

УДК 66.074.332:551.558.7

## ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗ(А)ПИРЕНА В КИСЛОРОДНОЙ СРЕДЕ С ЦЕЛЬЮ ЛИМИТИРОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА

*З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, К.А. Кемелов*

Рассмотрены процессы окисления бенз(а)пирена в кислородной среде, найдены равновесные составы газовой фазы и показано снижение концентрации диоксида углерода в газовой фазе за счет внутреннего перераспределения углерода в системе  $C_{20}H_{12} - O_2$ .

*Ключевые слова:* бенз(а)пирен; техногенная нагрузка; диоксид углерода; эмиссия; минимизация.

## OXIDATION OF BENZ(A)PYRENE IN AN OXYGEN MEDIUM FOR LIMITATION THE INFLUENCE OF CARBON DIOXIDE ON CLIMATE CHANGE

*Z.K. Maimekov, D.A. Sambaeva, K.A. Kemelov*

In the article the processes of oxidation of benz(a)pyrene in oxygen were discussed. The equilibrium composition of the gas phase was found and the concentrations reduce of carbon dioxide in the gas phase was shown due to internal redistribution of carbon in  $C_{20}H_{12} - O_2$  system.

*Key words:* benz(a)pyrene; technogenic load; carbon dioxide; emission; minimization.

Горение углеводородных топлив в котлоагрегатах приводит к образованию и выбросу широкого класса несгоревших углеводородов в виде капель или пара. При этом могут синтезироваться более тяжелые углеводороды, например, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые группируются по принципу соединения бензольных колец. К ним относят соединения с расположением бензольных колец в один ряд (нафталин, антрацен, тетрацен, ...) или с угловым расположением колец (фенантрен, бенз(а)антрацен, хризен...). К периконденсированным ПАУ относят соединения типа дифенила, перилена, пирена, бенз(а)пирена. По своей структуре ароматические углеводороды подобны нафтенам, в них содержится меньше водорода, поэтому у подобных соединений высокая склонность к образованию сажи и бенз(а)пирена и, в конечном итоге, диоксида углерода [1–11]. С учетом этих обстоятельств изучено окисление бенз(а)пирена в кислородной среде при максимуме энтропии [11] с целью лимитирования влияния диоксида углерода на изменение климата.

Расчеты проводились в системе:  $C_{20}H_{12} - O_2$  (1:1) при  $P = 0,1$  МПа,  $T = 500–2500$  К с последующим анализом концентраций отдельных активных частиц методами газовой хроматографии. Равно-

весные составы компонентов, образующихся в системе  $C_{20}H_{12} - O_2(1:1)$  представлены в виде (таблицы 1–2, рисунок 1):  $O, O_2, H, H_2, OH, H_2O, C(c), C, C_2, C_3, C_4, C_5, CO, CO_2, C_2O, C_3O, C_4O, C_5O, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5, C_2H_6, C_3H, C_3H_4, C_3H_6, C_3H_8, C_4H, C_4H_2, C_4H_4, C_5H_6, C_6H_6, CHO, CHO_2, CH_2O, CH_3O, C_2H_4O_2, C_3H_6O$ .

Основными продуктами окисления бенз(а)пирена в газовой фазе были:  $C(c), CO, CO_2, CH_4, H, H_2, C_2H_2, C_4H_2, H_2O$  (см. рисунок 1) и пределы изменения их концентрации (моль/кг) при  $P = 0,1$  МПа,  $T = 500–2500$  К составили для: молекулярного водорода 0,08193–11,4648, оксида углерода 0,000611–31,2507, конденсированного углерода  $C(c)$  28,3636–8,061, диоксида углерода 10,4951–8,85E-05, воды 10,2604–0,000202, метана 0,773786–0,000472, ацетилена 1,93E-22–0,130483, атомарного водорода 9,25E-21–0,561841. Отсюда видно, что концентрации (С, моль/кг):  $CO, H, H_2, C_2H_2, C_4H_2, C_2H$  с увеличением температуры процесса окисления бенз(а)пирена растут, а для  $C(c), CO_2, CH_4, H_2O$  – уменьшаются (см. рисунок 1). Концентрации остальных активных частиц типа:  $O, O_2, OH, C, C_2, C_3, C_4, C_5, C_3H_4, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_4, C_5H_6, C_6H_6, CHO, CHO_2, CH_2O, CH_3O, C_2H_4O_2, C_3H_6O$  изменяются в пределах  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^0$ .

