

Маймеков З.К., Самбаева Д.А., Молдобаев М.Б., Кемелов К.А.

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В ТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И УМЕНЬШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ САЖИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

*Maimekov Z.K., Sambaeva D.A., Moldobaev M.B., Kemelov K.A.*

**EFFECT OF WATER IN WATER-FUEL EMULSION ON THE FORMATION AND REDUCTION OF SOOTCONCENTRATION IN THE GAS PHASE**

УДК 662.959.3:621

*В статье рассмотрены процессы окисления сажи в кислородной среде с участием воды и найдены равновесные составы газовой фазы при максимуме энтропии системы.*

*In this article the processes of soot oxidation in oxygen by involving water were discussed and the equilibrium composition of the gas phase at the maximum entropy of system was found.*

Известно, что одним из загрязняющих атмосферу компонентов продуктов сжигания углеводородных топлив являются углерод содержащие частицы, отличающиеся высокой стабильностью и, следовательно, способностью к длительному сохранению в условиях окружающей природной среды, что и требуют разработки и внедрения эффективных природоохранных мер по снижению выбросов, особенно дымовых газов котлоагрегатов средней и малой мощности [1].

С учетом изложенных выше обстоятельств, в данной работе рассмотрены техногенные нагрузки сажи в котельных установках средней и малой мощности отдельных промышленных производств и изучены процессы конверсии сажи парогазовой среде в широких спектрах изменения температуры. Найдены спектры концентрационного распределения углеродсодержащих частиц в газовой фазе, в том числе и конденсированного углерода (табл.1). Определены экологические и производственно-хозяйственные стандарты котельной, необходимые для анализа и оценки ущерба от загрязнения окружающей природной среды техногенной сажей. Осуществлен анализ эмиссии сажи дымовых газов и предложены способы минимизации концентраций сажи в приземном слое атмосферного воздуха на

основе приготовления и использования в качестве жидкого топлива водотопливных эмульсий (рис.1 и табл.2).

Экспериментальное определение содержания техногенной сажи в газовой фазе проводилось гравиметрическим методом, а также на основе мультифункционального газоанализатора Visit 01-L/LR, который был использован для определения физико-химических параметров и содержания отдельных компонентов в дымовых газах [2]. Для измерения содержания твердых частиц (сажи) в газоанализаторе встроен отдельный зонд, что и предотвращает попадания случайных загрязнений в корпус датчика. Соответственно, прибор позволил определить фоновую и рабочую концентрацию определяемых компонентов в основном потоке дымовых газов. Наряду с концентрацией газа осуществлено непосредственное измерение температуры дымовых газов. Здесь, следует заметить, что физико-химический анализ сажевых частиц в газовых выбросах проводили до и после осуществления природоохранных мероприятий с учетом метеорологических параметров, определяющих условия и уровень загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха над территорией котельной.

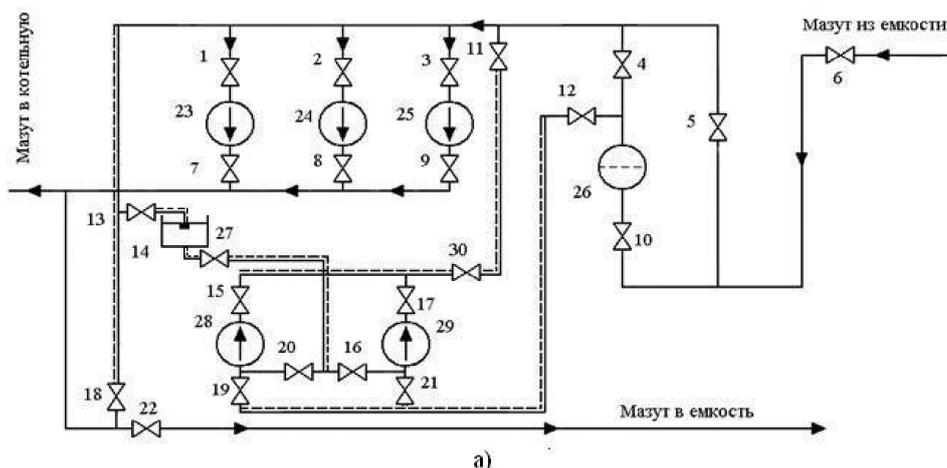
С целью рассмотрения выгорания углеродистых частиц в среде кислород-вода нами была рассмотрена модельная система: C-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> в пределах изменения температуры от 500 до 2500 К и давлении от 0,1-10 МПа и были найдены равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в газовой фазе при различных соотношениях исходных компонентов (табл.1). При физико-химическом моделировании системы:

