кинематической вязкости к коэффициенту диффузии в газовой фазе изменяется от 0,165 до 0,661, что и подтверждает о правильности расчета при максимуме энтропии системы (по теории Pr в газовой фазе меньше единицы).

Таблица 2 - Равновесные составы и концентрации компонентов и частиц (моль/кг), образующихся в системе: $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:1:1), $P = 0,1$ МПа, $T = 500 - 2500$ К

Состав	Температура, К				
	500	1000	1500	2000	2500
O	1,93E-22	2,04E-19	1,98E-10	6,05E-06	0,002982
O ₂	1,93E-22	3,22E-20	4,51E-11	1,55E-06	0,000796
H	1,81E-20	7,33E-08	0,000539	0,048136	0,728609
H ₂	0,204315	19,9934	17,7163	16,5257	15,7188
OH	1,93E-22	4,62E-11	7,53E-06	0,00285	0,098078
HO ₂	1,93E-22	1,93E-22	4,78E-14	1,76E-09	9,42E-07
H ₂ O	19,9196	5,70685	8,71283	9,87833	10,2973
H ₂ O ₂	1,93E-22	4,06E-19	1,7E-12	3,18E-09	2,84E-07
C(c)	13,5602	1,28E-28	1E-30	1E-30	5,75E-29
C	1,93E-22	1,93E-22	1,34E-18	1,41E-13	1,49E-10
CO	0,000726	18,4846	22,2198	23,3882	23,9069
CO ₂	9,70834	7,57277	4,20218	3,03379	2,51505
C ₂ O	1,93E-22	4,87E-19	1,96E-14	4,16E-12	1,09E-10
C ₃ O ₂	1,93E-22	3,79E-13	2,53E-13	2,17E-13	2,09E-13
CH	1,93E-22	1,93E-22	5,06E-17	4,23E-13	9,76E-11
CH ₂	1,93E-22	2,98E-17	3,76E-13	4,2E-11	7,13E-10
CH ₃	2,67E-18	2,46E-08	1,47E-08	1,15E-08	9,99E-09
CH ₄	3,15279	0,364632	2,29E-05	1,97E-07	1,21E-08
C ₂ H	1,93E-22	9,25E-21	1,48E-16	2,06E-14	4,26E-13
C ₂ H ₂	4,05E-22	6,16E-09	3,77E-10	1,03E-10	5,04E-11
C ₂ H ₃	1,93E-22	5,22E-13	7,62E-14	3,15E-14	1,94E-14
C ₂ H ₄	4,47E-12	1,13E-06	3,41E-11	2,1E-13	1,05E-14
C ₂ H ₅	9,87E-21	9,07E-12	1,81E-15	2,85E-17	2,5E-18
C ₂ H ₆	1,88E-06	1,18E-06	9,96E-14	3,33E-17	2,98E-19
C ₃ H ₈	1,2E-11	1,36E-11	1,16E-21	1,93E-22	1,93E-22
CHO	1,93E-22	8,14E-10	3,69E-07	7,6E-06	4,64E-05
CHO ₂	3,55E-21	4,72E-11	3,05E-08	7,47E-07	5,12E-06
CH ₂ O	4,11E-12	4,02E-06	3,36E-06	3,04E-06	2,89E-06
CH ₂ O ₂	1,4E-08	2,46E-06	1,86E-06	1,66E-06	1,59E-06

Полученные результаты в системах: **C₂₀H₁₂ - H₂O - O₂ (1:1:1)** при P = 0,1 МПа, T = 500 - 2500 К показали образование низкомолекулярных компонентов и частиц типа: O, O₂, H, H₂, OH, HO₂, H₂, OH₂, O₂, C(c), C, CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, C₃H₈, CHO, CHO₂, CH₂O, CH₂O₂; а в **C₂₀H₁₂ - H₂O - O₂ (1:10:1)**: O, O₂, H, H₂, OH, HO₂, H₂O, H₂O, C, CO, CO₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, CHO, CHO₂, CH₂O, CH₂O₂, CH₃O, C₂H₄O₂, O₃ (Кемелов К.А., Самбаева Д.А., 2014).

Таблица 3 - Равновесные составы и концентрации компонентов и частиц (моль/кг), образующихся в системе: **C₂₀H₁₂ - H₂O - O₂ (1:10:1)**, P = 0,1 МПа, T = 500 - 2500 К