<sup>22</sup> моль/кг. Выявлено изменение свойств системы  $C_{20}H_{12} - O_2$  (1:1) при  $P = 0,1$  МПа,  $T = 500-2500$  К,  $\mu = 51,06$  моль/кг,  $MMq = 23,10$  г/моль,  $Rq = 367,80$  Дж/(кг·К),  $z = 0,16$  (см. таблицу 1).

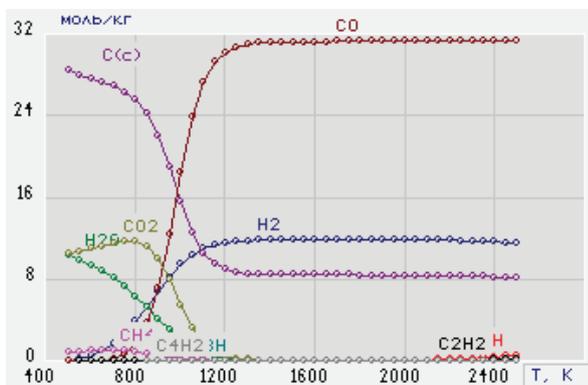


Рисунок 1 – Равновесные составы и концентрации основных компонентов, образующихся в системе  $C_{20}H_{12} - O_2$  (1:1)

Отмечено, что зоны интенсивного образования и разложения бенз(а)пирена при окислении топлива соответствуют максимальным концентрациям продуктов пиролиза исходного топлива; подготовка топливно-воздушной смеси (ТВС) за счет частичного подмешивания 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 – бенз(а)пирена. Выявлено, что уровень концентраций бенз(а)пирена в факеле зависит от местного состава топливоздушной смеси и интенсивности диффузионных процессов в зоне образования данного углеводорода.

Превращение бенз(а)пирена в продукты полного окисления наблюдается при значении коэф-

фициента избытка воздуха, равном 1,5. При этом по составу топливоздушной смеси наибольший интерес представляют «богатые» области горения ( $\alpha = 0,6$ ), где начинается наиболее интенсивный рост бенз(а)пирена.

#### Выводы

1. Изучена система:  $C_{20}H_{12} - O_2$  в широких спектрах изменения температуры. Выявлено изменение свойств компонентов системы (удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия, удельная теплоемкость, динамическая вязкость, теплопроводность, число Прандтля) при  $P = 0,1$  МПа,  $T = 500-2500$  К и установлены равновесные составы газовой и конденсированных фаз (моль/кг):  $O, O_2, H, H_2, OH, HO_2, H_2O, H_2O_2, C(c), C, CO, CO_2, C_2O, C_3O_2, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5, C_2H_6, C_3H_8, CNO, CNO_2, C_2H_2O, CH_2O_2, CH_3O, C_2H_4O_2, C_3H_6O$ . Отмечено снижение концентрации диоксида углерода в газовой фазе за счет внутреннего перераспределения углерода в системе  $C_{20}H_{12} - O_2$ , что немаловажно при лимитировании кинетики процесса изменения климата.

2. Отмечено, что при сжигании топлив и их смесей, основным значимым параметром является содержание водорода в газовой фазе, т. е. отношение  $H/C$  (масс. %). Соответственно, увеличение отношения  $H/C$  в водотопливных системах приводит к уменьшению интенсивности сажеобразования и соответственно бенз(а)пирена.

