

АКИМОВ А.В., Херсонский филиал Национального университета кораблестроения им. адмирала Макарова, г. Херсон, Украина

Акімов Олександр Вікторович – Херсонський філіал Національного університету кораблебудування ім. адмірала Макарова

# ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА КОТЛОВ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ СЖИГАНИИ ВОДОТОПЛИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ

*Представлены результаты экспериментальных исследований влияния содержания воды в водотопливной эмульсии на загрязнение и экологические показатели котлов*

*In the article the results of the experimental research concerning the influence of the water content in waterfuel emulsion on the pollution and ecological data of boilers are represented.*

**А**нализ проблемы и постановка задачи  
Данные о загрязнении низкотемпературных поверхностей нагрева (НТП) котлов при сжигании водотопливных эмульсий (ВТЭ) немногочисленны, особенно при температурах стенки ниже температуры точки росы (ТТР). Но так как при таких температурах скорость коррозии при сжигании ВТЭ с водосодержанием 30 % оказались на уровне газовой коррозии при температурах стенки выше ТТР, то необходимо исследовать интенсивность загрязнений и отложений на НТП котлов с температурами стенки ниже ТТР при сжигании ВТЭ, а также влияние этих процессов на экологические характеристики котлов.

## Обзор публикаций и анализ проблем

На процессы загрязнения оказывает влияние количество паров  $H_2SO_4$ , содержание которых определяется содержанием серного ангидрида  $SO_3$  в дымовых газах. До настоящего времени нет единой точки зрения по поводу физико-химической природы образования в котлах серного ангидрида  $SO_3$ . Образование  $SO_3$  может осуществляться [1, 2]: за счет гомогенного

окисления  $SO_2$  атомарным и молекулярным кислородом; гетерогенного каталитического окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  на поверхности катализатора. Большое влияние на содержание  $SO_3$  в дымовых газах оказывает избыток воздуха  $\alpha$ , наличие серы в топливе, температура факела. С уменьшением  $\alpha$  уменьшается количество свободного кислорода, что приводит к снижению содержания  $SO_3$ . Имеющиеся данные [1, 2] подтверждают, что с ростом содержания серы в топливе количество образующегося  $SO_3$  растет. Это объясняется ростом абсолютного количества  $SO_2$  в факеле, что повышает вероятность окисления в  $SO_3$  при достаточном количестве свободного кислорода в факеле. Согласно литературным данным [1] в  $SO_2$  переходит вся сера топлива, а в  $SO_3$  – не все содержание  $SO_2$  (10...60 % в зависимости от условий). Следовательно, в дымовых газах в области расположения НТП всегда есть определенное количество  $SO_2$ , которое может участвовать в реакциях на НТП или в потоке газов и выноситься в атмосферу.

В последнее время в литературных

источниках обращается внимание на то, что при проведении некоторых мероприятий по снижению эмиссии вредных веществ, одновременно снижается содержание  $\text{NO}_x$  и выход  $\text{SO}_3$ . Согласно данным [3], при использовании одного из способов снижения содержания  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_x$  в дымовых газах (организация процесса горения в топочных устройствах с пересекающимися струями) происходит подавление цепной генерации атомарного кислорода, это в свою очередь уменьшает образование серного ангидрида и оксидов азота, что позволяет снизить выбросы  $\text{NO}_x$  в 2 раза и образование серного ангидрида в 2...3 раза по сравнению с открытыми и полуоткрытыми топками. Известно, что подача воды и пара снижает концентрации  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_3$  в результате понижения температуры в топке. В [4] указывается, что в результате анализа кинетики гомогенного образования  $\text{SO}_3$ , многие стороны данной проблемы становятся понятными, если наряду с реакцией окисления  $\text{SO}_2$  атомарным кислородом учитывать и реакцию восстановления  $\text{SO}_3$  атомарным водородом. По данным [4] подача  $\text{H}_2\text{O}$  в ядро факела, содержащей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , не должна заметно сказаться на росте концентрации  $\text{SO}_3$  в уходящих газах. Поэтому, впрыскивая в высокотемпературные зоны воду, загрязненную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (например вода после промывки регенеративных воздухоподогревателей), можно снижать выход  $\text{NO}$  при одновременном обезвреживании таких отходов.

В продуктах сгорания мазута обычно содержится большое количество водяных паров (парциальное давление которых 0,010...0,015 МПа). В области температур выше 200...250 °С молекулы  $\text{SO}_3$  не связаны с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . С понижением температуры газов  $\text{SO}_3$  с водяными парами образуют пары  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ниже 200 °С в дымовых газах содержится только пары серной кислоты, а свободные молекулы  $\text{SO}_3$  практически отсутствуют [1]. На практике количество водяных паров в дымовых газах всегда в избытке и их количество увеличивается с ростом водосодержания ВТЭ. Поэтому содержание паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  определяется содержанием в газах  $\text{SO}_3$ , а не количеством водяных паров.

Согласно литературным данным [5] и результатам наших исследований [6] при сжигании ВТЭ наблюдается не только снижение абсолютного количества  $\text{NO}_x$ , но и увеличивается отношение  $\text{NO}_2/\text{NO}$  в них. Это приводит к увеличению растворимости  $\text{NO}_x$  в конденсате кислоты на НТП с температурами стенки ниже ТТР, благодаря конденсации паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образовавшихся по контактному механизму при взаимодействии  $\text{SO}_3$  и паров  $\text{H}_2\text{O}$ .

