НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ИМЕНИ А. В. ЛЫКОВА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 536.46

Шмелёв Евгений Станиславович

ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт теплои массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси».

Научный руководитель: Добрего Кирилл Викторович, доктор

> физико-математических наук, заведующий отделением Энергофизики Института тепломассообмена имени А.В.Лыкова

Национальной академии наук Беларуси

Рабинович Оскар Соломонович, доктор Официальные оппоненты: физико-математических наук, ведущий

научный сотрудник лаборатории дисперсных систем Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии

наук Беларуси

Евстафьевич, Синкевич Александр кандидат технических наук, доцент, ведущий

научный сотрудник лаборатории «Объединенного института энергетических

исследований

«Сосны»

Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация: Белорусский национальный технический

ядерных

университет

Защита состоится «11» марта 2014 г. в 14-00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.13.01 при Государственном научном учреждении «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15, корпус 3, конференц-зал. E-mail Coвета: sovet@itmo.by. Телефон ученого секретаря Совета: (+375-17) 284-23-87; факс (+375-17) 292-25-13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, ул. П. Бровки 15.

Автореферат разослан «7» февраля 2014 г.

Ученый секретарь	
Совета по защите диссертаций Д 01.13.01,	
кандидат физико-математических наук	 Ю.В. Жукова

ВВЕДЕНИЕ

Диссертация посвящена разработке и оптимизации новых методов очистки твердых, жидких и газообразных веществ от органических загрязнителей с использованием методов фильтрационного горения ($\Phi\Gamma$).

Важной проблемой, стоящей перед нашей республикой и другими промышленно развитыми странами, является проблема ликвидации загрязнений окружающей среды, значительную часть которых составляют загрязнения органическими веществами твердых (почвы, сорбенты и др.), жидких (вода, ПАВ, СОЖ и др.) и газообразных (вентиляционные газы лакокрасочных, нефтехимических производств и др.) веществ. Актуальность данной проблемы подтверждается существованием государственных программ и проведением научно-технических проектов по данному направлению, например договора №10-2008 от 29.02.2008 с концерном «Белнефтехим» «Устройство для очистки почвы от розливов нефти и нефтепродуктов».

В настоящее время имеется значительное количество методов очистки инертных сред от органических загрязнителей. Как правило, химические и биохимические методы специфичны и дорогостоящи. Применение ряда других методов, например с использованием сорбентов, не является полностью экологически чистым. Например, ликвидация розливов нефти при помощи сорбентов требует в дальнейшем утилизации самих сорбентов.

Наиболее универсальным, экономически и экологически эффективным методом очистки инертных веществ от органических загрязнения является метод термического окисления. Сжигание одорированных газов в горелках энергетических установок является достаточно широко распространенным на практике.

Новые возможности термической окислительной очистки инертных веществ открываются в связи с разработкой методов фильтрационного горения. Методы ФГ позволяют использовать органические загрязнители в качестве основного или дополнительного источника энергии для проведения очистки. В настоящее время ряд зарубежных фирм (Thermatrix, Reeco и др.) предлагают технологии очистки воздуха методами ФГ. При этом такие важные вопросы как масштабирование, оптимизация, повышение эффективности, экономичности, экологичности требуют дополнительного изучения.

Новыми и актуальными являются задачи применения ФГ для термической окислительной очистки сыпучих и жидких веществ. В частности, методы очистки воды от органических загрязнителей с использованием фильтрационного горения до настоящего времени в мировой практике не

были разработаны. Перечисленные научные проблемы решаются в данной диссертационной работе.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Диссертационная работа выполнялась в лаборатории химической физики ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси в соответствии с планами научно-исследовательских работ института, государственных научно-технических программ и выполнением договоров:

- ГПФИ «Энергия», задание «Энергия 13» "Экспериментальное, теоретическое исследование и оптимизация кинетических и теплофизических процессов при термокаталитической конверсии метана", 2002–2005 гг., № ГР 20022524;
- ГПФИ «Энергобезопасность», задание «Энергобезопасность—06» "Исследование газификации белорусских сланцев в условиях динамической волны фильтрационного горения и обоснование технологии их термической переработки", 2006–2010 гг., № ГР 20063695;
- ГКПНИ «Тепловые процессы», задание «Тепловые процессы-61» "Исследование и научное обоснование методов термического воздействия на высоковязкие нефти при её добыче и транспортировке с использованием фильтрационного горения", 2006–2010 гг., № ГР 20063915;
- Договор с БРФФИ №Т05-259 «Создание научных основ метода термического воздействия на высоковязкие нефти с использованием фильтрационного горения», 2005–2007 гг., № ГР 20052276;
- Договор с ОАО «Белгорхимпром» (концерн «Белнефтехим») № 10-2008 «Разработать и внедрить технологию и оборудование для извлечения жидко- и твердофазных углеводородных материалов из грунтов, содержащих остатки разливов нефти или нефтепродуктов», 2008–2012 гг., № ГР 20081028.

Тема диссертации соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг. (1.6. энергосбережение, энергоэффективные технологии, 10.2. физико-химические и биологические эколого-безопасные технологии переработки твердых горючих ископаемых, переработки и утилизации органических и неорганических отходов, 10.8. технологии и средства восстановления и использования нарушенных природных экосистем).

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы — создание и оптимизация новых методов окисления органических загрязнителей веществ с использованием

фильтрационного горения, экспериментальное моделирование процессов сжигания органических компонентов жидких, твердых и газообразных веществ методом фильтрационного горения в инертных пористых средах, исследование теплофизических и динамических закономерностей протекания процессов фазовых и химических превращений в пористой среде.

Достижение поставленных целей осуществлялось путем решения следующих задач:

- анализ имеющихся технологий очистки твердых веществ, жидкостей и газов от органических загрязнителей,
- разработка новых способов и схем устройств очистки твердых веществ, жидкостей и газов от органических загрязнителей с помощью фильтрационного горения,
- создание стендов для экспериментального моделирования процессов сжигания органических компонентов жидких, твердых и газообразных веществ методом фильтрационного горения,
- экспериментальный анализ теплофизических и экологических характеристик процессов термической окислительной очистки;
- оптимизация параметров работы аппаратов очистки на основе данных исследований теплофизических закономерностей процессов горения.