3. Отмечено, что наименьшими токсическими свойствами обладают предельные алифатические углеводороды (ПДК = 60...300 мг/м<sup>3</sup>, класс опасности = 4); непредельные алифатические, нафтеновые, ароматические углеводороды с числом колец до двух включительно (ПДК<sub>атм.возд.</sub> = 0,003...3,0 мг/м<sup>3</sup>, ПДК<sub>п.з.</sub> = 15...100 мг/м<sup>3</sup>, класс опасности – 2...4); фенантрен, пирен (ПДК<sub>п.з.</sub> = 0,03...0,8 мг/м<sup>3</sup>, класс опасности = 1...2); бенз(а)

Таблица 1 – Изменение свойств системы:  $C_{20}H_{12} - O_2$  (1:1), при  $P = 0,1$  МПа,  $T = 500-2500$  К,  $\mu = 51,06$  моль/кг,  $MMq = 23,10$  г/моль,  $Rq = 367,80$  Дж/(кг·К),  $z = 0,16$

T, К	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	$S, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$I, \text{ кДж}/\text{кг}$	$U, \text{ кДж}/\text{кг}$	$C_p \cdot 10^4, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$\mu \cdot 10^5, \text{ Па} \cdot \text{с}$	$L_t \cdot 10^5, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$Pr' \cdot 10^3$
500	898,44	5,24	-6436,06	-6472,33	14144,5	2,12	18694	163,17
750	1449,8	6,08	-5895,83	-5983,18	37265,3	3,08	215284	61,23
1000	2952,64	8,59	-3646,22	-3853,45	130464	3,89	45805	324,07
1250	4444,65	10,03	-2085,39	-2423,84	22880,9	4,49	17033,4	469,32
1500	5375,59	10,38	-1618,79	-2049,5	17258,7	5,05	17136,2	493,77
1750	6276,22	10,64	-1187,45	-1708,15	17394,8	5,58	19469,8	488,29
2000	7176,36	10,88	-743,84	-1354,5	18224,8	6,09	23983	451,69
2250	8086,0	11,10	-265,68	-967,135	20347,9	6,57	34321,9	376,65
2500	9026,72	11,34	298,32	-496,701	25523,7	7,03	56670,3	296,31