Поэтому необходимо обратить внимание на нитрозный механизм образования  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на НТП

при температурах стенки ниже ТТР по трем причинам. Во-первых, устойчивость углеродистой стали к действию сравнительно малоцентрированной серной кислоты, полученной нитрозным методом, обусловлена тем, что оксиды азота, содержащиеся в этой кислоте, пассивируют поверхность стали [7], что обеспечивает существенное снижение низкотемпературной коррозии при сжигании ВТЭ. Во-вторых, в конденсате  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на НТП происходит дополнительное образование  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сущность нитрозного метода получения серной кислоты заключается в том, что сернистый газ поглощается нитрозой и затем окисляется оксидами азота. Нитроза – это растворы оксидов азота в водных растворах серной кислоты. Растворенные в ней оксиды азота в зависимости от степени их окисления образуют нитрозилсерную кислоту или нитрозилсернистую и азотную кислоты. Растворимость  $\text{NO}$  в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  очень мала и имеет минимум при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  68,5%. Растворимость  $\text{NO}$  в нитрозе несколько больше, чем в безнитрозной серной кислоте; она повышается с увеличением концентрации нитрозилсерной кислоты и серной кислоты и понижается с ростом температуры. В-третьих, поглощение определенного количества  $\text{NO}_x$  конденсатом серной кислоты изменит их содержание в дымовых газах на выходе из котла. Экспериментально показано [7], что скорость абсорбции  $\text{NO}_x$  из эквимолекулярной смеси  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  почти в 2 раза выше, чем из газа, содержащего только  $\text{NO}_2$ . Основное влияние на скорость поглощения оксидов азота оказывают химические процессы, протекающие в жидкой фазе, что подтверждает полученные нами количественные данные о растворенных в конденсате серной кислоты оксидах  $\text{NO}_x$  (в пересчете на  $\text{HNO}_3$ ) при сжигании ВТЭ с содержанием воды 10 и 17% [6].

Содержание оксидов азота в нитрозе весьма значительно сказывается на скорости абсорбции  $\text{SO}_2$ . Экспериментально установлено [7], что нитроза, в которой нитрозилсерная кислота не гидролизована, не реагирует с  $\text{SO}_2$  и что нитрозилсерная кислота и продукты ее гидролиза не окисляются  $\text{O}_2$ , если нитроза содержит  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 75...92 %. Поэтому при сжигании стандартных топлив с незначительным водосодержанием до 2...5 % не наблюдается растворение оксидов азота в концентрированной серной кислоте. Таким образом, сама нитрозилсерная кислота не окисляет  $\text{SO}_2$  и не связывает кислород. Возможность окисления  $\text{SO}_2$  в газовой фазе оксидами азота не установлена. В жидкой фазе  $\text{SO}_2$  окисляется продуктами гидролиза нитрозилсерной кислоты (в частности  $\text{HNO}_2$ ), причем активность нитрозы по отношению к  $\text{SO}_2$  тем больше, чем выше степень

гидролиза нитрозилсерной кислоты [7]. Поэтому при сжигании ВТЭ при увеличении содержания водяных паров и пониженной концентрации серной кислоты будут происходить процессы дополнительного образования серной кислоты по нитрозному механизму.

Основной процесс окисления  $\text{SO}_2$  в производстве  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нитрозным методом осложнен многими одновременно протекающими химическими процессами. Эти процессы взаимосвязаны, поэтому каждый из них нельзя рассматривать отдельно от других. На ход этих процессов весьма существенное влияние оказывают количество кислоты, образующейся по контактному механизму, конденсирующейся на НТП котла и находящейся в отложениях, интенсивность процессов тепло- и массопередачи в газах и жидкости и др. С повышением нитрозности интенсивность поглощения  $\text{SO}_2$  возрастает. В сернокислотном производстве нитрозность достигает 15...16%. По нашим данным, в конденсате на НТП при сжигании ВТЭ нитрозность находится на уровне 2...4 %. Для увеличения скорости окисления  $\text{SO}_2$  необходимо повышать температуру и нитрозность серной кислоты, что может происходить в верхнем слое отложений на НТП котлов с температурой ниже ТТР. Поэтому после извлечения низкотемпературных труб-образцов из газохода на их поверхности наблюдаются светлосерые кристаллы нитрозы, которые затем растворяются на воздухе. Для улучшения же процесса абсорбции оксидов азота следует, наоборот, снижать температуру и нитрозность. Это происходит в слое отложений, прилегающем к поверхности металла при температурах стенки ниже ТТР серной кислоты, что и способствует пассивации поверхности металла.

Поскольку большинство топлив содержат в том или ином количестве серу и минеральную часть, то именно сернокислотная точка росы продуктов сгорания характеризует границу интенсификации коррозии и образования отложений на поверхностях нагрева котлов. Поэтому оценка ТТР имеет большое практическое значение для прогнозирования условий работы поверхностей нагрева. Как показано в [1], увеличение избытка воздуха с 1,01 до 1,05 сопровождается возрастанием содержания  $\text{SO}_3$  в газах с 0,001 до 0,005 % (об), что приводит к увеличению ТТР с 408 до 418 К.

При конденсации паров компонентов газовых систем (например паров серной кислоты) о ТТР можно судить по возникновению электродвижущей силы (ЭДС) между электродами, или по падению сопротивления, или по возникновению тока между ними [8]. Под ТТР понимается температура, при которой появляется максимальная электропроводность между платиновыми электродами, впаянными в

стеклянную поверхность (метод Джонстона) [1]. Следует отметить, что найденная таким способом температура сернокислотной точки росы отличается от значения термодинамической, соответствующей парциальному давлению паров серной кислоты в системе чистых потоков, имеющих  $\text{SO}_3$  [1], что можно объяснить оседанием взвешенных частиц в потоке газов на котлах на поверхность.

