

<https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-6-526-540>

УДК 532.5+621.181.7

## **Комбинированное сжигание потоков различных промышленных отходов в топках котлов**

Часть 2

**Ю. П. Ярмольчик<sup>1)</sup>, Р. Шрёгер<sup>2)</sup>, Х. Хаберфельнер<sup>2)</sup>, М. Пихлер<sup>2)</sup>,  
Д. Костич<sup>2)</sup>, Г. В. Мороз<sup>3)</sup>**

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

<sup>2)</sup>Компания DUMAG GmbH (Гумпольдскирхен, Австрийская Республика),

<sup>3)</sup>РУП «Белнипиэнергопром» (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2020  
Belarusian National Technical University, 2020

**Реферат.** При сжигании потоков промышленных отходов (смеси разных веществ) в камерах сгорания теплогенерирующих установок образуется тепловая энергия. При этом энергетический вклад химических соединений, входящих в их состав, различен. В статье рассмотрены энтальпии сгорания наиболее характерных химических веществ, составлены уравнения энергетического баланса при одновременном сжигании нескольких массовых потоков топлива с учетом их теплотворной способности. Исследованы общие механизмы теплопередачи к стенкам камеры сгорания. Приведен анализ вклада конвекции и излучения в общее количество теплоты, переданной теплогенератору, в зависимости от температуры процесса. Показано, что теплообмен излучением между камерой сгорания и трубами котла зависит от тепловых радиационных свойств отложения золы. При этом излучательная способность образовавшегося отложения золы уменьшается с повышением температуры. Рассмотрена зависимость максимального излучения пламени от соотношения массового содержания углерода и водорода (С/Н) в топливе на примере исходных горючих химических веществ, входящих в состав твердых, жидких и газообразных отходов промышленных технологий. Определены основные загрязняющие вещества при сгорании промышленных отходов. Подробно проанализированы механизмы образования оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ), твердых частиц, оксидов серы ( $\text{SO}_x$ ), галогеновых кислот, полимеров, сажи, летучих органических соединений и золы. Исследовано распределение различных процессов формирования оксидов азота в зависимости от величины, обратной коэффициенту избытка воздуха ( $\phi = 1/\alpha$ ). Приводится физическая схема и система химических уравнений механизма образования сажи, включающая наиболее важные этапы формирования полициклических ароматических углеводородов. Рассмотрены стадии выделения реактивных золообразующих элементов. Показано, что золные отложения создают серьезные проблемы при эксплуатации теплогенераторов, особенно с такой развитой поверхностью теплообмена, как котельные установки. В связи с этим также уделено внимание формам и условиям протекания процессов осаждения золы.

---

### **Адрес для переписки**

Ярмольчик Юрий Петрович  
Белорусский национальный технический университет  
просп. Независимости, 65/2,  
220013, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел.: +375 17 293-92-16  
[dr.yury.yarmolchick@gmail.com](mailto:dr.yury.yarmolchick@gmail.com)

### **Address for correspondence**

Yarmolchick Yury P.  
Belarusian National Technical University  
65/2, Nezavisimosti Ave.,  
220013, Minsk, Republic of Belarus  
Tel.: +375 17 293-92-16  
[dr.yury.yarmolchick@gmail.com](mailto:dr.yury.yarmolchick@gmail.com)

---

Определены условия сгорания, влияющие на состояние, размер и распределение твердых частиц и конденсированной фазы золы.

**Ключевые слова:** энтальпия сгорания, теплопередача, излучение, загрязняющие вещества, оксиды азота, полимеры, летучие органические соединения, сажа, зольные отложения

**Для цитирования:** Комбинированное сжигание потоков различных промышленных отходов в топках котлов. Часть 2 / Ю. П. Ярмольчик [и др.] // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2020. Т. 63, № 6. С. 526–540. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-6-526-540>

## Combined Combustion of Various Industrial Waste Flows in Boiler Furnaces

Part 2

Yu. P. Yarmolchick<sup>1</sup>, R. Schröger<sup>2</sup>, H. Haberfelner<sup>2</sup>, M. Pichler<sup>2</sup>,  
D. Kostić<sup>2</sup>, G. V. Moroz<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus),

<sup>2</sup>DUMAG GmbH (Gumpoldskirchen, Republic of Austria),

<sup>3</sup>RUE “Belniplerienergoprom” (Minsk, Republic of Belarus)

**Abstract.** When industrial waste flows (mixtures of different substances) are burned, thermal energy is generated in the combustion chambers of the heat generating plants. In this case, the energy contribution of the chemical compounds included in their composition is different. The article considers the enthalpies of combustion of the most characteristic chemicals, formulates the energy balance equations while simultaneously burning several mass flows of fuels, taking into account their calorific value. The general mechanisms of heat transfer to the walls of the combustion chamber are investigated. An analysis is made of the contribution of convection and the radiation mechanism to the total amount of heat transferred to the heat generator, depending on the process temperature. It is demonstrated that the heat transfer by radiation between the combustion chamber and the boiler tubes depends on the thermal radiation properties of ash deposition. In this case, the emissivity of the resulting ash deposition decreases with increasing temperature. The dependence of the maximum flame radiation on the C/H ratio by weight is considered using the example of the initial combustible chemicals that are part of solid, liquid and gaseous wastes of industrial technologies. The main pollutants which emerge during the combustion of industrial waste are determined. The mechanisms of formation of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), particulate matter, sulfur oxides (SO<sub>x</sub>), halogen acids, polymers, soot, volatile organic compounds and ash are considered in detail. The distribution of various processes of formation of nitrogen oxides depending on the value inverse to the coefficient of excess air ( $\varphi = 1/\alpha$ ) is determined. A physical scheme and a system of chemical equations of the mechanism of soot formation which includes the most important stages of the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons are presented. The stages of the separation of reactive ash-forming elements are considered. It is demonstrated that ash deposits pose serious problems in the operation of heat generators, especially those that have such a developed heat exchange surface, such as boiler plants. In this regard, the forms and conditions of the processes of ash deposition are also considered separately. The combustion conditions affecting the state, size and distribution of solid particles and the condensed phase of ash are determined.