В качестве объектов исследования в диссертационной работе рассмотрены процессы утилизации органических компонентов жидких, твердых и газообразных веществ методом фильтрационного горения с рекуперацией тепла, а также системы и аппараты (реакторы) очистки сред с использованием ФГ.

Предмет исследования — теплофизические и физико-химические закономерности протекания фазовых и химических превращений в процессах очистки газообразных, жидких и твердых веществ от органических загрязнений с использованием методов фильтрационного горения.

Положения, выносимые на защиту

- Разработанный метод сжигания органических загрязнителей твердых дисперсных сорбентов с использованием фильтрационного горения, основанный на разделении зон пиролиза и горения, и аппарат реализующий данный метод, позволяющие контролировать температуру обрабатываемого материала, снижая её до 773–1173°К, тем самым предоставляя возможность очистки сорбентов без термодеградации.
- Разработанный метод очистки воды от органических загрязнителей с использованием фильтрационного горения в реакторах рекуперативного типа и аппарат, реализующий указанный процесс, позволяющие снизить содержание органики в воде до значений, характерных для технической воды, с

использованием самих загрязнителей как дополнительного источника энергии для проведения процесса очистки.

- Установленные значения критических концентраций загрязнителей в воде, достаточные для осуществления самоподдерживающегося процесса, составляющие 13,4% (массовых) модельной органики (ацетона) для регенеративного реактора и 14,5% (массовых) модельной органики (ацетона) для рекуперативного реактора. Новые технические решения для аппарата очистки воздушных потоков от органических компонент с использованием фильтрационного горения, позволяющие снизить выбросы летучих органических компонент, заключающиеся в оптимизированном расположении элементов электронагрева и теплового экрана.
- Разработанный метод висбрекинга нефти и нефтепродуктов с помощью фильтрационного горения, позволяющий снизить вязкость высоковязких нефтей в 10 раз, а маловязких в 2 раза, с использованием газов, выделяющихся при висбрекинге, в качестве дополнительного топлива. (Для образца нефти Новокореневского месторождения вязкость снижена в 9,5 раз). Снижение вязкости нефти необходимо для снижения затрат на ее транспортировку, а также для повышения эффективности переработки нефти и сжигания нефтепродуктов.

Личный вклад соискателя

Экспериментальные результаты диссертационной работы получены лично соискателем под руководством научного руководителя д.ф.-м.н. К.В. Добрего. Теоретические – совместно с соавторами научных публикаций.

Апробация результатов диссертации

Результаты диссертационной работы были представлены в трудах или докладывались на конференциях «Молодежь в науке» (г. Минск, республиканской – 2003 г., международных – 2004 г., 2007 г.), на Международной научнотехнической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (г. Минск, ноябрь 2004 г.), на Международной конференции "Неравновесные процессы в горении и плазменных технологиях" (г. Минск, август 2006 г.), на Международном симпозиуме по Горению и атмосферному загрязнению (г. Санкт-Петербург, июль 2003 г.), на Международной конференции «Реактив 2007» (г. Минск, октябрь 2007 г.), на VI Минском международном форуме по тепло- и массообмену (г. Минск, май 2008 г.).

Опубликованность результатов диссертации

По теме диссертации опубликовано 22 научные работы общим объемом 9,87 авторского листа, в том числе: 10 статей в рецензируемых научных журналах и в изданиях, входящих в списки ВАК (7,12 авторского листа), 8 статей в сборниках статей и материалах конференций (1,47 авторского листа), 4 патента (1,28 авторского листа).

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений — копий двух актов о практическом использовании. Диссертация изложена на 105 страницах, не считая приложений, и содержит 39 рисунков и 6 таблиц. Список использованных источников состоит из 95 наименований на 7 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

<u>Во введении</u> обосновывается актуальность и значимость темы диссертации, излагается краткое содержание работы.

В первой главе проводится анализ состояния исследований по вопросам очистки от органических загрязнителей и фильтрационного горения, вводятся основные понятия, используемые при описании процесса фильтрационного горения, даются необходимые для данной работы характеристики исследуемых сред, описываются существующие методы очистки. Приводится обоснование преимуществ применения методов очистки с использованием фильтрационного горения и необходимость их более детальной разработки, особенно в случаях очистки воды и твердых сорбентов.

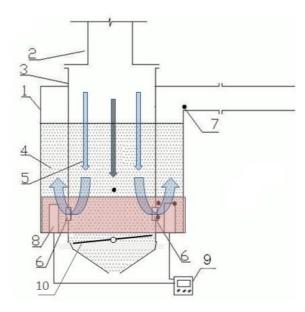
Вторая глава посвящена разработке эффективного и экологически чистого метода окисления органических загрязнителей твердых дисперсных веществ от органических загрязнителей.

Теоретически и экспериментально исследован процесс фильтрационного горения с десорбцией углеводородов из пористого каркаса, реализуемый, в частности, при термической очистке пористых сред от остатков органических загрязнений.

Исследовались варианты реализации очистки твердых дисперсных сред: с фильтрационным горением внутри обрабатываемой среды и с фильтрационным горением вне обрабатываемой среды — в инертной засыпке. В варианте ФГ внутри обрабатываемой среды рассматривались случаи встречного и спутного горения.

Разработанный способ очистки твердых дисперсных материалов методом фильтрационного горения с нахождением волны горения вне обрабатываемой

среды является новым и имеет ряд преимуществ, описанных ниже. Новизна разработанного способа засвидетельствована патентом РБ на изобретение № 8809 «Способ удаления органических компонентов из дисперсного материала» от 05.10.2006. На рисунке 1 показана схема реактора для осуществления указанного способа.