Таблица 1

**Равновесные составы и концентрации компонентов (моль/кг), образующихся в системе: C-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> (1:1:1) при P=0,1 МПа, T=500-2500 К**

Состав	Температура, К								
	500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
O	1,93E-22	1,93E-22	1,76E-19	4,76E-14	1,98E-10	7,53E-08	6,45E-06	0,000206	0,003292
O <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	2,73E-20	1,02E-14	5,15E-11	2,19E-08	2,01E-06	6,72E-05	0,001109
H	1,36E-20	3,64E-12	5,76E-08	1,18E-05	0,000413	0,005291	0,03622	0,162683	0,542137
H <sub>2</sub>	0,13271	4,18987	14,0551	12,9132	11,8477	11,1615	10,6913	10,3229	9,95295
OH	1,93E-22	1,57E-15	3,57E-11	5,26E-08	6,58E-06	0,000203	0,002615	0,018988	0,092147
HO <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	9,02E-18	4,77E-14	2,09E-11	1,97E-09	6,7E-08	1,12E-06
H <sub>2</sub> O	15,3429	10,7252	3,94295	5,58833	6,65494	7,33866	7,79218	8,08915	8,23278
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	2,76E-19	3,1E-15	1,48E-12	1,17E-10	3,05E-09	3,83E-08	2,87E-07
C(c)	14,2412	11,211	1,67E-27	1E-30	1E-30	1E-30	1E-30	1E-30	5,75E-29
C	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,21E-18	8,52E-16	1,18E-13	5,53E-12	1,21E-10
CO	0,000756	0,882877	19,6058	21,7547	22,8226	23,5065	23,9625	24,2761	24,4981

CO <sub>2</sub>	11,9967	13,8645	7,89414	5,997	4,92973	4,24581	3,78987	3,47619	3,25422
C <sub>2</sub> O	1,93E-22	1,93E-22	6,35E-19	3,23E-16	2,07E-14	4,19E-13	4,09E-12	2,45E-11	1,03E-10
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,93E-22	1,96E-17	5,97E-13	4,05E-13	3,14E-13	2,71E-13	2,5E-13	2,39E-13	2,33E-13
CH	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	3,24E-20	3,98E-17	6,55E-15	3,06E-13	6,12E-12	6,74E-11
CH <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	2,58E-17	6,63E-15	2,58E-13	3,59E-12	2,61E-11	1,23E-10	4,19E-10
CH <sub>3</sub>	1,49E-18	2,29E-11	1,9E-08	1,23E-08	8,82E-09	7,1E-09	6,13E-09	5,5E-09	5E-09
CH <sub>4</sub>	1,51366	1,79392	0,25241	0,00066	0,00012	7,2E-07	9,04E-08	1,84E-08	5,17E-09
C <sub>2</sub> H	1,93E-22	1,93E-22	1,1E-20	2,89E-18	1,19E-16	1,8E-15	1,43E-14	7,33E-14	2,73E-13
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,63E-22	6,38E-13	6,54E-09	9,63E-10	2,66E-10	1,13E-10	6,15E-11	3,92E-11	2,75E-11
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1,93E-22	1,17E-17	4,96E-13	1,23E-13	4,71E-14	2,5E-14	1,62E-14	1,17E-14	9,02E-15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,14E-12	6,86E-08	9,62E-07	1,45E-09	1,84E-11	8,7E-13	9,24E-14	1,66E-14	4,17E-15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,08E-21	4,39E-14	6,91E-12	3,22E-14	8,55E-16	6,84E-17	1,08E-17	2,63E-18	8,42E-19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,67E-07	7,64E-06	8,05E-07	3,49E-11	4,1E-14	3,59E-16	1,09E-17	7,39E-19	8,52E-20
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,15E-12	1,64E-10	9,12E-12	5,47E-18	3,75E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22
CHO	1,93E-22	5,61E-14	7,73E-10	2,99E-08	3,32E-07	1,85E-06	6,7E-06	1,82E-05	4,05E-05
CHO <sub>2</sub>	3,77E-21	4E-14	4,4E-11	2,3E-09	3,12E-08	2E-07	8,02E-07	2,37E-06	5,63E-06
CH <sub>2</sub> O	3,17E-12	8,25E-08	3,42E-06	2,99E-06	2,64E-06	2,43E-06	2,3E-06	2,22E-06	2,14E-06
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,28E-08	1,04E-06	2,05E-06	1,83E-06	1,67E-06	1,58E-06	1,53E-06	1,51E-06	1,49E-06
CH <sub>3</sub> O	1,93E-22	1,47E-19	1,05E-15	1,5E-14	8,46E-14	2,96E-13	7,71E-13	1,64E-12	2,97E-12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,44E-11	1,89E-09	4,78E-10	2,51E-12	7,58E-14	6,57E-15	1,09E-15	2,74E-16	8,94E-17
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	5,22E-16	1,01E-12	6,69E-13	1,95E-17	1,79E-20	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22