**Keywords:** combustion enthalpy, heat transfer, radiation, pollutants, nitrogen oxides, polymers, volatile organic compounds, soot, ash deposits

**For citation:** Yarmolchick Yu. P., Schröger R., Haberfelner H., Pichler M., Kostić D., Moroz G. V. (2020) Combined Combustion of Various Industrial Waste Flows in Boiler Furnaces. Part 2. *Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc.* 63 (6), 526–540. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-6-526-540> (in Russian)

### Генерация тепловой энергии при горении

Горение определяется как энергетическое эволюционное (экзотермическое) химическое превращение, обычно происходящее в результате большого количества этапов элементарных химических реакций, которые могут индивидуально быть экзотермическими или эндотермическими, но вместе дают такой общий эффект, что энергия химических связей исходного реагента – топлива – выделяется в виде теплоты.

Таким образом, может быть определена стандартная энтальпия сгорания (энтальпия реакции превращения из чистых элементов в их наиболее стабильном состоянии при определенных условиях) для каждого соединения, присутствующего в уравнении горения. Если результирующая температура пламени и дымовых газов очень высокая, дополнительно к нормальным продуктам сгорания появляются и некоторые другие, например композиции  $\text{NO}_x$  [1]. Самая важная из этих реакций – образование теплового  $\text{NO}$  по механизму Зельдовича [2], что проявляется в основном посредством следующей реакции:



В практических системах сгорания энергетический баланс вычисляется с использованием нижней теплотворной способности топлива, а также теплотемкости топлива, окислителя и дымовых газов. При таком подходе реакция преобразования имеет вид

$$m_B H_{U,B} + m_B c_{pB} (T_B - T_U) + m_L c_{pL} (T_L - T_U) = c_{pm} m_{RG} \Delta T_{RG}, \quad (2)$$

где  $m_B$ ,  $m_L$ ,  $m_{RG}$  – массовые потоки топлива, воздуха и дымовых газов соответственно;  $H_{U,B}$  – низшая теплота сгорания ( $Q_p^H$ ) топлива;  $c_{pB}$ ,  $c_{pL}$ ,  $c_{pm}$  – удельные теплоемкости топлива, воздуха и дымовых газов соответственно;  $T_B$ ,  $T_L$ ,  $T_{RG}$  – температуры топлива, воздуха и дымовых газов соответственно;  $T_U$  – температура окружающей среды.

### Теплопередача

Важность каждого из механизмов теплопередачи зависит от рабочей температуры [3]. Как видно из рис. 1, при температуре ниже  $\sim 600$  °С конвективный тепловой поток является доминирующим. Для высокотемпературных процессов, в том числе горения, температура газа обычно выше 1000 °С и излучение составляет большую часть теплопередачи.

Теплопередача излучением между трубами котла и окружающей средой зависит от тепловых радиационных свойств отложения золы. Излучательная способность образовавшегося отложения золы уменьшается с повышением температуры, однако абсолютное значение может изменяться в широких пределах (0,20–0,95).

В системах сжигания топлива общее излучение рассматривается как излучение пламени, излучение дымового газа и излучение стен. При сжига-

нии жидкого топлива пламя может иметь в три-четыре раза большее излучение, чем при сжигании газа, из-за большого количества образующейся в нем сажи, что делает его люминесцентным [4]. Относительное максимальное излучение пламени в камерах сгорания практически прямо пропорционально зависит от значения соотношения массовых долей углерода и водорода (C/H). Как видно из рис. 2, топлива, имеющие в составе продуктов сгорания больше золы, генерируют более интенсивное излучение пламени.

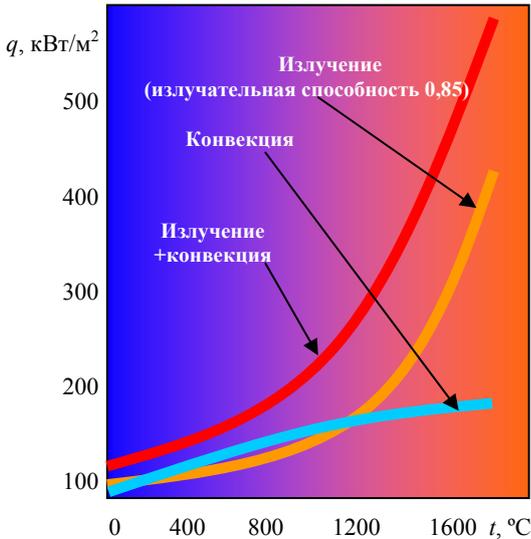


Рис. 1. Тепловой поток при разных температурах (излучательная способность 0,85)

Fig. 1. Heat flux at different temperatures (emissivity of 0.85)