1 — реактор, 2 — закрывающая часть с доступом воздуха, 3 — внутренняя кварцевая труба, 4 — инертная пористая засыпка Al_2O_3 , 5 — обрабатываемая среда, 6 — пористый промежуточный участок внутренней кварцевой трубы, 7 — магистраль вытяжки, 8 — электронагреватели предварительного нагрева, 9 — пульт управления нагревателями, точками отмечены места установки термопар, 10 — заслонка

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки отжига цеолита с фильтрационным горением паров масла вне слоя цеолита

Экспериментально установлено, что органические загрязнители полностью окисляются в процессе обработки в любом из описанных методов, при этом загрязняющее вещество служит дополнительным топливом для осуществления процесса очистки. Однако каждый вариант очистки имеет свои особенности. Вариант спутного горения внутри обрабатываемой среды дает большую скорость очистки, но приводит к выделению значительного количества недогоревших паров органики. Вариант встречного горения внутри обрабатываемой среды позволяет провести процесс экологически чисто, без газообразных выбросов вредных веществ, однако скорость очистки существенно ниже, чем в случае спутной волны. Оба описанных варианта имеют высокую температуру процесса (около 1273°К). В свою очередь, высокая температура накладывает ограничение на использование этих методов в ряде случаев, например для очистки сорбентов, поскольку приводит к спеканию пор и термической деструкции сорбента. Тем не менее, эти методы пригодны для переработки

загрязненных сорбентов и иных твердых негорючих дисперсных материалов в инертный безопасный материал, пригодный, например, для строительства. Третий вариант, с горением вне обрабатываемой среды, в инертном дисперсном материале, позволяет обеспечить полную утилизацию органических загрязнителей без выбросов газообразных органических отходов, при этом снизив температуру обрабатываемой среды и сохранив сорбционные свойства очищаемых сорбентов.

Получена зависимость безразмерной относительной массовой концентрации масла в сорбенте от времени обработки в реакторе рекуперативного типа (рисунок 2).

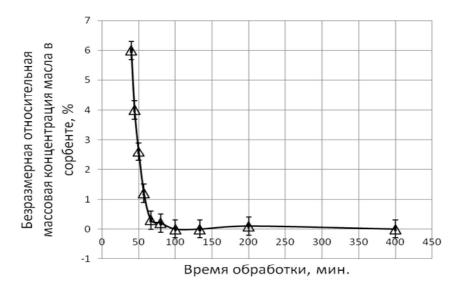


Рисунок 2 – Зависимость безразмерной относительной массовой концентрации масла в сорбенте от длительности обработки

На рисунке 3 представлены полученные зависимости основных характеристик волн от содержания метана в газовой смеси, а также масла и воды в пористой среде. Отмечено, что по мере поступления масляного пара в зону реакции волны скорость движения фронта и максимальная температура каркаса резко возрастают, что проявляется в характерном изломе на кривой u(G), искажающем свойственную волнам $\Phi\Gamma$ U-образную зависимость скорости распространения фронта от расхода. Такие изломы и соответствующие им области T(G) являются отличительными признаками фильтрационных волн с испарением и горением жидкой фазы (по сравнению с волнами $\Phi\Gamma\Gamma$) [4-A, 6-A, 17-A].

Даны рекомендации по оптимизации работы очистных устройств на базе рассмотренного процесса. Проведено сравнение метода с аналогами. Были введены **безразмерные параметры**, характеризующие установку и дающие возможность масштабировать систему:

 $x_{bm1} = x_1/d_1 = 10;$

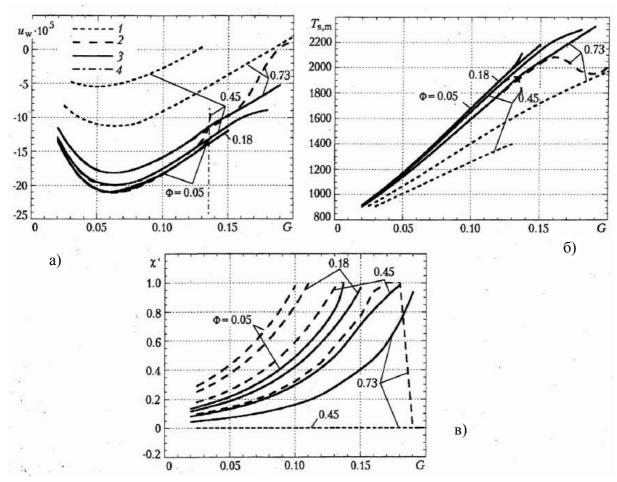
 $x_{bm2} = x_2/d_2 = 5,71;$

 $x_{bm3} = s_1/s_2 = 0.33$.

Здесь x_{bm1} – отношение длины внутренней трубы реактора к её диаметру,

x_{bm2} – отношение длины реактора к его диаметру,

 x_{bm3} — отношение площади сечения, занятой внутренней трубой реактора (трубами, в случае использования реактора с несколькими внутренними трубами) ко всей площади сечения реактора.



 $1-\chi=0; 2-0.05; 3-0.1; 4$ — точка перехода полного выгорания в режим неполного выгорания для $\Phi=0.$ u_w , м/c; $T_{s.m}$, K; G, кг/(м 2 ·c)

Рисунок 3 – Зависимости: а) скорости фронта волны u_w , б) максимальной температуры каркаса $T_{s.m}$, в) степени выгорания χ' – от расхода газа для разных концентраций метана и массовых содержаний масла

Таким образом, можно для повышения производительности увеличить размеры реактора с сохранением данных соотношений.

<u>Третья глава</u> посвящена разработке эффективного метода очистки воды от эмульгированных и растворенных органических веществ. Предложен и апробирован новый способ очистки загрязненной органикой воды с помощью

фильтрационного горения, отличающийся тем, что очистка воды производится одностадийным термическим окислением с использованием химического теплосодержания органических загрязнителей. При достаточно высоких концентрациях загрязнителя отсутствует необходимость дополнительных затрат энергии на поддержание процесса. Новизна разработанного метода подтверждена патентом РБ на полезную модель № 2058 от 01.04.2005.

Суть предлагаемого метода заключается в пропускании загрязненной воды через область высокой температуры (973–1023°К), где происходит ее испарение и сгорание органической части паров. После охлаждения продуктов процесса получается дистиллированная вода и СО₂. Особенно важным с экономической стороны для данного процесса представляется то, что сами органические загрязнители, при условии рекуперации тепла в область установки, предшествующую зоне горения (что наиболее эффективно осуществляется именно в условия фильтрационного горения), являются дополнительным топливом, что существенно удешевляет процесс. Необходимо отметить, что использование горения для очистки воды является достаточно энергоемким и трудноосуществимым процессом в случае факельного горения, поскольку вода будет гасить факел.

Применение ФГ в инертном пористом каркасе обеспечивает устойчивость процесса. Кроме того, в инертном каркасе процесс горения может осуществляться в сверхадиабатическом режиме за счет рекуперации тепла к зоне, предшествующей зоне горения, что дает возможность снизить затраты энергии на осуществление процесса и расширить пределы применимости на более низкие концентрации углеводорода в воде.