По данным [8], предлагается способ определения ТТР по принципу получения ЭДС между двумя металлами с разнообразными электродными потенциалами при увлажнении изолирующей прослойки (образуется гальванический элемент). Указанные датчики ТТР не обеспечивают достаточной точности измерений и воспроизводимости результатов, а также не позволяют оценить массоперенос, так как необходимо повторить замеры последовательно при каждом значении температуры колпачка. Кроме того, таким образом фиксируется только точка росы, а не массоперенос во всем диапазоне температур. По скорости изменения тока или ЭДС при каждом значении температуры стенки можно судить об интенсивности массообмена.

Загрязнение низкотемпературных поверхностей нагрева происходит при прохождении двух процессов: 1) оседание летучих золовых и сажистых частиц из потока дымовых газов одновременно с парами серной кислоты; 2) коррозия металла, протекающая вследствие конденсации паров серной кислоты. Осаждение твердых частиц зависит от влажности поверхности, которая, в свою очередь, определяется расходом кислоты на протекание коррозионного процесса. Поэтому необходим учет этой взаимосвязи в виде влажности отложений. Представляет интерес получение зависимости влажности отложений на НТП от водосодержания сжигаемой ВТЭ.

Кислота, которая сконденсировалась в объеме потока на поверхности золовых и сажистых частиц и в виде тумана, может в дальнейшем также переноситься на поверхность нагрева под действием разных сил, в основном – сил термофореза. Кислота на поверхности нагрева и на частичках выступает как адгезионный агент и увеличивает сцепление частичек с поверхностью нагрева. При сжигании сернистых топлив поток дымовых газов содержит значительное количество частичек золы и сажи, а также пары серной кислоты и воды. В котлах рассматривался, в основном, лишь один из возможных путей переноса кислоты – гетерогенная конденсация кислоты на поверхность нагрева, температура которой ниже ТТР. Не все частички, которые находятся в потоке газов, попадают на поверхность. Количество осевших твердых частичек зависит от

их кинетической энергии на подлете к поверхности и энергии адгезии с поверхностью. Величина кинетической энергии частички определяется аэродинамическими характеристиками потока и массой частички, а сила (энергия) адгезии зависит от состояния поверхности. Поэтому она увеличивается при наличии на поверхности липкого слоя кислоты, а также слоя кислоты на поверхности частичек. С увеличением толщины слоя кислоты и скорости ее конденсации на поверхности, адгезия возрастает. При этом существует предельная толщина слоя конденсата, при превышении которого адгезия поверхности уже не увеличивается. Отложения, не покрытые пленкой кислоты, обладают минимальной адгезией. Рост слоя отложений, которые состоят из продуктов коррозии, золы и сажи, сопровождается, из-за их низкой теплопроводности, увеличением температуры внешней поверхности отложений. Это вызывает снижение как гетерогенной конденсации кислоты, так и массопереноса летящих частичек из потока газов на поверхность нагрева. Уменьшение массопереноса кислоты и твердых частичек из потока газов приводит со временем к затуханию процессов коррозии и загрязнения НТП котлов (но при продолжительности в 1000 ч).

Согласно данным [9, 11], с увеличением содержания воды в ВТЭ наблюдается снижение концентрации твердых сажистых частиц  $C_c$  в потоке дымовых газов. Особенно резкое снижение  $C_c$  наблюдается при увеличении содержания воды в ВМЭ  $W^r$  до 10 % [9, 11], причем значение  $C_c$  зависит от тепловой мощности установки [9] (с увеличением количества сжигаемого топлива увеличивается  $C_c$ ). Однако при  $W^r$  больше 10 % значение  $C_c$  стабилизируется и находится на уровне 120...

60 мг/м<sup>3</sup>, причем, по данным [9], независимо от расхода сжигаемого топлива. По данным [10], величина  $C_c$  зависит также от дисперсности эмульсии. Кривая изменения концентрации сажистых частиц (СЧ) имеет ярко выраженный минимум в диапазоне размеров дисперсной фазы эмульсии 35...45 мкм. В этом случае минимальная концентрация СЧ обусловлена более высоким качеством горения вследствие микровзрывов капель ВТЭ. Концентрация  $NO_x$  имеет максимум также в области размеров дисперсной фазы 35...43 мкм, что объясняется некоторым увеличением температуры факела за счет интенсификации процесса горения при наибольшем числе микровзрывов капель эмульсии. При больших размерах дисперсной фазы происходит снижение температуры факела вследствие балластирования зоны активного горения парами воды. При этом концентрация оксидов азота  $NO_x$  снижается.

При оценке уровня загрязнения атмосферы вредными выбросами необходимо учитывать и количество бенз(а)пирена, поступающего с дымовыми газами в атмосферу в основном в составе сажи [17]. Минимум содержания бенз(а)пирена (БП) совпадает с минимумом содержания СЧ [12]. Более интенсивный рост концентрации БП по сравнению с концентрацией СЧ в диапазоне размеров дисперсной фазы эмульсии 45...70 мкм можно объяснить увеличением суммарной сорбционной поверхности СЧ. Снижение сорбционной поверхности частиц, из-за более мелкого дробления капель топлива при микровзрывах, приводит к уменьшению количества БП. Следовательно, количество БП, адсорбированного сажей, соответствует концентрации СЧ в газах.