Таблица 2 – Равновесные составы и концентрации компонентов (моль/кг), образующихся в системе:  
 $C_{20}H_{12} - O_2$  (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	1E-19	1,1E-15	4,12E-13	2,87E-11	7,08E-10	8,69E-09	6,54E-08	
O <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,14E-20	5,94E-18	2,39E-16	3,42E-15	2,59E-14	1,28E-13	4,7E-13	
H <sup>+</sup>	9,25E-21	2,49E-12	4,16E-08	1,08E-05	0,000398	0,00527	0,036837	0,167695	0,561841	
H <sub>2</sub>	0,08193	2,66288	9,45809	11,6917	11,8577	11,8765	11,8577	11,7611	11,4648	
OH	1,93E-22	1,14E-15	1,89E-11	1,21E-09	1,42E-08	8,25E-08	3,13E-07	8,86E-07	2,04E-06	
H <sub>2</sub> O	10,2604	7,26625	1,94551	0,127046	0,014856	0,003195	0,01016	0,000417	0,000202	
C(c)	28,3636	26,3124	15,5241	8,68581	8,40299	8,38134	8,36235	8,29355	8,06197	
C	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	7,26E-21	7,41E-16	2,77E-12	1,31E-09	1,57E-07	7,22E-06	
C <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	6,05E-18	8,01E-14	9,67E-11	2,37E-08	1,92E-06	
C <sub>3</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	7,88E-17	1,02E-12	1,19E-09	2,8E-07	2,16E-05	
C <sub>4</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	9,2E-18	6,13E-14	5,67E-11	1,32E-08	
C <sub>5</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	2,95E-17	2,34E-13	2,47E-10	6,35E-08	
CO	0,000611	0,695612	18,4258	30,6991	31,2062	31,2434	31,249	31,2503	31,2507	
CO <sub>2</sub>	10,4951	11,6447	5,43991	0,212493	0,015035	0,002309	0,000581	0,000203	8,85E-05	
C <sub>2</sub> O	1,93E-22	1,93E-22	9,85E-19	2,77E-14	1,86E-11	1,94E-09	6,35E-08	9,6E-07	8,47E-06	
C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,93E-22	1,64E-17	1,12E-12	5,31E-11	4,14E-10	1,79E-09	5,43E-09	1,3E-08	2,61E-08	
CH	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,8E-18	2,53E-14	2,27E-11	3,7E-09	1,92E-07	4,49E-06	
CH <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	2,86E-17	3,65E-13	1,7E-10	1,33E-08	3,45E-07	4,26E-06	0,000031	
CH <sub>3</sub>	8,38E-19	1,35E-11	1,97E-08	6,71E-07	6,02E-06	2,81E-05	8,82E-05	0,000211	0,000411	
CH <sub>4</sub>	0,773786	0,980381	0,243148	0,035573	0,008506	0,003045	0,001419	0,000782	0,000472	
C <sub>2</sub> H	1,93E-22	1,93E-22	2,16E-20	9,78E-15	4,99E-11	2,18E-08	2,06E-06	7,02E-05	0,001166	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,93E-22	4,06E-13	1,2E-08	3,22E-06	0,000115	0,001456	0,00965	0,04153	0,130483	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1,93E-22	6,89E-18	8,48E-13	4,07E-10	2,11E-08	3,45E-07	2,77E-06	1,37E-05	4,76E-05	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,1E-12	3,75E-08	1,53E-06	4,74E-06	8,56E-06	1,28E-05	1,73E-05	2,14E-05	2,44E-05	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,9E-21	2,22E-14	1,02E-11	1,04E-10	4,12E-10	1,08E-09	2,2E-09	3,76E-09	5,49E-09	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,82E-07	3,59E-06	1,11E-06	1,12E-07	2,05E-08	6,03E-09	2,41E-09	1,17E-09	6,17E-10	
C <sub>3</sub> H	1,93E-22	1,93E-22	5,36E-20	3,99E-14	2,79E-10	1,51E-07	1,65E-05	0,000624	0,011159	
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	1,93E-22	1,93E-22	3,08E-17	2,23E-14	1,54E-12	3,1E-11	2,93E-10	1,66E-09	6,35E-09	
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	1,68E-21	1,28E-15	9,98E-14	2,84E-13	4,89E-13	7,17E-13	9,61E-13	1,2E-12	1,35E-12	
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,1E-12	6,62E-11	1,8E-11	1,04E-12	1,32E-13	2,99E-14	9,69E-15	1,2E-12	1,67E-15	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,37E-21	2,03E-16	9,68E-13	5,42E-10	7,28E-08	3,58E-06	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,46E-15	2,82E-11	1,74E-08	1,67E-06	5,02E-05	0,000698	0,005562	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	9,11E-19	3,55E-16	2,47E-14	5,89E-13	6,83E-12	4,64E-11	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,93E-22	1,93E-22	2,23E-16	4,28E-15	2,63E-14	9,58E-14	2,53E-13	5,34E-13	9,16E-13	
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	1,93E-22	1,2E-19	1,83E-14	1,06E-13	2,89E-13	8,85E-13	9,95E-13	1,48E-12	1,92E-12	
C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	1,93E-22	7,17E-17	6,76E-14	4,18E-08	4,7E-07	2,62E-06	9,52E-06	2,59E-05	5,74E-05	
CHO	1,93E-22	4,1E-14	6,76E-10	4,18E-08	4,7E-07	2,62E-06	9,52E-06	2,59E-05	5,74E-05	
CHO <sub>2</sub>	3E-21	3,12E-14	2,82E-11	8,06E-11	9,88E-11	1,16E-10	1,34E-10	1,53E-10	1,7E-10	
CH <sub>2</sub> O	2,12E-12	5,59E-08	4,13E-06	4,13E-06	3,87E-06	3,68E-06	3,57E-06	3,49E-06	3,38E-06	
CH <sub>3</sub> O	9,27E-09	7,49E-07	1,23E-06	6,36E-08	5,47E-09	9,79E-10	2,79E-10	1,08E-10	5,02E-11	
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,93E-22	9,22E-20	7,98E-16	2,05E-14	1,29E-13	4,8E-13	1,3E-12	2,85E-12	5,21E-12	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	5,07E-11	1,18E-09	4,09E-10	5,19E-12	1,75E-13	1,62E-14	2,81E-15	7,25E-16	2,38E-16	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,39E-16	5,05E-13	1,12E-12	9,57E-14	1,31E-14	3,19E-15	1,12E-15	4,97E-16	2,46E-16	