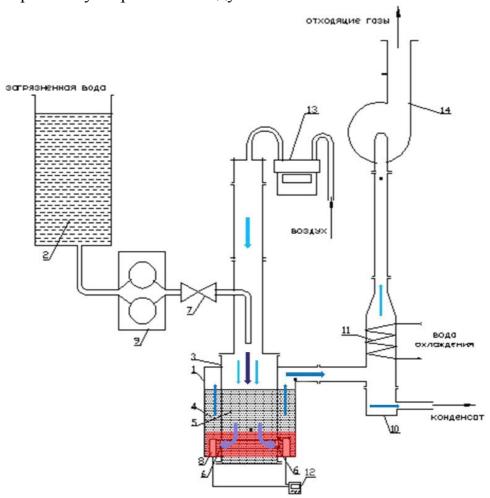
В ходе исследований был проведен экспериментальный анализ эффективности и применимости метода ФГ для очистки загрязненной органикой воды с использованием в качестве модельной смеси смесь ацетона и воды. Проделан анализ необходимых теплозатрат как функции расхода смеси и концентраций примеси. Процесс реализован на лабораторном прототипе реактора. В воде, сконденсированной на выходе из реактора, ацетона не обнаружено. Схема установки представлена на рисунке 4.

Были обнаружены характерные проблемы метода (запаздывание поджига, резкое снижение температуры в реакторе и расхода подаваемого в реактор воздуха в начале подачи обрабатываемой жидкости в реактор) и разработан режим работы реактора, позволяющий их устранить:

• Подача смеси в реактор должна осуществляться только после достижения в рабочей зоне реактора температуры воспламенения, зависящей от состава смеси.

• С подачей смеси в реактор необходимо обеспечивать прежний заданный расход воздуха через реактор увеличением мощности вытяжной вентиляции либо иным путем.

Данный режим разработанного устройства позволяет эффективно очищать загрязненную органикой воду.

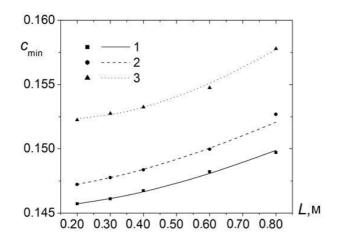


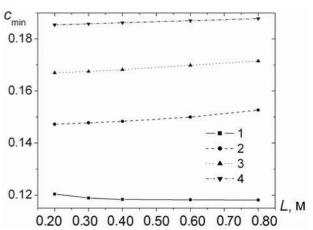
1 — внешняя труба реактора (с теплоизоляцией), 2 — резервуар с обрабатываемой жидкостью, 3 — внутренняя труба реактора, 4 и 5 — инертная засыпка (Al₂O₃) в межтрубном пространстве и во внутренней трубе соответственно, 6 — газопроницаемый участок внутренней трубы реактора, 7 — кран, контролирующий подачу обрабатываемой жидкости, 8 — электрические нагреватели, 9 — перистальтический насос, 10 — холодильник-конденсатор, 11 — контур охлаждения, 12 — пульт управления нагревателями, 13 — расходомер поступающего воздуха, 14 — дымосос

Рисунок 4 – Схема аппарата для очистки воды от органических загрязнений

На примере ацетона как загрязняющего вещества были определены зависимости максимальной температуры в реакторе от содержания органических компонентов, а также концентрационного предела само-

поддерживающегося процесса от длины реактора, расхода водной смеси ацетона, размера гранул инертной засыпки, размера застойной зоны, коэффициента теплопотерь. На рисунках 5, 6 представлены некоторые из полученных результатов.





Размер гранул засыпки: 1-0,0025 м, 2-0,005 м, 3-0,01 м

Рисунок 5 – Концентрационный предел содержания ацетона в воде как функция длины реактора

Коэффициент теплопотерь: 1 - 0, 2 - 4 Bт/($M^2 \cdot K$), 3 - 8, 4 - 12

Рисунок 6 – Концентрационный предел содержания ацетона в воде как функция длины реактора

Как и в главе 2, были введены **безразмерные параметры**, характеризующие установку и дающие возможность ее масштабировать.

Для лабораторной установки ($x_1 = 0.4 \text{ м}$)

$$x_{bm1} = x_1/d_1 = 10; \; x_{bm2} = x_2/d_2 = 5,71; \; x_{bm3} = {d_1}^2/{d_2}^2 = 0,33.$$

Проводились также успешные эксперименты на установке высотой 1,05 м, представляющей из себя несколько внутренних труб, находящихся внутри внешней трубы. Для данной установки набор безразмерных параметров был следующим:

$$x_{bm1} = x_1/d_1 = 4,17$$
; $x_{bm2} = x_2/d_2 = 1,05$; $x_{bm3} = s_1/s_2 = 0,31$.

Отсутствие вредных выбросов подтверждено актом о практическом использовании.

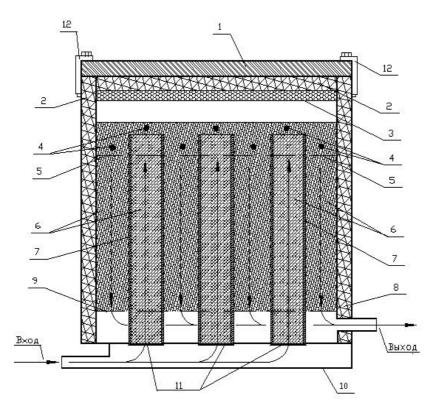
Четвертая глава посвящена исследованиям по очистке воздуха от летучих органических компонентов (ЛОК) в реакторах $\Phi\Gamma$ и использованию сжигания ЛОК в реакторах $\Phi\Gamma$ для висбрекинга нефти. Снижение вязкости нефти необходимо для снижения затрат на ее транспортировку, а также для повышения эффективности сжигания нефти и нефтепродуктов.

На рисунке 7 представлен модернизированный реактор. Новизна конструкции подтверждена патентом РБ на полезную модель № 2058.

Новизна данного аппарата заключается в следующем:

- установлен теплоотражающий экран 3, теплоизолированный от свода реактора,
- определено и зафиксировано оптимальное расположение нагревателей 4 по горизонтальному сечению реактора у торцов питающих труб 7, выходящих в слой дисперсного термостойкого материала 6 в верхней части реактора,
- в слое дисперсного материала 6 за средствами нагрева 4 размещена сетка из термостойкого материала 5.