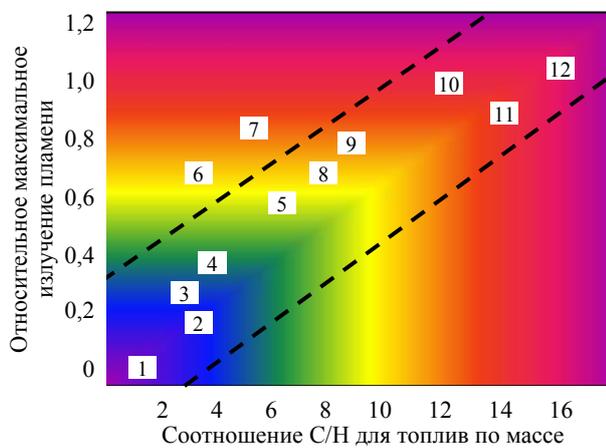


Рис. 2. Зависимость излучения пламени от соотношения C/H:

- 1 – сжиженный газ; 2 – городской европейский газ; 3 – коксовый газ; 4 – природный газ;  
 5 – сырая нефть; 6 – смесь 33 % отработанного масла и 67 % коксового газа; 7 – смесь 67 % отработанного масла и 33 % коксового газа; 8 – мазут; 9 – отработанное масло;  
 10 – креозотовое масло; 11 – каменный уголь; 12 – креозотовая смола

Fig. 2. Flame radiation dependency on C/H ratio:

- 1 – liquefied gas; 2 – town European gas; 3 – coke oven gas; 4 – natural gas; 5 – crude oil;  
 6 – 33 % waste oil and 67 % coke oven gas; 7 – 67 % waste oil and 33 % coke oven gas combination; 8 – heavy fuel oil; 9 – waste oil; 10 – creosote oil; 11 – coal fuel; 12 – creosote resin

### Загрязняющие вещества, выделяющиеся при сгорании

На долю процессов сгорания приходится более 95 % выбросов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$ , около 92 % выбросов  $\text{CO}$ , 85 % выбросов  $\text{SO}_2$  и 40 % выбросов неметановых летучих органических соединений.

Загрязняющие вещества, выделяющиеся в результате горения, принято классифицировать по группам [5]:

- продукты полного сгорания ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ );
- побочные продукты полного сгорания ( $\text{NO}_x$ );
- продукты неполного сгорания ( $\text{CO}$ , сажа, летучие органические соединения (ЛОС), такие как, например, алканы, алкены, алкины, ароматические соединения и альдегиды);
- продукты, происходящие из дополнительных веществ, содержащихся в топливе ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , твердые частицы, тяжелые металлы,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  и др.).

**Оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ).** К наиболее важным газообразным загрязняющим веществам, выделяющимся в результате процессов горения, относятся оксиды азота ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) [6].

Различают следующие механизмы формирования оксидов азота [7]:

- тепловые  $\text{NO}$  (механизм Зельдовича): высокие температуры в близких к стехиометрическим условиям;
- быстрые  $\text{NO}$  (механизм Фенимора): богатая топливом смесь;
- $\text{N}_2\text{O}$ -механизм: условия обедненной топливом смеси при повышенном давлении;
- $\text{NNH}$ -механизм: условия обедненной топливом смеси;
- преобразование связанного с топливом азота: топливо, содержащее атомы азота.

При высоких температурах доминирующим источником  $\text{NO}_x$  является выделяемая при горении теплота, но при более низких температурах преобладают механизмы топливного азота. Соотношение «воздух – топливо» также существенно влияет на распределение различных процессов образования оксидов азота. Области формирования  $\text{NO}$  по известным механизмам в зависимости от величины, обратной коэффициенту избытка воздуха ( $\varphi = 1/\alpha$ ), показаны на рис. 3.

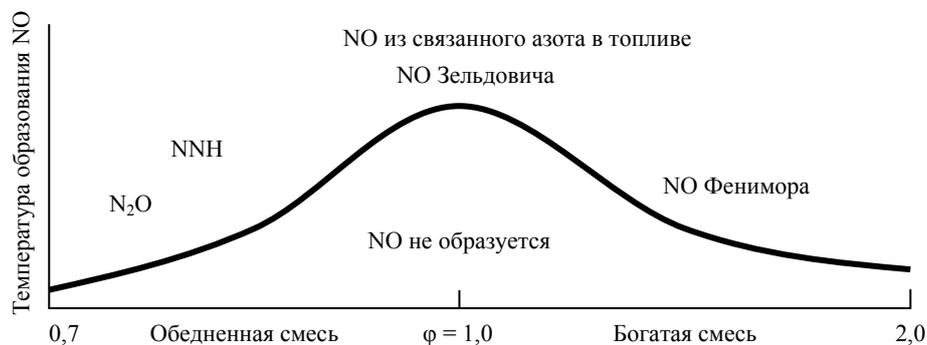
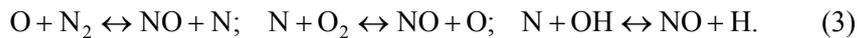


Рис. 3. Области формирования  $\text{NO}$

Fig. 3.  $\text{NO}$  formation areas

Тепловые NO начинают образовываться при  $\sim(1200-1300)$  °C, и с дальнейшим повышением температуры их формирование быстро увеличивается. Кроме того, появление NO интенсифицируется с увеличением избытка кислорода и времени пребывания топливовоздушной смеси в зоне с высокой температурой. Быстрые же NO обычно составляют лишь ограниченную долю общего количества оксидов азота [7].