Содержание БП в уходящих газах зависит от коэффициента избытка воздуха  $a$ . Снижение  $a$  от

$$C_{\text{бп}} = [2,2q_4 + 3,5 \times 10^{-4} (q_v - 200)] K, \text{ мкг/100м}^3,$$

где  $q_4$  – потеря механического недожога, %; 2,2 – размерный коэффициент, мкг/(м<sup>3</sup>×%);  $q_v$  – тепловое напряжение объема топочной камеры, кВт/м<sup>3</sup>;  $3,5 \times 10^{-4}$  – размерный коэффициент, мкг/кВт;  $K$  – безразмерный коэффициент, учитывающий увеличение концентрации БП при очистках поверхностей нагрева на работающем котле, который принимается равным единице, когда очистка не производится. При дробевых очистках и при очистках регенеративных воздухоподогревателей коэффициент  $K$  меняется в пределах 1,05...2.

#### Цель исследования

Целью работы является исследование влияния сжигания ВТЭ на загрязнение НТП, а также токсичность дымовых газов на выходе из котла. Это дает возможность определить условия

обеспечения минимума суммарной токсичности дымовых газов, поступающих в атмосферу, в зависимости от водосодержания ВТЭ.

Под оптимальным водосодержанием ВТЭ понимается такое содержание воды, при котором обеспечивается минимальный выход СЧ. По мнению многих исследователей, возможно существенное уменьшение содержания воды в ВТЭ без заметного увеличения концентрации СЧ в дымовых газах. Но в этом случае не удастся снизить выход других вредных веществ ( $NO_x$ ,  $SO_x$ , БП), изменить коррозионные свойства дымовых газов. Минимальная интенсивность коррозии наблюдается при  $W^r > 25$  %.

Осаждение сажистых частиц (СЧ) на конденсационных поверхностях нагрева позволяет добиться снижения не только

количества выбрасываемых в атмосферу СЧ, но и выброса БП. Следовательно, если определить долю твердых частиц, осаждающихся на поверхности нагрева с температурой ниже ТТР паров кислоты (в этом случае поверхность покрыта конденсатом, что усиливает процесс осаждения частиц), то можно оценить величину выброса сажи и БП с дымовыми газами при сжигании ВТЭ. Снижение содержания СЧ и БП, адсорбированного в порах сажи, должно уменьшить суммарную токсичность  $\Phi_{\Sigma}$  дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу.

#### Результаты исследований

Для достижения поставленных целей были проведены специальные исследования интенсивности процессов коррозии, загрязнения, массопереноса паров серной кислоты, отложений твердых частиц золы и сажи при изменении содержания серы от 0,7 до 2 %, водосодержания эмульсии от 2 до 30 % при коэффициентах избытка воздуха от 1,1 до 1,45.

Сернокислотная коррозия, хотя и условно, разделяется на два связанных между собой процесса: переноса серной кислоты из потока газов на поверхность и ее взаимодействие с металлом. Предельно возможная скорость коррозии ограничивается количеством серной кислоты, которая сконденсировалась на поверхности, причем считается, что она вся вступила в реакцию. Но реально на коррозионный процесс расходуется не вся кислота. Кроме того, имеет значение сопротивление слоя сульфатов. Поэтому, по нашему мнению, хотя массопоток кислоты и

определяет характер зависимости скорости коррозии от температуры стенки, разности температур газов и стенки, но основной определяющей причиной влияния на величину скорости коррозии имеет “проницаемость” продуктов коррозии и активное или пассивное состояние поверхности металла. Также имеет значение и концентрация кислоты.

Массопоток оставшейся в отложениях кислоты определялся путем титрования профильтрованного смыва отложений. Следовательно, значения массопотока кислоты представлены в пересчете на концентрацию 100 %. По результатам исследований были получены зависимости массопотоков оставшейся в отложениях  $H_2SO_4$  от температуры стенки (рис. 1), которые подтверждены косвенными измерениями массопереноса и загрязнения с помощью разработанного емкостного датчика, на конструкцию которого получен декларационный патент Украины [13]. По данным, представленным на рис. 1, видно, что максимальное значение массопотока  $H_2SO_4$  находится в районе “кислотного пика” при температурах стенки 110...115 °С. На рис. 2 представлено сравнение скорости коррозии металлической поверхности стенки и величины электрической емкости, зависящей от количества сконденсировавшейся серной кислоты и осевших твердых частиц между цилиндрическими электродами емкостного датчика. Кривые, представленные на рис. 2, получены для потока дымовых газов при сжигании дизельного топлива Д с содержанием

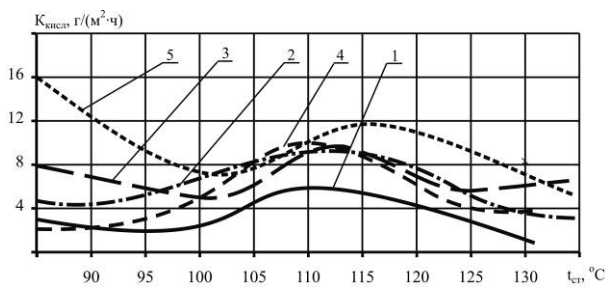


Рис. 1. Зависимости массопотока оставшейся серной кислоты на поверхности нагрева от температуры стенки при сжигании ВТЭ ( $\tau = 8$  ч):