Данные новшества обеспечивают снижение теплопотерь через свод (крышку) реактора, улучшают равномерность распределения температуры в зоне горения, делают слой дисперсного материала с температурой выше температуры самовозгорания паров органики более широким и равномерным, что приводит к более высокой степени очистки воздушного потока от органических компонентов при снижении тепловых затрат на очистку единицы объема загрязненного воздуха.

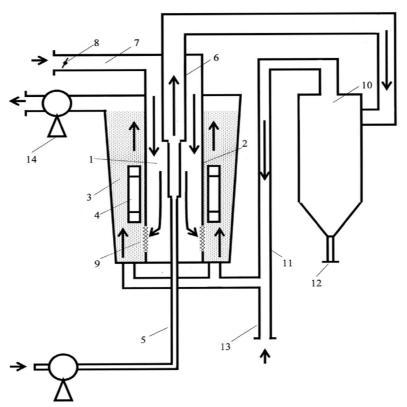


1 — свод (крышка) реактора, 2 — теплоизоляция, 3 — теплоотражающий экран, 4 — нагреватели, 5 — сетка из термостойкого материала, 6 — пористая засыпка из инертного дисперсного материала, 7 — внутренние (питающие) трубы, 8 — теплоизолированный кожух реактора, 9 — газопроницаемая перегородка, 10 — питающий резервуар, 11 — газопроницаемая перегородка, 12 — механизм крепления свода (крышки) реактора

Рисунок 7 – Схема аппарата для очистки воздушных потоков от летучих органических компонентов

Было проведено численное моделирование процессов, происходящих в модернизированном реакторе. В качестве модельного органического газа использовался метан. Были установлены зависимости концентрации метана на выходе реактора, максимальной температуры газа, максимальной температуры каркаса от скорости газа при разных длинах внутренней трубы, конфигурации и расположения нагревательного элемента, а также наличия или отсутствия отражающего экрана.

Отдельный интерес представляет использование методов фильтрационного горения для осуществления висбрекинга нефти. Применение этих методов позволяет использовать в качестве дополнительного топлива некоторую часть обрабатываемой нефти, что положительно сказывается на экономичности процесса. Кроме того, ФГ обеспечивает отсутствие вредных выбросов, включая отсутствие выбросов паров органики. Использование методов ФГ для осуществления висбрекинга является принципиально новым, о чем свидетельствует выданный патент на изобретение, причем не только на конструкцию устройства, но и на сам новый способ висбрекинга. Схема разработанного устройства представлена на рисунке 8.



1 — печь висбрекинга, 2 — стенки печи, 3 — термостойкий дисперсный материал, 4 — электрические нагреватели, 5 — трубопровод подачи нефтяного сырья, 6 — труба, в которой происходит висбрекинг сырья, 7 — патрубок подачи воздуха, 8 — заслонка, 9 —

газопроницаемое окно, 10 – газосепаратор, 11 – трубопровод отвода газовой фракции продуктов висбрекинга, 12 – патрубок отвода жидкой фракции продуктов висбрекинга, 13 – патрубок подачи топлива, 14 – дымосос

Рисунок 8 – Схема устройства для осуществления процесса висбрекинга нефти

Проводились исследования эффективности висбрекинга, в ходе которых с помощью вискозиметра Rheotest 2.1 определялся динамический коэффициент вязкости нефтяного сырья до и после обработки (рисунок 9).

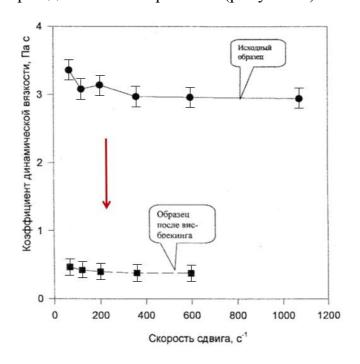


Рисунок 9 – Изменение вязкости образца нефти с Новокореневского месторождения при висбрекинге в лабораторной установке, температура воздействия t = 733°K, время пребывания в зоне реакции – 96 с

Было установлено, что при висбрекинге высоковязкой нефти с использованием данного устройства вязкость нефти снижается почти в 10 раз. В частности, вязкость нефти с Новокореневского месторождения была снижена в 9,5 раз. При этом, процесс является экологически чистым за счет отсутствия вредных выбросов и экономически эффективным за счет использования части самого нефтяного сырья (потери составили 3% массовых) для осуществления процесса висбрекинга. Эффект снижения вязкости сохраняется при хранении образцов при комнатной температуре после окончания обработки в течение не менее 160 часов.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

 c_{min} — концентрационный предел; G — удельный расход газа, кг/(м 2 ·с); χ — степень выгорания; Φ — эквивалентное соотношение; d_1 — диаметр внутренней трубы реактора, м; d_2 — диаметр реактора, он же диаметр расчетной области, м; s_2 — площадь сечения реактора, м 2 ; s_1 — площадь сечения внутренней трубы (внутренних труб) реактора, м 2 ; s_2 — площадь сечения реактора, м 2 ; s_1 — длина внутренней трубы, м; s_2 — длина реактора, м; s_2 — безразмерные параметры; ЛОК — летучие органические компоненты; МЭО — минимальное эквивалентное соотношение топливо/окислитель; НЭ — нагревательный элемент; ПС — пористая среда; Φ Г — фильтрационное горение; Φ ГГ — фильтрационное горение газов; ПДК — предельно допустимые концентрации; ПАВ — поверхностно-активное вещество; СОЖ — смазочно-охлаждающая жидкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

- 1) В результате экспериментального исследования процесса очистки сорбентов от органических загрязнителей фильтрационным горением (ФГ) в реакторе типа «одиночная труба» показано, что при отжиге гранулы цеолита не разрушаются, и, при встречном режиме распространения волны горения, выбросы из реактора находятся в пределах ПДК. Метод может применяться для очистки и других сорбентов, устойчивых к температурам до 773 °С [4-А, 5-А, 13-А].
- 2) Разработан и запатентован новый способ удаления органических компонентов из дисперсного материала с регулируемой температурой термообработки (с использованием ФГ вне обрабатываемой зоны) [5-A, 7-A, 13-A, 15-A, 22-A].
- 3) Впервые экспериментально подтверждено, что полный процесс очистки воды, загрязненной органическими отходами в виде растворов или суспензий [2-A, 6-A, 8-A, 10-A, 13-A, 14-A, 20-A], может быть осуществлен в реакторе ФГ. Новизна разработки подтверждена патентом РБ [19-A].
- 4) Экспериментально доказана возможность самоподдерживающегося процесса очистки в реакторе типа «одиночная труба» при концентрациях ацетона в воде более 30%. При этом скорость спутной волны фильтрационного горения 0.5 см/мин ($8.3 \cdot 10^{-5}$ м/с) [3-A, 10-A].
- 5) Экспериментально доказана возможность очистки воды в реакторе типа «труба в трубе». Установлены особенности осуществления процесса очистки воды в реакторе [3-A, 10-A, 19-A].
- 6) Усовершенствован реактор очистки газов от ЛОК на основе проведенных исследований [1-A, 9-A, 12-A, 18-A]. Новизна усовершенствованного

реактора подтверждена патентом РБ [20-A]. Реактор позволяет уменьшить содержание органики на выходе до 50 ppm (согласно полученному акту о практическом использовании результатов).