Состав	Температура, К				
	500	1000	1500	2000	2500
O	1,93E-22	3,25E-18	2,17E-09	6,12E-05	0,028336
O ₂	1,93E-22	7,77E-18	5,23E-09	0,000153	0,068997
H	3,21E-20	5,07E-08	0,000364	0,032052	0,490398
H ₂	0,425259	9,06603	7,78161	7,06102	6,83598
OH	1,93E-22	4,83E-10	5,37E-05	0,018505	0,602263
HO ₂	1,93E-22	4,58E-21	3,61E-12	1,12E-07	5,28E-05
H ₂ O	43,0343	39,1724	40,4571	41,1526	40,8565
H ₂ O ₂	1,93E-22	4,22E-17	8,32E-11	1,29E-07	1,03E-05
C	1,93E-22	1,93E-22	1,26E-20	1,8E-15	2,3E-12
CO	0,000304	0,917209	2,20236	2,9167	3,37049
CO ₂	4,21556	5,68807	4,40314	3,6888	3,235
CH	1,93E-22	1,93E-22	3,09E-19	3,47E-15	9,75E-13
CH ₂	1,93E-22	4,21E-20	1,49E-15	2,21E-13	4,6E-12
CH ₃	1,73E-18	2,28E-11	3,79E-11	3,88E-11	4,16E-11
CH ₄	2,38964	0,000222	3,85E-08	4,27E-10	3,27E-11
C ₂ H ₄	8,99E-13	2,14E-12	5,18E-16	5,6E-18	4,21E-19
C ₂ H ₆	5,19E-07	9,65E-13	6,4E-19	3,67E-22	1,93E-22
C ₃ H ₈	1,21E-12	1,49E-20	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
CHO	1,93E-22	2,65E-11	2,38E-08	6,08E-07	4,23E-06
CHO ₂	1,81E-21	2,33E-11	2,08E-08	5,83E-07	4,25E-06
CH ₂ O	2,36E-12	8,6E-08	1,41E-07	1,56E-07	1,7E-07
CH ₂ O ₂	8,34E-09	7,96E-07	8,26E-07	8,31E-07	8,56E-07
CH ₃ O	1,93E-22	1,94E-17	3,37E-15	3,9E-14	1,79E-13
C ₂ H ₄ O ₂	2,71E-11	2,53E-13	1,83E-16	4,22E-18	4,72E-19
O ₃	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	5,59E-18	1,61E-12

Включение воды в систему $C_{20}H_{12} - O_2$ показало радикальное уменьшение конденсированного углерода (C_c) и ацетилена в газовой фазе (рис. 10): $C(c) = 13,5602$ моль/кг при 500 К; а при 2000 К, $C(c) = 1E-30$ моль/кг; а увеличение воды в системе $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$, т.е. в соотношениях исходных компонентов (1:10:1) практически исключено образование (C_c) и C_2H_2 (рис. 11), кроме того, наблюдается уменьшение метана в газовой фазе. Рассматривая бенз(а)пирен, как один из этапов образования сажи можно отметить, что ароматические углеводороды в процессе горения превращаются в сажу / $C(c)$ / посредством прямой конденсации. Здесь важную роль играет ацетилен (табл. 2: $C_2H_2 = 4,05E-22$ моль/кг при 500 К; $6,16E-09$, 1000 К; $3,77E-10$, 1500 К; $1,03E-10$, 2000 К; $5,04E-11$, 2500 К),

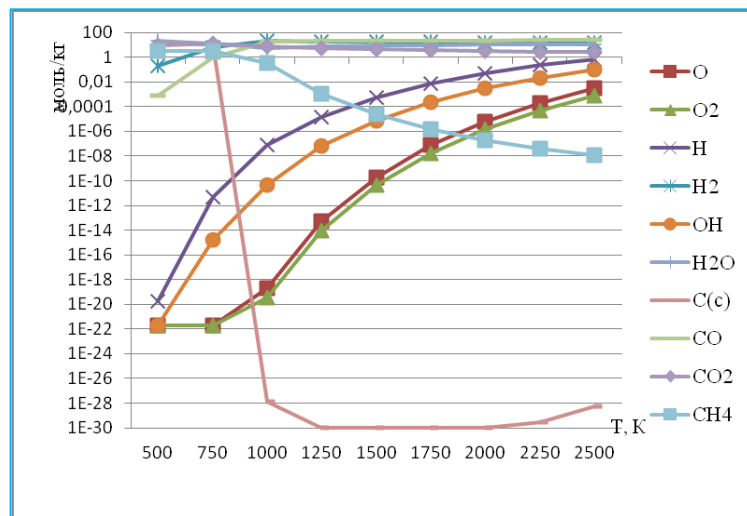


Рис. 10. Концентрационное распределение компонентов и частиц в системе $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:1:1)

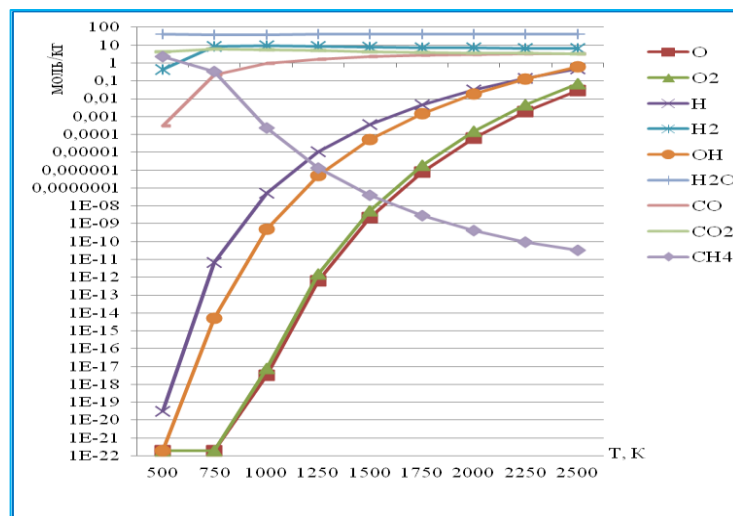


Рис. 11. Концентрационное распределение компонентов и частиц в системе $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:10:1)