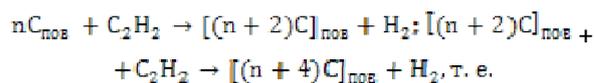


**Рис.1.** Принципиальная технологическая схема приготовления водоэмульсионной топливной смеси в котлоагрегатах типа КЕ-4-14: 1-10, 22-здвижка (вентили); 11-21 задвижка (вентили, установленные); 23-25 нагнетательные насосы; 26-фильтр грубой очистки; 27-емкость для воды с поплавковым клапаном; 28, 29-роторно-пульсационные аппараты; 30-клапан обратный; — мазут; - - - - водотопливная эмульсия.

углерод-вода-кислород были использованы термодинамические данные, основанные на принципе максимуме энтропии, что и позволили получить информацию об энергетических и концентрационных характеристиках компонентов при широких пределах изменения давления и температуры.

Показано, что образование сажи идет через ацетилен: в зоне пламени, предшествующих началу сажевыделению, действительно обнаруживаются ацетилен и его высшие производные (табл.1). Вторая стадия процесса сажеобразования предполагает формирование по цепному радикальному механизму зародыша частицы сажи, имеющего физическую поверхность и способного к дальнейшему росту. По третьей стадии процесса сажеобразования рост частиц сажи из зародышей происходит за счет гетерогенной химической реакции разложения углеводородов и гибели углеводородных радикалов

на поверхности частиц сажи. В основном в этом процессе участвуют молекулы самых простых углеводородов, прежде всего ацетилен и метан, так как концентрация более тяжелых молекул углеводородов в пламени незначительна (табл.1). Схема протекания реакции разложения ацетилена может выглядеть так

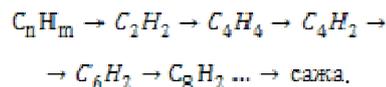


алифатические и ароматические углеводороды → ацетилен, радикалы зародыши → полиацетилены → радикалы зародыши → зародыш частиц сажи → частицы сажи [3-7].

Отмечено, что сажеобразование из углеводородов может протекать двумя путями: при температурах ниже 1750...1800 К не происходит

разрыва углерод-углеродных связей в молекуле, и сажа образуется вследствие полимеризации радикалов с кольцевой структурой и молекул в многоядерные соединения и их последовательной дегидрогенизацией; при температурах выше 1800 К наблюдается разрушение молекул углеводородов с образованием низкомолекулярных соединений и радикалов, из которых в дальнейшем образуются частицы сажи (табл.1).

Расчетные данные показали, что при сжигании алифатических углеводородов роль промежуточных ароматических соединений в сажеобразовании незначительна, определяющим является ацетиленовый механизм образования и роста радикалов-зародышей:



Как было отмечено в табл.1 в зонах пламени, предшествующих началу саже выделения, действительно обнаруживаются ацетилен и его высшие производные, т.е. термический деструкция ацетилена в пламенах происходит со значительным образованием вначале винилацетилена, затем диацетилена и полиацетиленов. Содержание соединений (основные:  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H$ ,  $H_2$ ,  $C(s)$ ,  $C$  и углеводородные частицы и радикалы:  $O$ ,  $O_2$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $C_2O$ ,  $C_3O_2$ ,  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_6H_6$ ,  $CHO$ ,  $CHO_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_2O_2$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_4O$ ,  $C_2H_4O_2$ ,  $C_3H_6O$ ,

Таблица 2

Расчет ущерба от воздействия техногенной сажи дымовых газов котлоагрегатов средней и малой мощности на окружающую воздушную среду