7) Создан новый способ и устройство висбрекинга нефти на основе реактора ФГ, позволяющие использовать в качестве топлива для осуществления висбрекинга само обрабатываемое нефтяное сырье. Новизна подтверждена патентом РБ на изобретение [21-A]. Способ и устройство позволяют снизить вязкость нефтянного сырья в два раза – в случае маловязкой нефти и на порядок – в случае высоковязкой нефти (например, нефти с Новокореневского месторождения) [11-A, 18-A], что позволяет снизить затраты на ее транспортировку, а также повысить эффективность переработки нефти и сжигания нефтепродуктов. Экспериментально подтверждено, что эффект сохраняется не менее 160 часов. Результаты подтверждены отчетом по договору №Т05-259, № ГР 20052276.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные и запатентованные методы и аппараты позволяют с помощью фильтрационного горения решать следующие экологические задачи: очищать твердые дисперсные среды, в частности почву или сорбенты, от загрязнений органическими веществами, например нефтью; очищать и загрязненную органикой утилизировать воду, например, утилизировать отработанные СОЖ, устранять последствия розливов нефти; с повышенной эффективностью дожигать ЛОК вытяжных газов производств. При этом разработанные методы и аппараты позволяют использовать загрязнители в качестве дополнительного источника энергии. В случаях повышенного содержания загрязнителей теплоту отходящих газов рекомендуется использовать для других нужд, например для отопления.

Разработанные и запатентованные способ и устройство висбрекинга дают возможность с помощью фильтрационного горения существенно снизить вязкость высоковязких нефтей. При этом сама обрабатываемая нефть служит дополнительным топливом, необходимым для поддержания процесса висбрекинга.

Получены два акта о практическом использовании результатов диссертации в промышленности:

1) Акт, выданный Иностранным частным предприятием «Перспективные исследования и технологии», свидетельствующий о том, что проведено опытно-промышленное испытание аппарата дожигания газов УДГ – 4 для термического разложения синтез-газа, выходящего из установки для бесплазменной конверсии углеводордов в наноструктурированный углерод.

2) Акт, выданный предприятием ««Бэта-Рецикляж», свидетельствующий о том, что в 2008 г. на территории компании Airbus (Франция, Тулуза) проведено опытно-промышленное испытание модуля для утилизации отходящих газов и загрязненной воды от органических загрязнителей (патенты ВУ 2058 U 2005.09.30 и ВУ 2210 U 2005.09.30) в составе мобильной установки УТПО-1 для переработки резино-технических отходов, предназначенной в частности для утилизации шин.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах и в изданиях, включенных в список ВАК

- 1-А. Гнездилов, Н.Н. Моделирование и оптимизация реактора окисления органических примесей с неподвижным пористым слоем и элементами электронагрева / Н.Н. Гнездилов, К.В. Добрего, И.М. Козлов, Е.С. Шмелев // ИФЖ. -2006. Т. 79, № 5. С. 3-10.
- 2-А. Добрего, К.В. Новый метод окислительной очистки воды от растворенных органических соединений, использующий фильтрационное горение / К.В. Добрего, И.А. Козначеев, Е.С. Шмелев // Тепло- и массоперенос 2010: сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова; под ред. В.Л. Драгуна. Минск, 2011. С. 214–220.
- 3-А. Добрего, К.В. О характеристиках пористых сред, используемых для моделирования фильтрационного горения / К.В. Добрего, И.А. Козначеев, Е.С. Шмелев // ИФЖ. 2008. Т. 81, № 3. С. 434–441.
- 4-А. Футько, С.И. Фильтрационное горение при десорбции органики из пористой среды и его применение для очистки цеолитов / С.И. Футько, К.В. Добрего, Е.С. Шмелев, А.В. Суворов, С.А. Жданок // Тепло- и массоперенос 2003: сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова; редкол.: В.Л. Драгун, З.П. Шульман. Минск, 2003. С. 139–146.
- 5-А. Футько, С.И. Фильтрационное горение при десорбции углеводородов из пористой среды / С.И. Футько, К.В. Добрего, Е.С. Шмелев, А.В. Суворов, С.А. Жданок // ИФЖ. -2003. Т. 76, № 6. С. 88–96.
- 6-А. Шмелев, Е.С. Очистка воды от органических загрязнителей методом перегонки и фильтрационного горения газов. Лабораторный прототип аппарата для очистки воды от органических компонентов / Е.С. Шмелев // Молодежь в науке 2007: прил. к журналу «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі» / Белорусская наука. Минск, 2008. Ч. 3. С. 213—218.
- 7-A. Dobrego, K.V. Thermal Recovery of Sorbents by Filtration Combustion / K.V. Dobrego, S.I. Futko, E. S. Shmelev, A.V. Suvorov, S.A. Zhdanok // Combust. Sci. and Tech. 2007. Vol. 179, № 5. P. 883–903.
- 8-A. Dobrego, K.V. Water purification of organic inclusions by the method of combustion within an inert porous media / K.V. Dobrego, E.S. Shmelev, I.A.

- Koznacheev, A.V. Suvorov // Int. J. Heat Mass Transfer. 2010. Vol. 53, № 11–12. P. 2484–2490.
- 9-A. Gnesdilov, N.N. Numerical study and optimization of the porous media VOC oxidizer with electric heating elements / N.N. Gnesdilov, K.V. Dobrego, I.M. Kozlov, E.S. Smelev // Int. J. Heat Mass Transfer. − 2006. − Vol. 49, № 25–26. − P. 5062–5069.
- 10-A. Koznacheev, I.A. Water purification of organic inclusions in a reverse flow filtration combustion reactor / I.A. Koznacheev, K.V. Dobrego, E.S. Shmelev // Int. J. Heat Mass Transfer. 2011. Vol. 54, № 4. P. 932–937.