- 1 – М40 ( $W^r = 2\%$ ,  $S^r = 1,8\%$ ,  $\alpha = 1,35$ );
- 2 – М40 ( $W^r = 10\%$ ,  $S^r = 1,8\%$ ,  $\alpha = 1,35$ );
- 3 – М40 ( $W^r = 15\%$ ,  $S^r = 1,8\%$ ,  $\alpha = 1,5$ );
- 4 – М40 ( $W^r = 17\%$ ,  $S^r = 1,7\%$ ,  $\alpha = 1,25$ );
- 5 – М40 ( $W^r = 30\%$ ,  $S^r = 1,5\%$ ,  $\alpha = 1,25$ )

График зависимости массопотока серной кислоты и соответственно скорости коррозии от температуры стенки имеет два минимума и два максимума (такой характер кривой подтвержден многими исследованиями). Достигнув точки

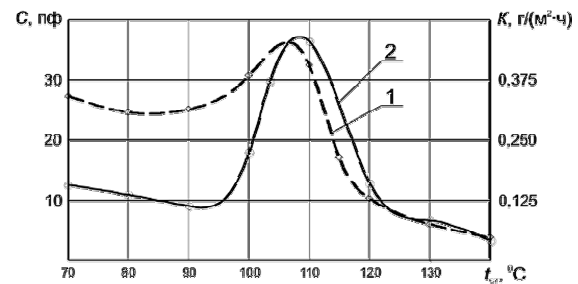


Рис. 2. Сравнение скорости коррозии металлической поверхности стенки и величины емкости, зависящей от массопотока кислоты и отложений

росы на чистой поверхности или в порах частичек и между ними при понижении температуры поверхности конденсации после фиксации появления конденсата кислоты (1-й минимум), массопоток увеличивается и

достигает значения 1-го максимума при температуре стенки около 100...110 °С. При дальнейшем понижении  $t_{ст}$  массопоток на поверхность снижается в связи с объемной конденсацией паров кислоты в виде тумана, который приводит к уменьшению количества кислоты, конденсирующейся на поверхности, в связи с пролетом капелек тумана мимо нее (2-й минимум). С началом конденсации паров воды и сернистой кислоты при  $t_{ст}$  около 50 °С снова начинается рост массопотока, (достигается значение 2-го максимума). Итак, чтобы повысить достоверность результатов исследований, необходимо определить значение массопотока одновременно при всех указанных температурах стенки при одновременной подаче одинакового расхода дымовых газов одного состава к участкам конденсации. Чтобы получить плавную кривую данной зависимости, необходимо также определять значение массопотока и на серединах восходящих и нисходящих ветвей кривой.

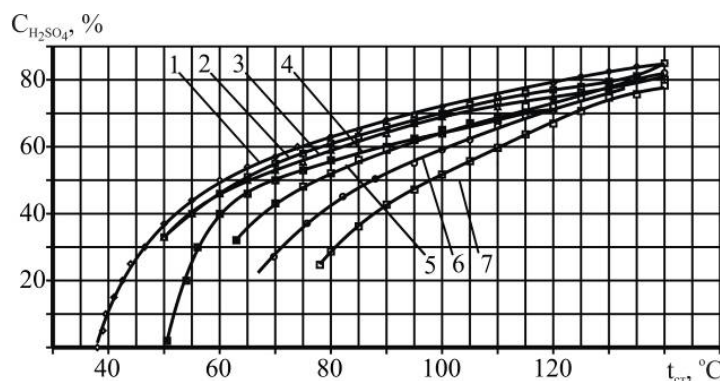
На рис. 3. показана зависимость концентрации серной кислоты, которая

конденсируется на поверхности от температуры стенки. Из приведенного графика видно, что при сжигании ВТЭ при тех же температурах стенки концентрация серной кислоты на стенке меньше, чем при сжигании обычного мазута, что подтверждает гипотезу о прохождении дополнительного образования серной кислоты по нитрозному механизму с выделением воды и соответствующего снижения концентрации  $H_2SO_4$ .

С целью определения количества осевших твердых частиц на увлажненную поверхность, покрытую конденсатом, были проведены исследования загрязнения поверхностей нагрева котлов с температурой стенки ниже температуры точки росы (ТТР) паров серной кислоты. Под загрязнением подразумевается все, что находится на поверхности металла: продукты коррозии, непрореагировавшая  $H_2SO_4$ , оставшаяся в отложениях, и осевшие твердые и сажистые частицы. Интенсивность загрязнений  $K_{загр}$  по результатам экспериментов определялась по разности масс образца с загрязнениями  $m_1$  и

$$K_{загр} = (m_1 - m_2)/(F \cdot \tau),$$

где  $F$  – удельная наружная поверхность чистого образца,  $m^2$ ;  $\tau$  – продолжительность опыта, ч.