как один из основных элементов, входящих в кинетические схемы синтеза ароматических углеводородов. Поэтому среди алифатических углеводородов сжигание ацетилена дает повышенный выход бенз(а)пирена, отличающийся от общей тенденции, определяемой отношением Н/С в топливе (Лукачев С. В., 1999; Бакиров Ф.Г., 1989). В случае использования водотопливных эмульсий основным определяющим параметром является состав смеси, который характеризуется коэффициентом избытка воздуха (α) в процессе горения топлива и количеством воды (10 - 15%) в топливе (табл. 3 и 4). При $\alpha > 0,6$ концентрация бенз(а)пирена в продуктах сгорания не превышает уровня фона. Гомогенизация топливовоздушной смеси за счет добавления воды позволила существенно снизить концентрации сажевых частиц в дымовых газах котлоагрегатов типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М (Маймеков З.К., Самбаева Д.А., Кемелов К.А.).

Таблица 4 - Физико-химическое моделирование деструкции системы: бенз(а)пирен - вода - кислород и расчет концентрации углерод, водород, кислородсодержащих частиц в газовой фазе

Система	Пределы изменения концентраций, моль/кг							
	H ₂	H	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	C ₂ H ₂	C(c)
C ₂₀ H ₁₂ -O ₂ (1:1)	0,08193 - 11,4648	9,25E-21- 0,561841	0,000611 -31,2507	10,4951 - 8,85E-05	0,773786- 0,000472	10,2604- 0,000202	1,93E-22- 0,130483	28,3636- 8,061
C ₂₀ H ₁₂ -H ₂ O (1:1)	0,355781 -38,5174	2,41E-20- 1,28913	0,000444 -27,7538	3,54117- 4,45E-05	9,30844- 0,0034	20,6716- 0,000385	7,05E-22- 0,438373	26,783- 10,839
C ₂₀ H ₁₂ - H ₂ O-O ₂ (1:1:1)	0,204315 -15,7188	1,81E-20- 0,728609	0,000726 -23,9069	9,70834- 2,51505	3,15279- 1,21E-08	19,9196- 10,2973	4,05E-22- 5,04E-11	13,5602- 5,75E-29
C ₂₀ H ₁₂ - H ₂ O-O ₂ (1:10:1)	0,425259 -6,83598	3,21E-20- 0,490398	0,000304 -3,37049	4,21556- 3,235	2,38964- 3,27E-11	43,0343- 40,8565	-	-

В табл. 4 приведены основные продукты конверсии бенз(а)пирена в газовой фазе с участием воды и кислорода: H, H₂, OH, H₂O, O, O₂, C(c), CO, CO₂, CH₄. Увеличение количества воды в системе C₂₀H₁₂ - H₂O - O₂ (1:10:1) показали, что в газовой фазе конденсированный углерод (сажа) и ацетилен не образуются (рис. 11, табл. 3). Соответственно бенз(а)пирен в газовой фазе содержится в следовых количествах, т.е. практически отсутствует. В процессе минимизации концентрации бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов, определяющим параметром явилось увеличение

соотношений водорода к углероду (H/C, масс.%), которое приводит к уменьшению интенсивности сажеобразования и соответственно снижению концентрации бенз(а)пирена в газовой фазе. Таким образом, учитывая широкий спектр применяемых на практике углеводородных топлив, исследование влияния воды на процессы образование бенз(а)пирена в газовой фазе в практических условиях осуществлено на примере модифицирования топочного мазута (М40, М100) в виде водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М (Маймеков З.К., Самбаева Д.А., Кемелов К.А.).

Разработка принципиальной технологической схемы приготовления и подачи водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13, ПТВМ - 30М и снижения концентрации бенз(а)пирена в газовой фазе