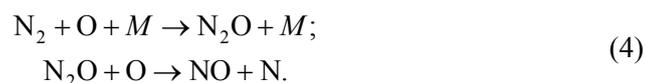
Тепловой механизм образования NO состоит из следующих реакций (называемых механизмом Зельдовича):



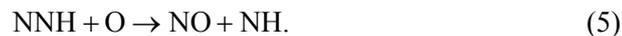
Экспериментальные измерения теплового образования  $\text{NO}_x$  показали, что его концентрация экспоненциально зависит от температуры и пропорциональна концентрации  $\text{N}_2$  и квадратному корню концентрации  $\text{O}_2$  непосредственно в пламени, а также времени пребывания этих молекул в области горения. Таким образом, на возникновение теплового  $\text{NO}_x$  в основном влияют четыре фактора: пиковая температура; концентрация азота в топливе; концентрация кислорода; время пребывания  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  при пиковой температуре.

Если температура сгорания снижается в условиях обедненной топливовоздушной смеси ( $\alpha > 1,5$ ), образование теплового NO резко снижается. Но общее количество NO значительно превышает концентрацию NO, полученную с помощью механизма Зельдовича. Причина в том, что при высоком избытке кислорода появляется  $\text{N}_2\text{O}$ , а затем снова происходит деление на две молекулы NO.

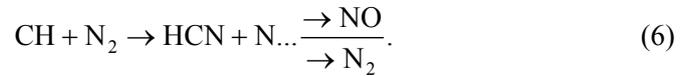
Механизм закиси азота (образования  $\text{N}_2\text{O}$ ) подобен тепловому механизму в том, что атомы кислорода атакуют молекулярный азот. Однако в присутствии третьей молекулы  $M$  результатом этой реакции является формирование  $\text{N}_2\text{O}$  [8]:



Обычно небольшая, но при некоторых условиях значительная часть NO образуется через механизм NNH. Радикал NNH появляется в результате реакции  $\text{N}_2$  из воздуха с H с дальнейшим окислением до NO



В условиях богатой топливовоздушной смеси ( $0,6 < \alpha < 1$ ), когда тепловой механизм образования NO дает довольно низкие значения, имеет место альтернативная реакция, в основном обусловленная присутствием CN-радикала. Быстрый механизм образования NO характеризуется тем, что азот воздуха фиксируется углеводородными радикалами, а HCN впоследствии окисляется до NO. Такой путь образования NO называется механизмом Фенимора:



На рис. 4 показано образование NO (в ppm – parts per million – массовых частях на миллион) в камере сгорания с перемешиванием (сжигание метана) [9]:

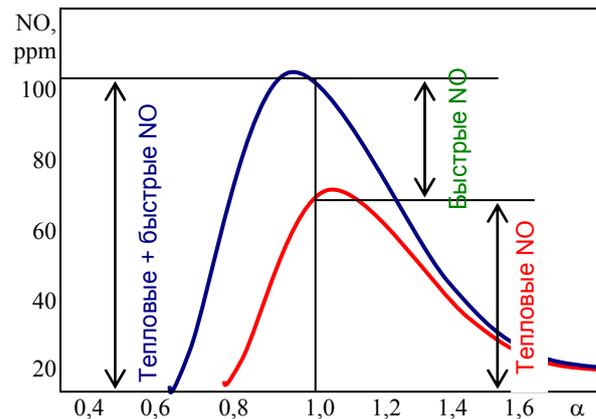
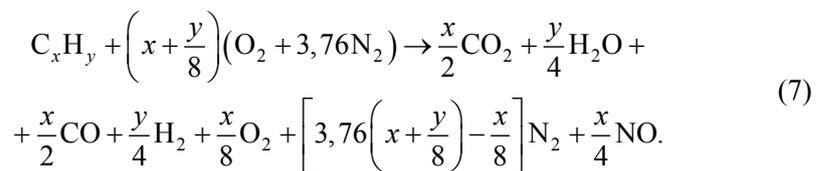


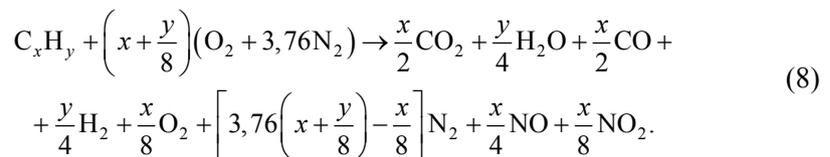
Рис. 4. Тепловые и быстрые NO

Fig. 4. Thermal and prompt NO

Условие равновесия для различного отношения воздух/топливо (в зависимости от вида топлива), включая реакции образования NO:



Этот тип реакции происходит в камере сгорания, в которой соотношение воздуха к топливу ниже стехиометрического. Температура реакции составляет ~1200 К, но не более 1600 К, при этом около 50 % азота, присутствующего в воздухе, превращается в оксид азота (NO), а оставшиеся 50 % выделяются в виде свободного азота (N<sub>2</sub>). Для температур сгорания более 1600 К в дополнение к NO непосредственно в зоне горения образуется также NO<sub>2</sub>. В этом случае уравнение можно записать в виде



Ископаемые виды топлива обычно содержат органические азотные соединения. Содержание азота составляет: ~0,8–1,5 % – для угля; ~0,1–0,6 % – для нефтепродуктов. В процессе сжигания происходит частичное окисление