пирен ( $\text{ПДК}_{\text{м.р.}} = 0,001 \text{ мг/м}^3$ ,  $\text{ПДК}_{\text{с.с.}} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ мг/м}^3$ ,  $\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 0,00015$ , класс опасности – 1).

#### Литература

1. Лавров Н.В. О механизме образования бенз(а)пирена / Н.В. Лавров, Н.Л. Стасевич, Г.М. Комина // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 6. С. 1363–1366.
2. Лукачев С.В. О моделировании процесса образования бенз(а)пирена на основе глобальных реакций / С.В. Лукачев, С.Г. Матвеев, А.Ф. Урывский // Изв. вузов. Сер. Авиационная техника. 1996. № 1. С. 62–64.
3. Ивлиев А.В. Применение спектрально-флуоресцентного метода количественного определения эмиссии бенз(а)пирена ГТД / А.В. Ивлиев, В.Г. Розно // Горение в потоке. Казань: КАИ, 1982. С. 65–68.
4. Шабад Л.М. Определение канцерогенного углеводорода бенз(а)пирена в отработавших газах бензиновых двигателей легковых автомобилей при испытании / Л.М. Шабад, А.Я. Хесина, Г.А. Смирнов // Гигиена и санитария. 1976. № 10. С. 50–53.
5. Дикун П.П. К вопросу о методике отбора проб при изучении источников загрязнения атмосферы канцерогенными ПАУ / П.П. Дикун, Н.Д. Красницкая, Л.К. Гун. Л., 1984. С. 79–85.
6. Милукайте А.А. Применение вибрации и ультразвука для экстракции бенз(а)пирена (БП) из атмосферных проб / А.А. Милукайте // Защита атмосферы от загрязнения. Вильнюс, 1978. Вып. 4. С. 59–62.
7. Лукачев С.В. О выбросе бенз(а)пирена с отработавшими газами ГТД, работающего на природном газе / С.В. Лукачев, В.Г. Розно // Изв. вузов. Сер. Авиационная техника. 1991. № 1. С. 98–100.
8. Кныш Ю.А. Методические рекомендации по отбору и анализу проб продуктов сгорания авиационных ГТД на содержание бенз(а)пирена / Ю.А. Кныш, С.В. Лукачев, А.В. Ивлиев и др. Куйбышев: КуАИ, 1988. 20 с.
9. Кныш Ю.А. Об особенностях образования бенз(а)пирена в камерах сгорания авиационных ГТД / Ю.А. Кныш, А.А. Горбатко, А.В. Ивлиев // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 6. С. 33–37.
10. Байбуз В.Ф. Образование бенз(а)пирена в котельных установках / В.Ф. Байбуз, Г.П. Гладышев, В.Ю. Зицман // Препринт № 3-408. М.: Объединенный ИВТАН, 1997. 62 с.
11. Синярев Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов и др. М.: Наука, 1982.