Изучение системы бенз(а)пирен - вода - кислород / $C_{20}H_{12}$ - H_2O - O_2 (1:10:1) / показала, что при участии воды в системе $C_{20}H_{12}$ - O_2 , в газовой фазе конденсированный углерод (сажа) и ацетилен не образуются и, следовательно, бенз(а)пирен в газовой фазе содержится в незначительных количествах. Соответственно, с целью апробации полученных выше результатов в практических условиях рассмотрены процессы модифицирования мазута в виде водомазутных эмульсий в промышленных котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М Теплокоммунэнерго, г.Бишкек. Водомазутные эмульсии получены на основе роторно - пульсационного аппарата (Маймеков З.К., Самбаева Д.А. и др. Роторно-пульсационный аппарат для приготовления водотопливных эмульсий - предпатент КР № 274 по заявке №970136.1 от 31.10.1997) и на ее основе составлена технологическая схема приготовления и подачи водомазутных эмульсий (ВМЭ) в зону горения (рис. 12). Сущность данного подхода заключается в следующем: с учетом исходной воды в мазуте в нее дополнительно добавляется до 10% сточной воды котельной и за счет создания кавитационных эффектов получают полидисперсные водомазутные эмульсии. Далее смесь направляется в зону горения и наступает процесс взрыва ВМЭ. Поскольку температура кипения воды составляет $100^{\circ}C$, а мазута $300^{\circ}C$, то вода, находящаяся внутри органической жидкости, способствует вторичному диспергированию ВМЭ и дает наибольшую поверхность контакта капель ВМЭ с окислителем (Маймеков З.К., 1995). В результате достигается полное сгорание ВМЭ и радикально снижаются концентрации токсичных веществ (оксиды азота и углерода, сажа), в том числе бенз(а)пирена в газовой фазе (рис. 12, табл. 5 и 6).

Определение концентрации бенз(а)пирена в газовой фазе при сжигании мазута и водомазутных эмульсий осуществлено экспериментальным

методом на основе отбора пробы сажи насосом Vortex Ultra Flow и с последующим растворением ее в ацетонитриле. Содержание бенз(а)пирена в растворе ацетонитрила найдено хроматографическим методом. Определение площади пика $C_{20}H_{12}$ и экстраполяция ее по графику (рис. 9) позволила установить концентрации бенз(а)пирена в газовой фазе. Максимальная концентрация БП составило $0,385 \text{ мкг/м}^3$. Учитывая объем газовой смеси, определен предельно допустимый выброс бенз(а)пирена с котлоагрегатов и снижение его в газовой фазе при сжигании водомазутных эмульсий (табл. 5 и 6).