азотсодержащего топлива. При средних условиях окисляется ~20–40 % азота в угле, ~60–70 % – в тяжелых нефтепродуктах (мазутах) и ~80–90 % – в легких нефтепродуктах (дизель, керосин, бензин). Образование топливного NO в основном зависит от избытка кислорода, тогда как температура оказывает незначительное влияние [10]. В условиях обедненной топливо-воздушной смеси ( $\alpha > 1$ ) около двух третей топливного азота окисляется с образованием NO. Остальное конвертируется в  $N_2$ . В условиях богатой топливом смеси ( $\alpha < 1$ ) количество образующегося NO уменьшается, но появляются другие продукты, такие как HCN (синильная кислота) и  $NH_3$  (аммиак), которые позднее окисляются до NO (и далее до  $NO_2$ ) в атмосфере. Ключевым фактором является то, что сумма загрязняющих веществ имеет минимум при  $\alpha = 0,6–0,75$  (или  $\varphi = 1,35–1,65$ ). При таких условиях конверсия связанного с топливом азота в молекулярный азот ( $N_2$ ) имеет максимум.

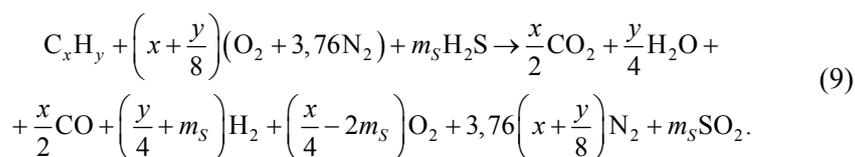
**Твердые частицы.** Существуют четыре класса частиц, которые формируются из газовых или парообразных прекурсоров в системах сжигания:

- неорганические частицы, образующиеся при высоких температурах (зола);
- $H_2SO_4$ , появляющаяся при температуре уходящих газов;
- сажа, полученная при высоких температурах;
- конденсируемые органические частицы, образующиеся при температуре уходящих газов.

Три из них – частицы неорганического пепла, капли  $H_2SO_4$  и конденсирующаяся органика – включают гомогенное или гетерогенное зарождение твердых частиц. Общее количество конденсации для этих трех категорий четко определено и приблизительно равно количеству первоначально испаренного материала, которое превышает равновесие при температуре окружающей среды. Для сажи и стадия зарождения частиц, и ее количество определяются детальной кинетикой, а не термодинамическим равновесием.

**Оксид серы.** Многие промышленные отходы и ископаемое топливо содержат серу. Она может присутствовать в любом или во всех своих состояниях окисления от  $S_{-2}$  до  $S_{+6}$ . С точки зрения загрязнения воздуха особый интерес представляет сера, появляющаяся в виде органической или неорганической (пиритной) серы, свободной серы или серы в форме органических или неорганических кислот. Можно ожидать, что в каждом из этих случаев сера будет появляться в топливных газах в виде диоксида или триоксида серы.

Если включить в глобальную формулу сгорания условия богатой топливо-воздушной смеси ( $\alpha < 1$ ), то получим образование диоксида серы по следующей схеме:



Распределение серы между диоксидной и триоксидной формами зависит от ее химического состава в топливе, графика изменения температуры во времени и состава дымовых газов, а также от наличия или отсутствия каталитической золы. Хотя холодное окончание химического равновесия и избыточные концентрации кислорода способствуют окислению до триоксида, скорость реакции медленная и, как правило, только ~2–4 % серы окисляется до триоксида. В области горения триоксид серы реагирует с водяным паром с образованием серной кислоты, у которой точка росы значительно выше, чем у чистой воды.

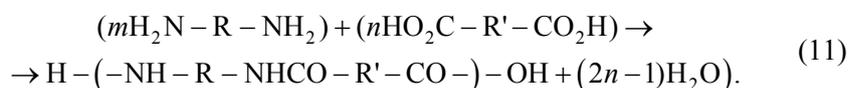
**Галогеновые кислоты.** Некоторые из органических соединений галогенов оказывают токсичное, канцерогенное или иное опасное влияние на здоровье. Кроме того, кислые газы, образующиеся во время сгорания, являются сильными кислотами, которые могут воздействовать на металлы (например, в котлах) и очень коррозионны в водных растворах в скрубберах. Хлор и соляная кислота, как правило, относятся к числу самых важных членов этого семейства, хотя фтор, бром, йод и их кислоты могут создавать более серьезные проблемы при расчете и проектировании системы сгорания, ее эксплуатации и организации контроля над загрязняющими веществами.

Принципиальная формула реакции сжигания углеводородов, содержащих наиболее распространенный галоген (хлорид):



Хлорированные соединения также оказывают комплексное воздействие на образование NO из-за взаимодействия ряда реакционных процессов. Они могут уменьшить образование тепловых NO, но увеличить концентрацию быстрых NO [5].

**Полимеры.** Полимеры классифицируются на конденсационные и аддитивные. Конденсационные полимеры формируются из полифункциональных мономеров различными реакциями конденсации органической химии с удалением некоторой малой молекулы, такой, например, как вода. Примером конденсационных полимеров являются полиамиды, образованные из диаминов и дикислот с удалением воды:



Такая форма полимеризации в процессах сжигания отходов распространена, поскольку в них часто присутствуют ненасыщенные углеводороды и различные кислоты, которые могут реагировать с полимерами.

Аддитивные полимеры образуются из неомеров без потери малой молекулы. В отличие от конденсационных полимеров, повторяющееся звено аддитивного полимера имеет тот же состав, что и мономер. Основные аддитивные полимеры появляются при полимеризации мономеров, содержа-

щих двойную связь «углерод – углерод». Обычным примером аддитивной полимеризации является полимеризация поливинилхлорида.