Статьи и тезисы в материалах конференций и в сборниках статей

- 11-А. Кулебякин, В.В. Висбрекинг высоковязких нефтей с использованием фильтрационного горения / В.В. Кулебякин, А.В. Суворов, Е.С. Шмелев, К.В. Добрего // VI Минский международный форум по тепло- и массообмену: тезисы докладов и сообщений, Минск 19–23 мая 2008 г. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. Минск, 2008. Т. 1. С. 343–344.
- 12-А. Лапцевич, П.С. Установка дожигания газообразных выбросов органических веществ / П.С. Лапцевич, А.В. Суворов, Е.С. Шмелев Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XX Международной научно-технической конференции «Реактивы 2007» / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. Минск, 2007. 145 с. С. 123.
- 13-А. Суворов, А.В. Использование метода фильтрационного горения для очистки твердых дисперсных и жидких сред от органических загрязнителей / А.В. Суворов, К.В. Добрего, Е.С. Шмелев // Материалы международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления», Минск, 24–26 ноября 2004 г. / БГТУ. Минск, 2004. С. 148–150.
- 14-А. Шмелев, Е.С. Анализ возможности использования метода фильтрационного горения с рекуперацией для утилизации эмульсий типа вода углеводороды / Е.С. Шмелев // Сборник трудов молодых ученых НАН Беларуси: материалы конференции «Молодежь в науке 2004». Минск: ИП Логвинов, 2004. Т. 4. С. 297—301.
- 15-А. Шмелев, Е.С. Новый рекуперативный метод регенерации цеолита с регулируемой температурой термообработки / Е.С. Шмелев // Сборник трудов молодых ученых НАН Беларуси: материалы конференции «Молодежь в науке 2004». Минск: ИП Логвинов, 2004. Т. 4. С. 293–296.
- 16-А. Шмелев, Е.С. Экспериментальная оценка теплопереноса в установке фильтрационного дожигания летучих органических компонентов / Е.С. Шмелев // Сборник трудов молодых ученых НАН Беларуси: материалы конференции

«Молодежь в науке 2003». – Минск: ИООО «Право и экономика», 2003. – Т. 3. – С. 92–95.

17-A. Dobrego, K.V. Filtration combustion of gases at hydrocarbon desorption from porous media / K.V. Dobrego, S.I. Foutko, E.S. Shmelev // Proc. Int. Symp on Combustion and Atmospheric Pollution, St.-Petersburgh, 7–11 July 2003 / Torus Press Ltd. – St. Petersburgh, 2003. – P. 326–331.

18-A. Kulebiakin, V.V. Filtration combustion modeling of visbreaking of high-viscous oils / V.V. Kulebiakin, A.V. Suvorov, E.S. Shmelev, K.V. Dobrego // Nonequilibrium processes in combustion and plasma based technologies: contributed papers of the VI Int. workshop, Minsk, 26–31 aug. 2006 / A.V. Luikov Heat and mass transfer institute. Belorussian section of the Combustion institute. – Minsk, 2006. – P. 162–165.

Патенты

19-А. Аппарат для очистки воды от органических компонентов: пат. 2058 Респ. Беларусь, МПК С 02F 1/00 / С.А. Жданок, А.В. Суворов, К.В. Добрего, П.С. Лапцевич, Е.С. Шмелев; заявитель Государственное научное учреждение "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси". № и 20040647; заявл. 30.12.04; опубл. 30.09.05 // Афіційны бюл./ Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. — 2005. — № 3 (46), ч. 2. — С. 62—63.

20-А. Аппарат для очистки воздушных потоков от летучих органических компонентов: пат. 2210 Респ. Беларусь, МПК F 23D 3/40 / С.А. Жданок, А.В. Суворов, К.В. Добрего, П.С. Лапцевич, Е.С. Шмелев, Н.Н. Гнездилов; заявитель Государственное научное учреждение "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси". № и 20050128; заявл. 12.03.05; опубл. 30.09.05 // Афіційны бюл./ Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. — № 3 (46), ч 2. — С. 86—87.

21-А. Способ висбрекинга и устройство для его осуществления: пат. 13420 Респ. Беларусь, МПК С 10G 9/00 / К.В. Добрего, В.В. Кулебякин, А.В. Суворов, Е.С. Шмелев; заявитель Государственное научное учреждение "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси". № и 20070543; заявл. 10.05.07; опубл. 30.08.10 // Афіційны бюл./ Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. — 2010. — № 4 (75). — С. 107—108.

22-А. Способ удаления органических компонентов из дисперсного материала: пат. 8809 Респ. Беларусь, МПК F 23D 3/40 / С.А. Жданок, А.В. Суворов, К.В. Добрего, П.С. Лапцевич, Е.С. Шмелев; заявитель Государственное научное учреждение "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси". № а 20030316; заявл. 11.04.03; опубл. 30.12.06 // Афіційны бюл./ Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. — 2006. — № 6 (53). — С. 118—119.

РЕЗЮМЕ

Шмелёв Евгений Станиславович ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Ключевые слова: очистка, органические загрязнители, пористая среда, летучие органические вещества, висбрекинг нефти, фильтрационное горение.

Объектом исследования работы являются процессы утилизации органических компонентов жидких, твердых и газообразных веществ методом фильтрационного горения с рекуперацией тепла, системы и аппараты (реакторы) очистки сред с использованием ФГ, системы поддержания термодинамических и газодинамических граничных условий, обеспечения газового дутья, а также термической инициации процесса горения.

Предмет исследования — теплофизические и физико-химические закономерности протекания фазовых и химических превращений в процессах очистки газообразных, жидких и твердых веществ от органических загрязнений с использованием методов фильтрационного горения.

Цель диссертационной работы — создание новых и оптимизация существующих методов окисления органических загрязнителей инертных веществ с использованием фильтрационного горения, экспериментальное моделирование процессов сжигания органических компонентов жидких, твердых и газообразных веществ методом фильтрационного горения в инертных пористых средах.

Методы исследования – эксперимент.