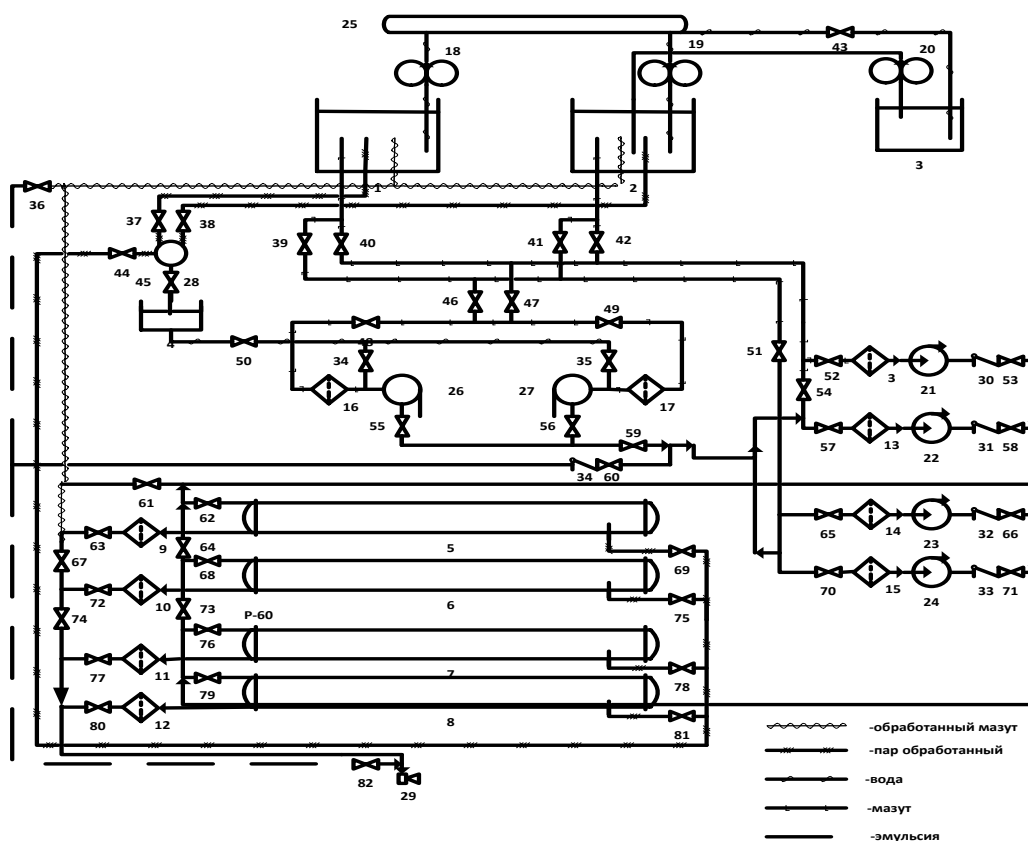


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема системы по приготовлению и сжигания водомазутной эмульсии в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13и ПТВМ - 30М Теплокоммунэнерго, г.Бишкек (Маймеков З.К., Самбаева Д.А., Кемелов К.А): 1, 2 - емкости $V = 500 \text{ м}^3$, 3 - емкость откачиваемой воды, 4 - бак рабочей воды, 5 - 8 - теплообменники, 9 -17 - фильтры грубой очистки, 18 - 19 - насосы для откачки воды, 20 - насос для откачки мазута, 21 - 24 - насосы рабочие, 25 - коллектор сборный для воды, 26 - 27 - роторно-пульсационный аппарат, 28 - охладитель отработанного пара, 29 - форсунки котлоагрегатов, 30 - 34 - обратные клапаны, 34, 35 - вентили, 36 - 81 - задвижки.

Таблица 5 - Техническая характеристика котлоагрегатов и снижение концентрации бенз(а)пирена в газовой фазе при сжигании ВМЭ

Котлоагрегаты	ПТВМ-30М	ДКВР-4/13
H, м	40	40
D, м	2	2
V, м ³ /сек	39,72	2,5
T _{т.г.} , °C	185	185
τ, Г	0,581	-
U, м/с	3,7	3,7
$C_{\text{бенз(а)пирен}}^{\text{мазут}}, 10^{-5}, \text{мг/м}^3$	38,5	31,5
$m_{\text{бенз(а)пирен}}^{\text{мазут}}, 10^{-6}, \text{т/год}$	280,1	24,83
$C_{\text{бенз(а)пирен}}^{\text{ВМЭ}}, 10^{-5}, \text{мг/м}^3$	18	12
$m_{\text{бенз(а)пирен}}^{\text{ВМЭ}}, 10^{-6}, \text{т/год}$	130,72	9,48
снижение C ₂₀ H ₁₂ в газовой фазе, (%)	53	61

Таблица 6 -- Снижение концентрации загрязняющих веществ в газовой фазе

Компоненты газовых выбросов	Концентрации вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, мг/м ³					
	Котел ДКВР -4/13			Котел ПТВМ -30М		
	мазут	ВМЭ	снижение, %	мазут	ВМЭ	снижение, %
Диоксид серы	372	352	5,38	341	320	6,15
Оксиды азота	112	47	58,03	108	44	59,26
Оксид углерода	310	140	54,84	295	125	57,82
Углеводороды нефти	420	200	52,38	320	150	53,12
Сажа	55	21	61,19	30	14	53,33
Бенз(а)пирен, 10 ⁻⁵	31,5	12	61,18	38,5	18	53,24

Таким образом, сжигание мазута в виде водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13, ПТВМ - 30М Теплокоммунэнерго, г.Бишкек позволила снизить концентрацию бенз(а)пирена в газовой фазе от 53 до 61%, и тем самым подтверждены результаты расчетных исследований полученные при моделировании процесса окислительной деструкции бенз(а)пирена в среде вода - кислород, где было отмечено, что увеличение количества воды в системе C₂₀H₁₂ - H₂O - O₂ (1:10:1) исключает появление конденсированного углерода (сажа) и ацетилена в газовой фазе (табл. 3). Следовые количества бенз(а)пирена в газовой фазе, по-видимому, обусловлены за счет естественного испарения полиароматических углеводородов нефти. На основании полученных экспериментально - расчетных результатов определены величины ущерба от загрязнения

окружающей природной среды бенз(а)пиреном дымовых газов котельных установок малой и средней мощности (см. диссертацию). Показано, что при использовании водомазутных эмульсий содержание бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов котлоагрегатов снижается от 53 до 61 % за счет развитой поверхности контакта взаимодействующих фаз и более полного сгорания водомазутных эмульсий в окислителе.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены системы: бенз(а)пирен - кислород, бенз(а)пирен - вода, бенз(а)пирен - вода - кислород при максимуме энтропии системы и выявлено изменение тепловых и вязкостных свойств компонентов. Установлены равновесные составы и концентрации компонентов, частиц и их распределение в газовой фазе при различных температурах ($T = 500 - 2500$ К) и соотношениях газо-жидкостных потоков. Отмечено, что бенз(а)пирен является промежуточным веществом в процессе сажеобразования / $C(s)$ / в дымовых газах.

2. Разработана методология определения бенз(а)пирена, которая включила отбор пробы сажи из струи отходящих газов, пропускание ее через фильтрующие элементы, обработка фильтра с ацетонитрилом и экстракцией бенз(а)пирена из раствора с последующим количественным определением $C_{20}H_{12}$ спектрально-флуоресцентным методом и высокоэффективным газо-жидкостным хроматографом.

3. Физико-химическое моделирование процесса деструкции гетерогенной сложной системы бенз(а)пирен - вода - кислород / $C_{20}H_{12} - H_2O - O_2$ (1:10:1) / показало, что увеличение отношения H/C привело к уменьшению интенсивности образования конденсированного углерода (сажи, $z=0$) и ацетилена, и тем самым бенз(а)пирена в газовой фазе.