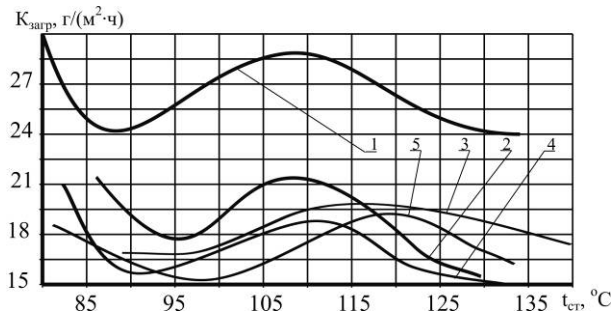
**Рис. 3. Зависимость концентрации конденсирующейся  $H_2SO_4$  от температуры стенки:**

- 1 – лабораторные данные при парциальном давлении водяных паров 0,01 МПа;
- 2 – расчетная кривая, которая учитывает наличие инертных газов;
- 3, 4 – экспериментальные данные на котлах [1];
- 5 – М40+Ф12,  $S^f = 1,5 \%$ ,  $W^f = 2\%$ ,  $\alpha = 1,35$ ;
- 6 – М40,  $W^f = 17\%$ ,  $S^f = 1,8 \%$ ;
- 7 – М40,  $W^f = 30\%$ ,  $S^f = 1,8 \%$

Для оценки влияния водосодержания  $W^f$  сжигаемой ВТЭ на процессы загрязнения на НТП была проведена серия экспериментальных и расчетных исследований, результаты которых представлены на рис. 4. Как показали исследования, при всех режимах сжигания ВТЭ с разным  $W^f$  наблюдается максимальное значение загрязнения НТП при температурах стенки 110...

120 °С.

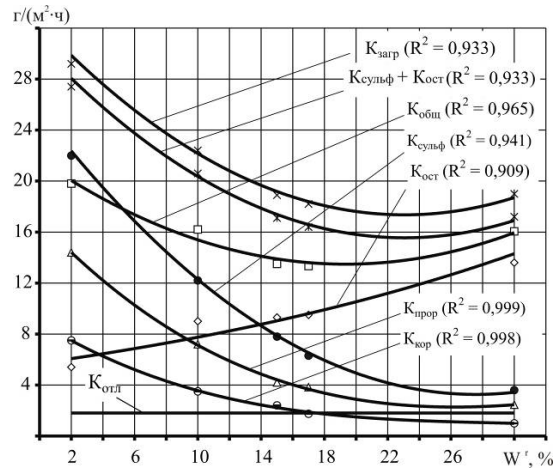
По результатам экспериментальных исследований, представленных на рис. 1 и 4, были построены зависимости массопотоков оставшейся в отложениях кислоты  $K_{ост}$  и загрязнения поверхности нагрева  $K_{загр}$  от водосодержания ВТЭ при температурах стенки в области “кислотного пика”, которые приведены



**Рис. 4. Зависимость скорости (интенсивности) загрязнения поверхности при сжигании ВТЭ на основе мазута М40**

от температуры стенки ( $\tau = 8$  ч) при:

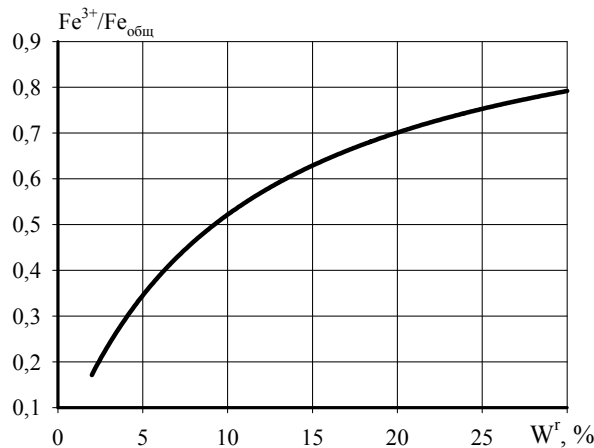
- 1 – ( $W^f = 2\%$ ,  $S^r = 1,8\%$ ,  $\alpha = 1,35$ );
- 2 – ( $W^f = 10\%$ ,  $S^r = 1,8\%$ ,  $\alpha = 1,35$ );
- 3 – ( $W^f = 15\%$ ,  $S^r = 1,8\%$ ,  $\alpha = 1,5$ );
- 4 – ( $W^f = 17\%$ ,  $S^r = 1,7\%$ ,  $\alpha = 1,25$ );
- 5 – ( $W^f = 30\%$ ,  $S^r = 1,5\%$ ,  $\alpha = 1,25$ )



**Рис. 5. Зависимость скорости коррозии, потоков оставшейся и прореагировавшей кислоты, общего массопотока кислоты, содержания сульфатов от водосодержания при сжигании ВТЭ на основе мазута М40 ( $S^r = 1,8\%$ ,  $\alpha = 1,35$ )  $\tau = 8$  ч**

По результатам наших исследований скорости низкотемпературной коррозии при температурах стенки в области “кислотного пика”, представляется возможность расчетным путем определить количество прореагировавшей кислоты  $K_{прор}$  и количество сульфатов  $K_{сульф}$

(продуктов коррозии) с учетом валентности железа. На основании литературных данных [7, 14] и наших исследований на рис. 6 показана зависимость содержания трехвалентного железа  $Fe^{3+}$  в продуктах коррозии при сжигании ВТЭ с различным содержанием воды.



**Рис. 6. Зависимости содержания трехвалентного железа  $Fe^{3+}$  в продуктах коррозии от содержания воды в ВТЭ**

По результатам зависимости скорости коррозии  $K_{кор}$  от водосодержания ВТЭ были рассчитаны массопоток прореагировавшей кислоты  $K_{прор}$  с учетом пересчета на прохождение реакций при образовании  $FeSO_4$  (т.е. содержания  $Fe^{2+}$ ) и при образовании  $Fe_2(SO_4)_3$  (т.е. содержания  $Fe^{3+}$ ). Общий (первоначальный) массопоток серной кислоты на НТП  $K_{обш}$  определялся суммированием потока оставшейся на поверхности  $K_{ост}$  и

прореагировавшей  $K_{прор}$  серной кислоты. Первый определялся титрованием профильтрованного смыва отложений, а второй – расчетным путем по скорости коррозии  $K_{кор}$ .