**Сажа** состоит из сферических наночастиц элементарного углерода (первичных частиц) с диаметром в диапазоне от 5 до 100 нм. Такие наночастицы генерируются путем коагуляции, роста поверхности, окисления и коалесценции прекурсоров частиц размером менее 3–5 нм. Сажа формируется в богатых топливом условиях, в которых углеводородные фрагменты имеют большую вероятность столкновения друг с другом и роста, а не окисляются до CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. В состоянии равновесия она существует, когда C/O превышает 1,0. В диффузионном пламени сажа образуется даже при избытке воздуха, поскольку дефицит кислорода всегда будет обнаруживаться на топливной стороне фронта пламени.

Образование сажи – это сложный химический процесс, в котором участвует большое количество различных веществ, таких как ацетилен, бензол и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Поскольку ПАУ являются прекурсорами сажи, базовое понимание механизма ее формирования должно начинаться с понимания механизма возникновения ПАУ. Известно, что ацетилен образуется в больших концентрациях при сжигании, обогащенном топливом, и его полимеризация ведет к формированию ПАУ [3]. Оно начинается либо с разложения C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, либо с реакции CH или CH<sub>2</sub> с C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> до C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, который может образовывать первое кольцо (бензол C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

Глобально формирование частиц сажи можно разделить на два этапа (рис. 5): молекулярные реакции (молекулярная зона); физические процессы роста частиц (партикулярная зона).



Рис. 5. Схема формирования сажи

Fig. 5. The schematic of soot formation

Приведенная на рис. 5 качественная картина формирования сажи показывает различные процессы, приводящие к образованию окончательно конгломерата ее частиц. Эти процессы можно обобщить следующим образом:

- расщепление молекул топлива до мелких углеводородных радикалов;
- образование более крупных углеводородов (углеводородных радикалов) и ароматических структур в условиях богатой топливом смеси;

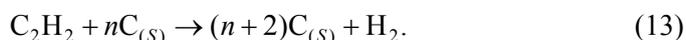
- формирование первичных частиц сажи (зарождение частиц) – нуклеация;
- поверхностные реакции роста частиц сажи – коалесценция;
- добавление крупных (ароматических) молекул на поверхность частиц сажи – аддитация;
- коагуляция частиц сажи в агломераты и далее в конгломераты на поверхностях.

Первый из приведенных этапов очень тесно связан с процессом полимеризации, который может происходить во время сжигания отходов без реализации дальнейших этапов.

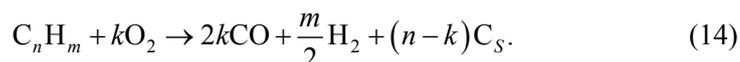
Для упрощения описания механизма формирования сажи [11] его можно разбить на два основных этапа с несколькими допущениями. Первый этап – появление зарождающихся частиц (нуклеация). Хорошо известно, что образование сажи сопровождается присутствием ацетиленов (полиацетиленов) и ароматических (полиароматических) кольцевых структур. Показательным видом для этого процесса является ацетилен. Тогда глобальную реакцию преобразования ацетилена в сажу можно записать



Второй реакцией, ответственной за образование сажи, является рост поверхности за счет адсорбции  $\text{C}_2\text{H}_2$  на поверхности частиц. Эта стадия может быть схематически записана как



Общую формулу сгорания углеводородов в богатых топливом смесях можно описать формальной идеализированной реакцией



Уравнение (14) представляет идеализированный случай без образования  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Это указывает на то, что твердый углерод появляется, когда соотношение  $\text{C}/\text{O} > 1$ .

В атмосферных системах сгорания основными инструментами, защищающими от появления сажи и смога, являются высокая температура, длительное время пребывания в зоне горения и развитая турбулентность [12]. Иными словами, если обеспечить более длительное время пребывания частиц в высокотемпературной зоне при хорошем перемешивании, то можно гарантировать окисление сажи [5]. К сожалению, эти условия также могут привести к более высокому образованию  $\text{NO}_x$ .

**Летучие органические соединения (ЛОС)** представляют собой любые органические соединения, которые после попадания в атмосферу могут оставаться в ней в течение достаточно длительного времени, чтобы участвовать в фотохимических реакциях. Важным параметром в процедурах оценки качества воздуха является не только общее количество выделяе-

мых ЛОС, но и их конкретный состав [6]. Например, стационарные поршневые двигатели большого диаметра, работающие на сжиженном природном газе, будут содержать некоторое количество метана в выхлопе. Но они также выделяют формальдегид и ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилол, которые очень вредны для окружающей среды. Поэтому представляет интерес, как они генерируются и почему не уничтожаются в результате пламенного горения.

В общем, несгоревшие углеводороды являются следствием локального затухания пламени. Различают два эффекта: затухание пламени деформацией и затухание пламени у стен и в щелях. Объяснение этих эффектов подробно рассматривается, например, в [2].

**Зола.** Основная форма твердых частиц – неорганические мелкодисперсные тела. Общее количество взвешенных частиц представляет собой преимущественно относительно инертную золу: смесь неопасных соединений, в основном состоящую из кремния, алюминия, кальция, железа и кислорода. Однако долю выбросов при сгорании отходов составляют и тяжелые металлы: свинец, ртуть, кадмий, мышьяк и другие элементы, которые могут оказывать значительное токсическое, канцерогенное и иное воздействие на здоровье.