4. Составлена технологическая схема приготовления и подачи мазута в виде водомазутных эмульсий (ВМЭ) в промышленных котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М Теплокоммунэнерго, г. Бишкек. Показано, что при использовании водомазутных эмульсий содержание бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов котлоагрегатов снижается от 53 до 61 % за счет развитой поверхности контакта взаимодействующих фаз и более полного сгорания водомазутных эмульсий.

5. Осуществлена экологическая оценка ущерба от загрязнения окружающей среды газовыми выбросами (SO_2 , NO_x , CO , C_xH_y), в том числе бенз(а)пиреном дымовых газов котлоагрегатов малой и средней мощности типа ДКВР - 4/13 и ПТВМ - 30М до и после осуществления природоохранных мероприятий.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

- 1. Кемелов, К.А.** Изучение системы $C-H_2O-O_2$ при различных соотношениях воды с целью снижения концентрации сажи в газовой фазе [Текст] / К.А. Кемелов, Д.А. Самбаева, З.К. Маймеков // Известия Вузов. - Бишкек, 2013. - № 1. - С. 79-82.
- 2. Кемелов, К.А.** Влияние воды в водотопливной эмульсии на процессы образования бенз(а)пирена в газовой фазе [Текст] / К.А. Кемелов, М.Б. Молдобаев, Ж.Б. Изаков, З.К. Маймеков // Известия КГТУ им. И. Раззакова. - Бишкек, 2013. - №28. - С. 359 - 362.
- 3. Кемелов, К.А.** Окисление бенз(а)пирена в среде кислорода и энергетические параметры процесса [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, К.А. Кемелов, М.Б. Молдобаев // Вестник КГУСТА. - Бишкек, 2013. - Вып.3(41). - С.129 - 133.
- 4. Кемелов, К.А.** Окисление бензола в среде вода - кислород и снижение концентрации углеводородов нефти в газовой фазе [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, К.А. Кемелов, М.Б. Молдобаев // Вестник КНАУ. - Бишкек, 2013. - №2. - С.229-230.
- 5. Кемелов, К.А.** Окисление бенз(а)пирена в кислородной среде с целью лимитирования влияния диоксида углерода на изменение климата [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, К.А. Кемелов // Вестник КРСУ. - Бишкек, 2015. - Т. 15. - №1. - С. 154 - 157.
- 6. Kemelov, K.A.** Physico-chemical basis of thermal destruction of benz(a)pyrene and reducing their concentration in gas phase [Текст] / K. Kemelov, Z. Maymekov, D. Sambaeva // Waset' (World Academy of Science, Engineering and Technology). - Berlin, 2015. - P. 753 - 757.
- 7. Кемелов, К.А.** Экологические проблемы детоксикации хлорорганических токсичных веществ [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, М.Б. Молдобаев, Ж.Б. Изаков, К.А. Кемелов // Межд. научно-прак. конф. III Urkumbayev readings. - Тараз, 2015. - С. 29 - 33.
- 8. Кемелов, К.А.** Влияние воды в водотопливных эмульсиях на процессы снижения концентрации сажи в газовой фазе [Текст] / К.А. Кемелов, М.Б. Молдобаев, Д.А. Самбаева, З.К. Маймеков // Проблемы региональной экологии. - Москва, 2016. - №4. - С. 30 - 36.
- 9. Кемелов, К.А.** Производственно-хозяйственная деятельность коммунального предприятия «Бишкектеплоэнерго» и отдельные воздухоохраные мероприятия в котлоагрегатах средней и малой мощности. [Текст] / Д.А. Самбаева, З.К. Маймеков, К.А. Кемелов,

М.Б. Молдобаев, Ж.Б. Изаков, А.М. Маратбекова // Научно-обр. журнал Инженер. - Бишкек, 2017. - №15 - С. 63 - 69.

10. Кемелов, К.А. Деструкция отработанного совтола в электротрансформаторах на основе использования смеси оксида магния-воды- кислорода при высоких температурах [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Б. Изаков, К.А. Кемелов М.Б. Молдобаев, А.М. Маратбекова // Научно-обр. журнал Инженер. - Бишкек, 2017. - №15. - С. 58 - 63.

11. Kemelov, K.A. Physical and Chemical Modeling of Toxic Electrical Insulating Liquids Decomposition and Reduction of Chlorine-Containing Substances Concentration in the Gas-Phase [Текст] / Z. Maymekov, D. Sambaeva, J. Izakov, M. Moldobayev, K. Kemelov // The Eurasian Agriculture and Natural Sciences Congress. - Bishkek, 2017. - P. 134-139.