Так как с увеличением водосодержания ВТЭ количество прореагировавшей кислоты  $K_{прор}$  снижается в соответствии со снижением скорости коррозии  $K_{кор}$ , а количество оставшейся кислоты, наоборот, увеличивается, то, как показывают расчетные исследования,

зависимость  $K_{\text{общ}}$  имеет минимум. Этим можно объяснить и наличие минимальной интенсивности загрязнения при водосодержании ВТЭ около 20...25 %. Содержание сульфатов  $K_{\text{сульф}}$  определялось также с учетом отношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  при пересчете на прохождение реакций с образованием  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Интенсивность отложений  $K_{\text{отл}}$  определялась по формуле:  $K_{\text{отл}} = K_{\text{загр}} - (K_{\text{сульф}} + K_{\text{ост}})$ .

Практически одинаковую интенсивность отложения СЧ на НТП, можно объяснить следующими соображениями. При сжигании

необходимого мазута ( $W^r = 2\%$ ) в дымовых газах концентрация СЧ до НТП почти в 2 раза выше, чем при сжигании ВТЭ с водосодержанием выше 10 % (рис. 7). Но так как при  $W^r = 2\%$  скорость коррозии максимальная, то количество остаточной кислоты минимально, и, следовательно, отложения более сухие, осаждение твердых частиц находится на том же уровне, что и при сжигании ВТЭ с водосодержанием выше 10 %. При этом благодаря “микровзрывам” капель ВТЭ концентрация СЧ в 2 раза ниже и благодаря

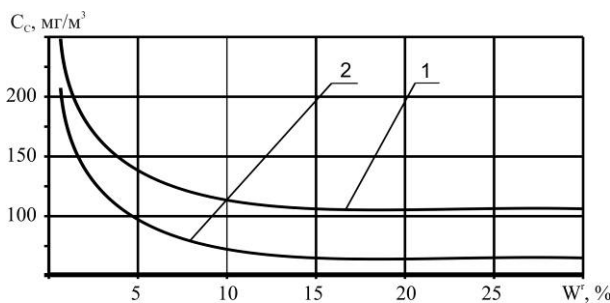


Рис. 7. Зависимость концентрации сажи в дымовых газах до (1) и после (2) НТП с температурой стенки ниже ТТР от водосодержания ВТЭ при  $\alpha = 1,25$

Так как в топке экспериментальной установки при проведении исследований сжигался постоянный и одинаковый расход топлива, то, зная концентрацию СЧ в потоке газов до НТП с температурой стенки ниже ТТР и количество осажденных СЧ на поверхности нагрева, можно определить расход (поток) уносимых твердых частиц в  $\text{мг/м}^3$ . Сравнение потоков твердых частиц, представленное на рис. 7 при  $\alpha = 1,25$ , показывает, что на конденсационной поверхности нагрева осажается от 10 до 30 % потока уносимых

частиц в зависимости от роста водосодержания сжигаемой ВТЭ и, конечно, величины поверхности с температурой стенки ниже ТТР по отношению к расходу газов. Это значит, что при эксплуатации котлов с конденсационными поверхностями величина уноса сажи с адсорбированным БП также уменьшается.

На основании полученных экспериментальных зависимостей концентрации сажи представляется возможность оценить и соответствующую эмиссию БП при увеличении содержания воды  $W^r$  в ВТЭ (рис. 8).

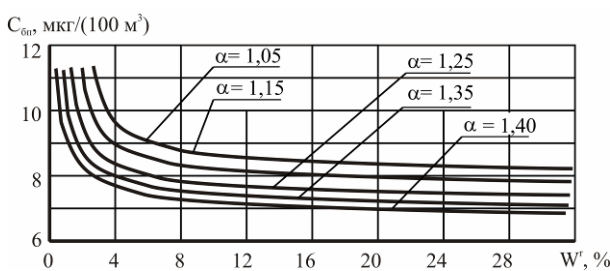


Рис. 8. Зависимость эмиссии БП от  $W^r$  в ВТЭ.

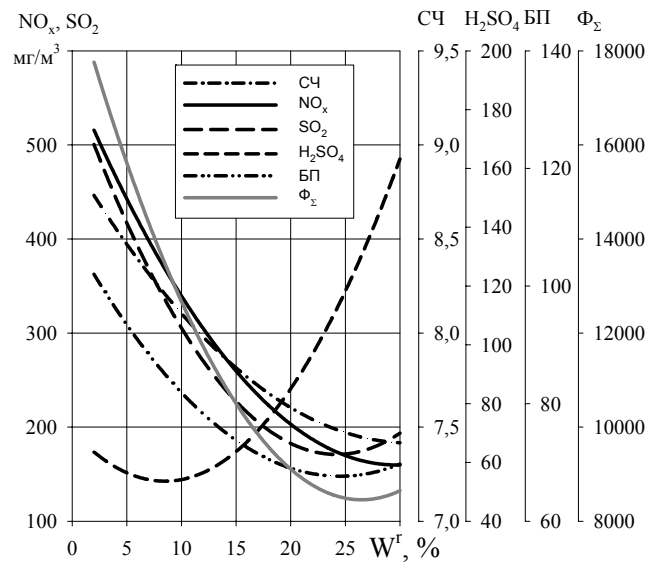
Учитывая данные о снижении  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$  в дымовых газах при сжигании ВТЭ [3, 9, 11], а также полученные значения снижения концентрации СЧ и БП, представляется возможность оценить влияние водосодержания ВТЭ на суммарную токсичность дымовых газов по полученным значениям концентраций  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , аэрозоля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сажистых частиц и бенз(а)пирена. По мере увеличения  $W^r$  в эмульсии при