Когда топливо сгорает, выделяющиеся из него золообразующие элементы проходят различные пути реакции. После попадания в камеру сгорания частицы топлива быстро нагреваются и высыхают. После этого начинается пиролиз, т. е. органические летучие вещества высвобождаются из топлива и сгорают видимым пламенем. На этой стадии вместе с газами выделяются некоторые реактивные золообразующие элементы. С этого момента и далее начинается горение кокса.

Первичные частицы золы состоят из неорганических или органических частиц либо их комбинации. Аэрозоли горения являются мультимодальными. Самые мелкие частицы появляются в результате превращения газа в частицы и образуют нуклеи (ядра) или наночастицы. Они растут путем коагуляции и увеличения поверхности в режиме накопления. Более крупные сверхмикронные частицы образуются из неорганического материала, поступающего в твердой или жидкой фазе с топливом, и называются остаточной золой твердых частиц [9].

Для понимания формирования ПАУ при сгорании важно знание элементарных реакций, образующих первое ароматическое кольцо. Эти реакции являются объектами детального изучения. Обобщенная схема образования летучей и подовой золы показана на рис. 6.

Формирование твердого осадка можно представить четырьмя наиболее важными этапами: образование золы; перенос частиц золы или золообразующего состава на поверхность; адгезия частиц золы к поверхности; консолидация осадка.

Способность частиц золы прилипать к поверхностям сильно зависит от температуры и физического состояния. Расплав в частице золы действует как прилипающее вещество для всей частицы. С точки зрения липкости

большое значение имеет температура, при которой присутствует достаточное количество расплава, чтобы приклеить частицу золы к поверхности. Температура, при которой 15 % конденсированной фазы, т. е. суммы жидкой и твердой фаз, расплавлено, определяется как критическая температура липкости в отложениях котла-утилизатора.

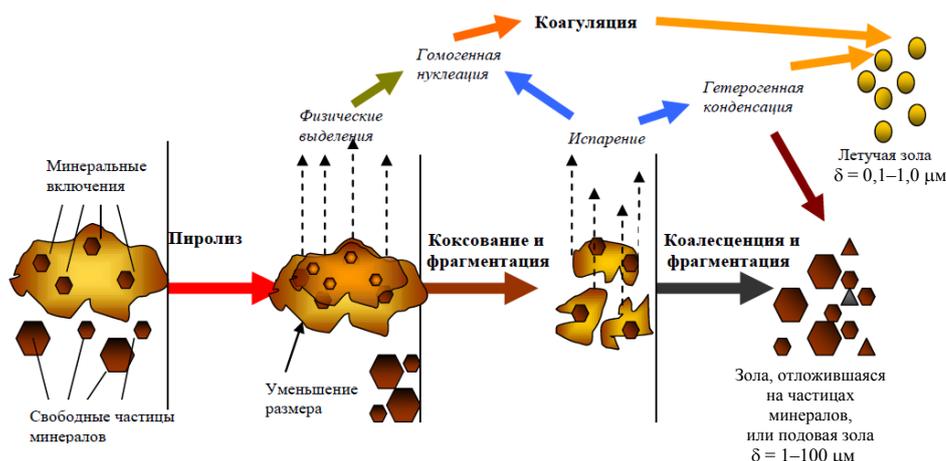


Рис. 6. Схема образования золы  
Fig. 6. The schematic of ash formation

Зольные отложения вызывают особенно серьезные проблемы в котлах. Различают две формы процессов осаждения золы: шлак и загрязнение.

**Шлак** относится к отложениям, образующимся на участках котла, подверженных воздействию в основном лучистой теплоты, таких как стенки камеры сгорания. Шлаковые отложения формируются из частиц расплавленной или наполовину расплавленной золы, которые прилипают к горячим стенкам топки. Они не образуются сразу после запуска котла, а медленно накапливаются после формирования начального слоя на стенках.

Понятие «загрязнение» используется для характеристики отложений, появляющихся на конвективном проходе, например на теплообменных трубах. В этом случае отложения образуются неорганическими парами, которые конденсируются на относительно более холодных поверхностях труб теплообменника.

Хотя механизмы формирования шлака и загрязнения не одинаковы, оба тесно связаны с тенденцией компонентов топливной золы плавиться или испаряться при низких температурах.

Условия сгорания, такие как температура и атмосфера, влияют на летучесть и взаимодействие неорганических компонентов при сгорании и охлаждении газа, что, в свою очередь, определяет состояние, размер и распределение твердых частиц и конденсированной фазы золы. Промежуточные частицы транспортируются с газовым потоком через систему сгорания, в течение этого времени газы и захваченная зола охлаждаются. Осаждение, коррозия и эрозия происходят, когда промежуточные частицы

золы транспортируются на поверхность теплопередачи, реагируют с поверхностью, накапливаются на ней, спекаются и уплотняются.

Вследствие важности температуры плавления золы прогнозирование начала шлакообразования (расплавления золы) и загрязнения (накопления расплавленных отложений) было и остается актуальной проблемой для технологов по топливу. Поскольку зола содержит семь основных и множество второстепенных составляющих в нескольких сотнях различных минеральных составов и кристаллических форм, анализ проблемы отложений и разработка надежных инструментов прогнозирования затруднены. Следовательно, начальная температура деформации при определении температуры плавления золы является ориентиром при установлении верхнего предела рабочей температуры.

#### ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ механизмов теплопередачи в топке котла при одновременном сжигании нескольких потоков промышленных отходов показывает, что при температурах процесса ниже 600 °С основной вклад вносит конвекция, а при температурах выше 1200 °С – радиационный теплообмен.