Котлоагрегаты	H (м)	D (м)	V (м <sup>3</sup> /сек)	T <sub>т.г.</sub> (°C)	τ (год)	U (м/с)	C <sub>сажа</sub> <sup>Маз</sup> (мг/м <sup>3</sup> )	m <sub>сажа</sub> <sup>Маз</sup> (т/год)	C <sub>сажа</sub> <sup>ВМЭ</sup> (мг/м <sup>3</sup> )	m <sub>сажа</sub> <sup>ВМЭ</sup> (т/год)	снижение сажи, %	У <sub>сажа</sub> <sup>Маз.</sup> (сом/год)	У <sub>сажа</sub> <sup>ВМЭ</sup> (сом/год)
ДКВР-2,5-13 ДКВР-6,5-13	32	0,6	14,86	120	0,33	3,4	11	1,7	3	0,46	73	2800,34	763,73
ДЕ-25-14 (ГМ)	80	3,0	9,32	130	-	1,5	35	10,96	8	2,5	77	18377,97	4200,68
ГМ-50 (2) ДКВР-6,5/13 (2) Б-25-15 (ГМ)	63	3,0	110,86	130	-	4,3	44	153,93	14	48,98	68	119166,25	37916,53
Е-1/9-1М (2М)	22	0,6	0,833	135	-	2,7	41	1,08	17	0,45	58	2364,03	980,21
ДКВР-4/13 ПТВМ-30М	40 40	2 2	2,5 39,72	185 185	0,58 0,58	3,7 3,7	55 30	4,34 21,81	21 14	1,66 10,18	62 53	5178,68 26030,03	1977,31 12147,35
КЕв-4-14 (2 шт)	25	1,0	5,44	130	0,416	3,0	61,5	4,39	20,3	1,45	67	2852,55	5789,4
Е-1/9 М (4 шт)	24	0,4	0,413	135	-	3,2	43	0,56	14	0,18	68	1048,48	341,37
ДКВР-4/В13 (3 шт)	23	0,6	9,271	174	-	3,0	42	12,29	22	6,44	48	21799,83	11418,96

$C_4H_8O$ ,  $C_2H_4O$ ) в газовой фазе включают и промежуточных продуктов процессов полимеризации и дегидрогенизации, на основе которых образуется сажа. Данные расчеты равновесного состава продуктов сгорания свидетельствуют о возможности появления конденсированного углерода в газовой фазе (табл. 1).

С целью снижения концентрации техногенной сажи в газовой фазе путем перевода случайного распределения воды в топливе в организованную

смесь предложена технологическая схема приготовления водотопливных эмульсий (ВТЭ) в промышленных котлоагрегатах типа КЕв-4-14 (рис.1). Сущность данного подхода заключается в следующем: с учетом исходной воды в мазуте в нее дополнительно добавляется до 20%  $H_2O$  и за счет создания кавитационных эффектов получают полидисперсные водотопливные эмульсии. Далее смесь направляется в зону горения и наступает процесс взрыва ВТЭ. Поскольку температура кипения воды составляет

100°С, а мазута 300°С, то вода, находящаяся внутри органической жидкости способствует вторичному диспергированию ВТЭ и дает наибольшую поверхность контакта капель ВТЭ с окислителем. В результате достигается снижение концентрации углеводородов нефти в газовой фазе. Реализация экспериментальных результатов осуществлена на различных промышленных котлоагрегатах средней и малой мощности (табл. 2).

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана экологически безопасная и энергосберегающая технология, которая позволила: снизить газовые выбросы, в том числе концентрации сажевых частиц и сэкономить топливо. В процессе приготовления водотопливных эмульсий утилизирована сточная вода, образующаяся в котельных установках промышленных предприятий и достигнуто существенное снижение величины ущерба, обусловленного от техногенных нагрузок промышленных предприятий на окружающую природную среду.

**Литература:**

1. Маймеков З.К. Физико-химические основы использования газо-жидкостных потоков при оптимизации процессов сжигания топлива и рекарбонизация водно-солевых систем - Автореф. дис. на соис. уч. ст. доктора техн. наук - КазХТИ, 1994. - 50с.
2. Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте. - Москва, 1970
3. Champagne D.L. Standard measurement of aircraft gas turbine engine exhaust smoke// ASME Paper N 71-GT-88. 1971. – P. 11.
4. Fanner P., Edelman R., Wong E. Particulate carbon formation during combustion. N-Y-L: Plenum Press, 1981. – P. 229-317.
5. Блазовски В.С. Зависимость сажеобразования от характеристик; смеси топлива и условий горения /Энергетические машины и установки. 1980. – Т. 102. – № 2. – С 150-158.
6. Кнорре В.Г. и др. Модель процесса сажеобразования: Материалы VIII Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. ОИХФ АН СССР. 1986. – С. 116-120.
7. Суворкин В.Ф. Аналитическое описание процессов зародышеобразования и роста частиц сажи при термическом разложении ароматических углеводородов в газовой фазе// Химия твердого топлива. 1976. – № 1. – С. 111-112.
8. Теснер П.А. Образование сажи при горении/ / Физика горения и взрыва. 1979. – №2. – С. 3-13.

**Рецензент: к.х.н., доцент Молдошев А.М.**