12. Кемелов, К.А. Деструкция отработанных электроизоляционных жидкостей трансформаторов в среде: оксид магний – вода - кислород [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, У.З. Маймеков, Ж.Б. Изаков, К.А. Кемелов М.Б. Молдобаев // Проблемы региональной экологии. - Москва, 2017. - №4. - С. 88 - 95.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ПАУ - полициклические ароматические углеводороды; БП - бенз(а)пирен; ДКВР - двухбарабанный котел водотрубный; ПТВМ - пиковый теплофикационный водогрейный газомазутный котел; ВМЭ - водомазутная эмульсия; ПДК - предельно допустимая концентрация, мг/м³; ПДВ - предельно допустимый выброс, т/г; ВЭЖХ - высокоэффективная жидкостная хроматография; С - рабочая концентрация, кг/м³; С* - равновесная концентрация, кг/м³; Ср - теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг·К); I - энтальпия, кДж/кг; Lt - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); Му - коэффициент динамической вязкости, Па·с; Pr - число Прандтля; S - энтропия, кДж/(кг·К); U - полная внутренняя энергия, кДж/кг; G - энергия Гиббса, кДж/(кмоль К); V - удельный объем, м³/кг; z - массовая доля конденсированных фаз; T - температура, К (или °С); H - высота дымовой трубы, м; D - диаметр трубы, м; T_{д.г.} - температура дымовых газов, К (или °С); V_г - объемный расход газовой смеси, м³/с; U_г - скорость газа, м/с; У - экологический ущерб (сом/год).

РЕЗЮМЕ

кандидатской диссертация Кемелова Кубата Амантуровича «Влияние воды в водомазутных эмульсиях на процессы образования и снижения бенз(а)пирена в газовой фазе» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.36 - геоэкология.

Ключевые слова: модель, система, бенз(а)пирен, вода, кислород, мазут, эмульсия, процесс, фаза, анализ

Объект исследования: системы бенз(а)пирен - кислород, бенз(а)пирен - вода, бенз(а)пирен - вода - кислород, мазут - вода.

Предмет исследования: деструкция бенз(а)пирена; термодинамические и энергетические их характеристики системы; спектральные - флуоресцентные и жидкостные - хроматографические анализы бенз(а)пирена; окисление водомазутной эмульсии, технологическая схема процесса, экологическая оценка величины ущерба загрязняющих веществ на окружающую среду и пути ее снижения.

Цель исследования: снижение концентрации бенз(а)пирена в дымовых газах путем приготовления и сжигания водомазутных эмульсий в котлоагрегатах типа ДКВР - 4/13 жана ПТВМ - 30М.

Методы исследования и аппаратура: физико-химическое моделирование деструкции гетерогенной системы: $C_{20}H_{12}$ - H_2O - O_2 при максимуме энтропии; спектральные - флуоресцентные, жидкостные-хроматографические анализы бенз(а)пирена; расчет равновесных составов и распределение концентраций компонентов и частиц в газовой фазе; снижение концентраций бенз(а)пирена в сажевых частицах дымовых газов котельной и экологическая оценка величины ущерба загрязняющих веществ. Аппаратура: хроматографы Agilent 7890 (GC); Agilent 1200(HPLC), «Waters 2690 Separations Module», флуоресцентный спектрометр «Fluoromax-4».

Полученные результаты и их новизна. Изучена система бенз(а)пирен - вода - кислород при различных значениях температуры и соотношениях газожидкостных потоков. Установлено концентрационное распределение углерод, водород и кислородсодержащих компонентов, и частиц в газовой фазе. В процессе сжигания водомазутных эмульсий в котлоагрегатах малой и средней мощности концентрация бенз(а)пирена в газовой фазе снизилась более чем на 50%. Разработана технологическая схема процесса сжигания водомазутных эмульсий. Осуществлена экологическая оценка величины ущерба (У) загрязняющих веществ дымовых газов в газовой фазе.

Рекомендации по использованию. Геоэкологические, химические, физико-химические, термодинамические параметры системы бенз(а)пирен – вода-кислород и методология экспериментального определения бенз(а)пирена могут быть использованы в специальных курсах геоэкологии.

Область применения. Технологическая схема по приготовлению и сжиганию водомазутной эмульсии в промышленных котлоагрегатах полезны при снижении концентраций загрязняющих веществ в окружающей среде.

Кемелов Кубат Амантуровичтин

«Мазут-суу эмульсиясындагы суунун бенз(а)пирендин газ фазасында пайда болуу жана азайуу процессине болгон таасири» темада 25.00.36 - геоэкология адистиги боюнча техника илимдеринин кандидаты илимий даражасын алууга талаптанып жазылган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: модель, система, бенз(а)пирен, суу, кычкылтек, мазут, эмульсия, процесс, фаза, анализ

Изилдөө объектиси: бенз(а)пирен - кычкылтек, бенз(а)пирен - суу, бенз(а)пирен - суу - кычкылтек, мазут-суу системалары.

Изилдөөнүн маңызы. Бенз(а)пирендин ажыроосу, системалардын термодинамикалык жана энергетикалык мүнөздөмөлөрү; бенз(а)пирендин спектралдык-флуоресценттик, суюктук хроматографиялык анализдери; мазут-суу тескери эмульсиясынын кычкылданышы, процесстин технологиялык схемасы жана зыяндуу заттардын келтирген экологиялык коромжусун эсептөө жана аны азайтуу жолдору.