2. Определена зависимость максимального излучения в топке котла для различных топлив от значения соотношения массовых долей углерода и водорода (С/Н).

3. Выделены основные загрязняющие вещества при сгорании промышленных отходов и определены механизмы, схемы реакций и этапы их образования в зависимости от химического состава топлив, температуры процесса и коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ .

4. Показано, что способность частиц золы прилипать к поверхностям устройств теплообмена сильно зависит от температуры и физического состояния. Расплав в частице золы действует как прилипающее вещество для всей частицы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гламаздин, П. М. Экологические аспекты модернизации водогрейных котлов большой мощности / П. М. Гламаздин, Д. П. Гламаздин, Ю. П. Ярмольчик // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2016. Т. 59, № 3. С. 249–259. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2016-59-3-249-259>.
2. Зельдович, Я. Б. Окисление азота при горении / Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1947. 148 с.
3. *Industrial Furnaces* / W. Trinks [et al.]. 6<sup>th</sup> ed. Hoboken, New Jersey: Jon Wiley & Sons, 2004. 496 p. <https://doi.org/10.1002/9780470172612>.
4. Charles, E. *The John Zink Hamworthy Combustion Handbook*. Vol. 1. Fundamentals / E. Charles, Jr. Baukal. Boca Roca: Taylor & Francis Group, 2013. 651 p. <https://doi.org/10.1201/b15101>.
5. *Pollutants from Combustion: Formation and Impact on Atmospheric Chemistry* / ed. Ch. Vovellet. Dordrecht: Springer, 2000.
6. Turns, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications* / S. R. Turns. 3<sup>rd</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 676 p.
7. Ярмольчик, Ю. П. Механизмы образования и методика расчета выбросов загрязняющих веществ при сжигании природного газа в зависимости от эмиссионного класса горелок / Ю. П. Ярмольчик // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2019. Т. 62, № 6. С. 565–582. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-6-565-582>.

8. Warnatz, J. *Verbrennung. 2. Auflage* / J. Warnatz, U. Maas, R. Dibble. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-97947-7>.
9. Joos, F. *Technische Verbrennung* / F. Joos. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. <https://doi.org/10.1007/3-540-34334-2>.
10. Комбинированное сжигание потоков различных промышленных отходов в топках котлов. Часть 1 / Ю. П. Ярмольчик [и др.] // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2020. Т. 63, № 3. С. 236–252. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-3-236-252>.
11. AP42-Compilation of Air Pollution Emission Factors / Environmental Protection Agency. 1995. Vol. 1.
12. Есьман, Р. И. Анализ процессов горения в турбулентных смешивающихся осевых и тангенциальных потоках / Р. И. Есьман, Ю. П. Ярмольчик // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2009. № 2. С. 47–52.

Поступила 16.06.2020 Подписана в печать 18.08.2020 Опубликована онлайн 30.11.2020

#### REFERENCES

1. Glamazdin P. M., Glamazdin D. P., Yarmolchick Yu. P. (2016) Environmental Aspects of Modernization of High Power Water-Heating Boilers. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, 59 (3), 249–259. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2016-59-3-249-259> (in Russian).
2. Zeldovich Ya. B., Sadovnikov P. Ya., Frank-Kamenetskiy D. A. (1947) *Oxidation of Nitrogen during Combustion*. Moscow-Leningrad, Academy of Sciences of the USSR Publ. 148 (in Russian).
3. Trinks W., Mawhinney M. H., Shannon R. A., Reed R. J., Garvey J. R. (2004) *Industrial Furnaces*. 6<sup>th</sup> ed. Hoboken, New Jersey: Jon Wiley & Sons. 496. <https://doi.org/10.1002/9780470172612>.
4. Charles E., Baukal Jr. (2013) *The John Zink Hamworthy Combustion Handbook. Vol. 1. Fundamentals*. Bosa Roca, Taylor & Francis Group Publ. 651. <https://doi.org/10.1201/b15101>.
5. Vovelle Ch. (ed.) (2000) *Pollutants from Combustion: Concepts and Applications*. Dordrecht, Springer Publ.
6. Turns S. R. (2000) *An Introduction to Combustion, Concepts and Applications*. 3<sup>rd</sup> ed. New York, McGraw-Hill Publ.
7. Yarmolchick Yu. P. (2019) Formation Mechanisms and Methods for Calculating Pollutant Emissions from Natural Gas Combustion Depending on the Burner Emission Class. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, 62 (6), 565–582. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-6-565-582> (in Russian).
8. Warnatz J., Maas U., Dibble R. (1997) *Verbrennung. 2. Auflage*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag Publ. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-97947-7>.
9. Joos F. (2006) *Technische Verbrennung*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag Publ. <https://doi.org/10.1007/3-540-34334-2>.
10. Yarmolchick Yu. P., Schröger R., Haberfelner H., Pichler M., Kostić D., Moroz G. V. (2020) Combined Combustion of Various Industrial Waste Flows in Boiler Furnaces. Part 1. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, 63 (3), 236–252. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-3-236-252> (in Russian).
11. Environmental Protection Agency (1995) *AP42-Compilation of Air Pollution Emission Factors*. Vol. 1.
12. Esman R. I., Yarmolchick Yu. P. (2009) Analysis of Burning Processes in Turbulent Mixing Axial and Tangential Flows. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, (2), 47–52 (in Russian).

Received: 16 June 2020 Accepted: 18 August 2020 Published online: 30 November 2020