Полученные результаты и их новизна: Созданы новые методы и схемы устройств очистки твердых дисперсных, жидких и газообразных веществ от органических загрязнителей, позволяющие снизить содержание загрязнителей до значений в 20–50 раз ниже ПДК, с использованием самих загрязнителей в качестве топлива для осуществления процесса очистки.

Впервые создан способ и аппарат висбрекинга нефти с использованием метода фильтрационного горения, позволяющий снизить вязкость высоковязких нефтей в 10 раз, маловязких в 2 раза, с использованием в качестве топлива для осуществления процесса висбрекинга исходной нефти.

Практическая значимость. Разработанные и запатентованные методы и аппараты позволяют с помощью фильтрационного горения решать задачи очистки воды, сорбентов, газов от органических загрязнителей, а также осуществить процесс висбрекинга нефти с использованием самого сырья в качестве топлива. Имеются два акта о практическом использовании результатов диссертации в промышленности.

РЭЗЮМЕ

Шмялёў Яўгеній Станіслававіч АЧЫСТКА ЦВЁРДЫХ, ВАДКІХ І ГАЗАПАДОБНЫХ РЭЧЫВАЎ АД АРГАНІЧНЫХ ЗАБРУДЖВАЛЬНІКАЎ З ВЫКАРЫСТАННЕМ ФІЛЬТРАЦЫЙНАГА ГАРЭННЯ

Ключавыя словы: ачыстка, арганічныя забруджвальнікі, порыстае асяроддзе, лятучыя арганічныя рэчывы, вісбрэкінг нафты, фільтрацыйнае гарэнне.

Аб'ектам даследавання работы з'яўляюцца працэсы ўтылізацыі арганічных кампанентаў вадкіх, цвёрдых і газападобных рэчываў метадам фільтрацыйнага гарэння з рэкуперацыяй цяпла, сістэмы і апараты (рэактары) ачысткі асяроддзяў з выкарыстаннем ФГ, сістэмы падтрымання тэрмадынамічных і газадынамічных межавых умоў, забеспячэння газавага выдзімання, а таксама тэрмічнай ініцыяцыі працэсу гарэння.

Прадмет даследавання — цеплафізічныя і фізіка-хімічныя заканамернасці працякання фазавых і хімічных ператварэнняў у працэсах ачысткі газападобных, вадкіх і цвёрдых рэчываў ад арганічных забруджванняў з выкарыстаннем метадаў фільтрацыйнага гарэння.

Мэта дысертацыйнай работы — стварэнне новых і аптымізацыя існуючых метадаў акіслення арганічных забруджвальнікаў інэртных рэчываў з выкарыстаннем фільтрацыйнага гарэння, эксперыментальнае мадэляванне працэсаў спальвання арганічных кампанентаў вадкіх, цвёрдых і газападобных рэчываў метадам фільтрацыйнага гарэння ў інэртных порыстых асяроддзях.

Метады даследавання – эксперымент.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Створаны новыя метады і схемы прылад ачысткі цвёрдых дысперсных, вадкіх і газападобных рэчываў ад арганічных забруджвальнікаў, якія дазваляюць знізіць утрыманне забруджвальнікаў да значэнняў у 20–50 разоў ніжэй ПДК, з выкарыстаннем саміх забруджвальнікаў у якасці паліва для ажыццяўлення працэсу ачысткі.

Упершыню створаны спосаб і апарат вісбрэкінгу нафты з выкарыстаннем метаду фільтрацыйнага гарэння, які дазваляе знізіць глейкасць высокавязкай нафты да 10 раз, малавязкай да 2 раз, з выкарыстаннем у якасці паліва для ажыццяўлення працэсу вісбрэкінгу зыходнай нафты.

Практычная значнасць. Распрацаваныя і запатэнтаваныя метады і апараты дазваляюць з дапамогай фільтрацыйнага гарэння вырашаць задачы ачысткі вады, сарбентаў, газаў ад арганічных забруджвальнікаў, а таксама ажыццявіць працэс вісбрэкінгу нафты з выкарыстаннем самой сыравіны ў якасці паліва. Маюцца два акты аб практычным выкарыстанні вынікаў дысертацыі ў прамысловасці.

SUMMARY

Shmialiou Yauheni Stanislavavich RECOVERY OF GASEOUS, SOLID AND LIQUID SUBSTANCES FROM ORGANIC POLLUTANTS BY USING FILTRATION COMBUSTION

Keywords: recovery, organic pollutants, porous media, volatile organic compounds, visbreacking, filtration combustion.

The object of this research is heat and mass transfer processes associated with utilization of organic pollutants of liquid, solid and gaseous substances by method of filtration combustion and heat recirculation, as well as systems and apparatus (reactors) of substances recovery utilizing filtration combustion, technical systems for control of the thermal and gasdynamic conditions, gas supply and combustion initiation.

Research subject – thermal and physic-chemical peculiarities of phase and chemical transformations during the process of purification of inert substances by means of filtration combustion, experimental modeling of combustion of organic components of liquid, solid and gaseous substances.

The thesis is dedicated to development of new and optimization of existing oxidation methods of organic pollutants in inert materials by using filtration combustion; to experimental modeling of processes of filtration combustion of organic components of liquid, solid and gaseous substances by the method of filtration combustion in porous media.

The methods of research: experimental investigation.

The scientific novelty: The new methods and schemes of apparatus for recovery of solid dispersed, liquid and gaseous substances recovery from pollutants are worked out. Which let one reduce pollutants content down to concentrations 20–50 times lower occupational exposure limit, by utilizing organic pollutants as a fuel for the process.

For the first time the method and apparatus for oil visbreaking is created utilizing filtration combustion. Which let one reduce viscosity of viscous oils up to 10 times and non-viscous oils – up to 2 times and utilize row oil as a fuel for the process.

Field of application. All the created and patented methods and apparatuses let one effectively recover polluted water, solid sorbents, gases from organic pollutions as well as implement oil visbreaking process by utilization of the row oil as a fuel. There are two acts of practical application of results of the work in industry.

Научное издание

Шмелёв Евгений Станиславович

ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать 31.01.2014. Формат 60×84 1/16. Бумага офисная. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 1,45. Уч.-изд. л. 1,38. Тираж 80 экз. Заказ 5.

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15. ЛИ № 02330/0549415 от 08.04.2009.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. ЛП № 02330/451 от 18.12.2013. 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15.