Иштин максаты: Түтүн газындагы бенз(а)пирендин концентрациясын ДКВР - 4/13 жана ПТВМ - 30М тибиндеги өндүрүштүк мештерде мазут-суу эмульсиясын даярдоо жана жагуу менен айзайтуу.

Изилдөөнүн ыкмалары жана жабдуулар: энтропиянын максималдык абалында гетерогендик бенз(а)пирен - суу - кычкылтек системасынын ажыроосун физика-химиялык моделдештирүү, бенз(а)пирендин спектралдык - флуоресценттик, суюктук хроматографиялык анализдери; системадагы компонент жана бөлүкчөлөрдүн тең салмактуулук курамын жана алардын концентрациялык таралышын эсептөө, мештен чыккан түтүндөгү бенз(а)пирендин өлчөмүн газ фазасында азайтуу иш чаралары, экологиялык коромжуну баалоо. Жабдуулар: хроматографтар Agilent 7890 (GC); Agilent 1200(HPLC), «Waters 2690 Separations Module», спектрометр «Fluoromax-4».

Алынган жыйынтыктар жана алардын жаңылыктары. Бенз(а)пирен - суу - кычкылтек системасы температуранын, агымдардын ар кыл маанисинде жана катнашында изилденди. Газдагы көмүртек, суутек, кычкылтекти кармаган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялык таралышы табылды. Кичи жана орто кубаттуулуктагы меште мазут-суу эмульсиясын жагууда пайда болгон ыштагы бенз(а)пирендин өлчөмү элүү пайыздан ашык азайды. Процесстин технологиялык схемасы түзүлдү. Түтүндөгү зыяндуу заттардын өлчөмүн газ фазасында азайтуудагы коромжунун чоңдугу экологиялык бааланды.

Колдонуу сунуштары. Бенз(а)пирен - суу - кычкылтек системасынын геоэкологиялык, химиялык, физикалык-химиялык, термодинамикалык жыйынтыктары жана бенз(а)пиренди эксперименталдык аныктоо методологиясы геоэкология билим багытында колдонулушу ыктымал.

Колдонуу чөйрөсү. Мазут-суу эмульсиясын алуу жана жагуунун технологиялык схемасы өндүрүштүк мештерде зыяндуу заттардын өлчөмүн азайтууда керектүү.

RESUME

of the dissertation of Kemelov Kubat on the theme «Effect of water in water - fuel emulsion on formation and reduction processes of benz(a)pyrene in gas phase» presented for the candidate of technical science degree on speciality 25.00.36 – geoecology

Keywords: model, system, benz(a)pyrene, water, oxygen, fuel oil, emulsion, process, phase, analysis

Object of study: systems benz(a)pyrene-oxygen, benz(a)pyrene-water, benz(a)pyrene - water - oxygen, fuel oil-water.

The subject of research: destruction of benz(a)pyrene; thermodynamic and energy characteristics of the system; spectral - fluorescent and liquid - chromatographic analyzes of benz(a)pyrene; oxidation of water-oil emulsion, process flow diagram, environmental assessment of the magnitude of damage to pollutants on the environment and ways of reduction.

Objective of the study: reducing the concentration of benzo(a)pyrene in flue gases by preparing and burning water-oil emulsions in boilers of DKVR-4/13 and PTVM - 30M types.

Research methods and equipment: physico-chemical modeling of the destruction a heterogeneous system: $C_{20}H_{12}$ - H_2O - O_2 at maximum of entropy; spectral - fluorescent, liquid chromatographic analyzes of benzo-(a)-pyrene; the calculation of equilibrium compositions and the distribution of the concentrations of components and particles in the gas phase; reduction of benz(a)pyrene concentrations in the soot particles of the flue gases of the boiler units and the environmental assessment of the amount of damage to pollutants. Equipment: Agilent 7890 chromatographs (GC); Agilent 1200 (HPLC), «Waters 2690 Separations Module», fluorescence spectrometer «Fluoromax-4».

The results and their novelty. The system of benz-(a)-pyrene - water - oxygen was studied at various temperatures and ratios of gas-liquid flows. The concentration distribution of carbon, hydrogen and oxygen-containing components and particles in the gas phase has been established. In the process of burning water-oil emulsions in low and medium power boiler units, the concentration of benz (a) pyrene in the gas phase decreased by more than 50%. A flow chart of the process of burning water-oil emulsions has been developed. An environmental assessment of the magnitude of damage to flue gas pollutants has been carried out.

Recommendations for use. Geoecological, chemical, physicochemical, thermodynamic parameters of the benz (a) pyrene - water - oxygen system, the methodology for the experimental determination of benzo (a) pyrene can be used in special courses on geoecology.

Application area. Technological scheme for the preparation and combustion of the water-oil emulsion in industrial boiler units is beneficial for reducing the concentrations of pollutants in the environment.