одновременном снижении концентрации  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$  увеличивается содержание аэрозоля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Суммарный показатель токсичности определялся по формуле  $\Phi_\Sigma = C_i/\text{ПДК}_i$ , где  $C_i$  и  $\text{ПДК}_i$  – экспериментально полученные и предельно допустимые концентрации компонента,  $\text{мг/м}^3$ . Результаты исследований концентраций  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , аэрозоля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сажистых частиц и бенз(а)пирена в потоке дымовых газов при увеличении



содержания воды в эмульсии до 30% представлены на рис. 9. Здесь же представлены значения суммарной токсичности  $\Phi_{\Sigma}$ . Как

показывают проведенные расчетные исследования, при водосодержании ВТЭ около 25 % наблюдается минимальная токсичность



**Рис. 9. Зависимости концентрации  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , аэрозоля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сажи (СЧ) и бензапирена (БП), суммарной токсичности  $\Phi_{\Sigma}$  от водосодержания ВТЭ**

### 5. Выводы

1. При сжигании водотопливных эмульсий с водосодержанием от 15 до 30 % наблюдается растворение оксидов азота в конденсате на низкотемпературных поверхностях нагрева ( $\text{NO}_2/\text{NO} = 0,33$ ). Поэтому рекомендуется учитывать не только контактный механизм образования паров серной кислоты и их конденсацию, но и нитрозный механизм дополнительного образования серной кислоты, что повлияет на интенсивность массопотока  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
2. С увеличением водосодержания ВТЭ до 30 % наблюдается снижение общего массопотока паров серной кислоты на НТП.
3. Интенсивность загрязнения низкотемпературных поверхностей нагрева при сжигании ВТЭ снижается соответственно влажности отложений.
4. С увеличением водосодержания эмульсии до 10 % наблюдается существенное снижение концентрации сажистых частиц, а затем их концентрация стабилизируется на уровне 100...120  $\text{мг/м}^3$ .
5. Осаждение сажистых частиц на влажной низкотемпературной поверхности с температурой ниже ТТР приводит к снижению эмиссии сажи в атмосферу, что приводит к снижению концентрации бенз(а)пирена в дымовых газах.
6. Вследствие снижения концентрации сажи и бенз(а)пирена, оксидов азота и  $\text{SO}_2$  суммарная токсичность дымовых газов снижается. При водосодержании ВТЭ около 25 % наблюдается минимальное значение суммарной токсичности.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Внуков А.К. Теплехимические процессы в газовом тракте паровых котлов. – М.: Энергоиздат, 1981. – 296 с.
2. Магадеев В.Ш. Коррозия газового тракта котельных установок. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 272 с.
3. Изюмов М.А., Росляков П.В., Шабанов И.И. Промышленное исследование образования окислов азота и серы при сжигании мазута в топке с пересекающимися струями. – Тр. МЭИ, 1981. – С. 54-59.
4. Бахирев В.И., Шельгин Б.Л., Салов Ю.В. Анализ образования  $\text{SO}_3$  при горении серосодержащих топлив и отходов // Промышленная энергетика. – 1988. – №5. – С. 45-48.
5. Хесен Мансур Баб. Вплив водяної пари на емісію оксидів азоту газотурбінною камерою згоряння: Автореф. дис ... канд. техн. наук. – Киев, 1999.
6. Акимов А.В. Влияние конденсации паров на низкотемпературных поверхностях нагрева котлов на их экологические показатели // Наук. праці: Науково-методичний журнал. Техногенна безпека. – Миколаїв: вид-во МДТУ ім. П. Могили, 2007. – Т. 61. – Вип. 48. – С. 39-45.

7. Амелин А.Г. Производство серной кислоты. – М.: Химия, 1967. – 472 с.
8. Левина Т.А. Автоматическое определение температуры образования коррозионно-активного конденсата в дымовых газах паровых котлов // Теплоэнергетика. – 1981. – №4. – С. 47-51.
9. Лозицкий Н.Г., Котлер В.Р. Использование горелок с ротационной форсункой для сжигания мазута с присадкой воды // Промышленная энергетика. – 2002. – №3. – С. 37-40.
10. Шевелев К.В., Корягин В.А. Влияние влажности водотопливных эмульсий на эффективность их сжигания // Промышленная энергетика. – 1987. – №6. – С. 38-40.
11. Холл Р.Е. Уменьшение загрязняющих выбросов и повышение КПД промышленных котлов при сжигании водотопливных эмульсий. – Тр. американского общества инженеров-механиков: Энергетические машины и установки, 1976. – Т. 98: Серия А. – №4. – С. 1-12.
12. Гаврилов А.Ф., Аничков С.Н., Бабий В.Ф. Оценка содержания бенз(а)пирена в уходящих газах котлов, сжигающих мазут // Теплоэнергетика. – 1985. – №7. – С. 43-45.
13. Патент України № u 2006 10934. Датчик точки росы, масопереносу // Горячкін В.Ю., Горячкін А.В., Акімов О.В.
14. Петросян Р.А., Сергеева Н.Д. Исследование низкотемпературной коррозии при сжигании сернистого мазута // Теплоэнергетика. – 1965. – №2. – С. 19-22.