

<https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-3-236-252>

УДК 532.5+621.181.7

Комбинированное сжигание потоков различных промышленных отходов в топках котлов

Часть 1

Ю. П. Ярмольчик¹⁾, Р. Шрёгер²⁾, Х. Хаберфельнер²⁾, М. Пихлер²⁾,
Д. Костич²⁾, Г. В. Мороз³⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

²⁾Компания DUMAG GmbH (Гумпольдскирхен, Австрийская Республика),

³⁾РУП «Белнипиэнергопром» (Минск, Республика Беларусь)

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

Реферат. Прямое факельное сжигание потоков промышленных отходов непосредственно в камерах сгорания теплогенерирующих установок позволяет значительно снизить потери тепловой энергии, а также капитальные затраты на обустройство тепловых агрегатов без применения предварительных топок. Однако, учитывая все более жесткие экологические нормы при сжигании различных видов топлива, представляется актуальным определить оптимальные условия горения в зависимости от состава продуктов утилизации. В статье отмечено, что решение задачи организации качественного сжигания потоков промышленных отходов может быть только комплексным. С одной стороны, необходимо получить экологически чистые продукты сгорания, а с другой – процесс утилизации отходов должен быть энергетически эффективным. Рассмотрены этапы реализации проектов энергетически полезной утилизации промышленных отходов при соблюдении установленных экологических норм выбросов загрязняющих веществ. Проведен анализ исходных горючих химических веществ, входящих в состав твердых, жидких и газообразных отходов промышленных технологий. Выделены основные классы топлив, определяющих реакции горения. Рассмотрены глобальные химические реакции и механизмы окисления. Определены горючие свойства, химический состав и степень воздействия продуктов сгорания промышленных отходов на экологию в зависимости от содержания различных исходных веществ. Наиболее сложным аспектом при пламенной утилизации потоков промышленных отходов является наличие вредных веществ различных классов опасности. Изучены условия для достижения полного сгорания топлива, стехиометрия и условия равновесия для различного соотношения воздух/топливо (в зависимости от состава топлива) при неполном сгорании. Приведены анализ продуктов неполного сгорания и классы опасности соответствующих загрязняющих веществ. Определено максимальное значение коэффициента ϕ , за пределами которого в однородной смеси должен образоваться твердый углерод.

Ключевые слова: глобальные химические реакции окисления, продукты неполного сгорания, исходные горючие вещества, стехиометрия, условия равновесия

Для цитирования: 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>

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

Address for correspondence

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

Combined Combustion of Various Industrial Waste Flows in Boiler Furnaces

Part 1

Yu. P. Yarmolchick¹⁾, R. Schröger²⁾, H. Haberfelner²⁾, M. Pichler²⁾,
D. Kostić²⁾, G. V. Moroz³⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus),

²⁾DUMAG GmbH (Gumpoldskirchen, Republic of Austria),

³⁾RUE “Belniplerienergoprom” (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Direct flaring of industrial waste flows specifically in the combustion chambers of heat generating plants makes it possible to significantly reduce the loss of thermal energy, as well as the capital costs of equipping thermal units without using of preliminary furnaces. However, given the increasingly strict environmental standards for the burning of various fuels, it seems important to determine the optimal combustion conditions depending on the composition of the waste products. The article shows that only a complex solution can be a successful solution to the problem of organizing high-quality combustion of industrial waste flows. On the one hand, it is necessary to obtain extremely environmentally friendly combustion products, and, on the other hand, the waste disposal process should be energy efficient. The article discusses the stages of the implementation of the projects of energy-efficient utilization of industrial waste in compliance with the established environmental standards for emissions of pollutants. The analysis of initial combustible chemical substances that are part of solid, liquid and gaseous wastes of industrial technologies is given. The main classes of fuels that determine combustion reactions are identified. Global chemical reactions and oxidation mechanisms are considered. The combustible properties, chemical composition, and degree of impact of the products of combustion of industrial waste on the environment are determined, depending on the content of various starting substances. The most difficult aspect of the flaming disposal of industrial waste flows is the presence of harmful substances of various hazard classes. The conditions for achieving complete fuel combustion, stoichiometry, and equilibrium conditions for different air/fuel ratios (depending on fuel composition) with incomplete combustion are determined. The analysis of products of incomplete combustion is given as well as of and hazard classes of the corresponding pollutants. The maximum value of the coefficient φ was determined beyond which solid carbon should be formed in a homogeneous mixture.

Keywords: global chemical oxidation reactions, products of incomplete combustion, initial combustion substances, stoichiometry, equilibrium conditions

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 1. *Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc.* 63 (3), 236–252 <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-3-236-252> (in Russian)

Введение

Многие отрасли промышленности, прежде всего перерабатывающей и химической, используют технологии, в результате которых неизбежно образуются химически и физически сложные смеси жидких и газообразных горючих веществ (часто содержащих мелкодисперсные твердые частицы), полезная утилизация которых становится все более актуальной. Если для мусороперерабатывающей промышленности имеется большое количество широко апробированных и уже общепринятых методологий, технологий

и специально разработанного оборудования, успешно применяемых во многих странах [1], то для утилизации промышленных отходов в силу их разнообразия, широкого спектра смесей, в том числе с изменяющейся массовой долей компонентов, как правило, требуется индивидуальное решение [2, 3]. Это решение может приниматься как в результате анализа современных методов и оборудования, применяемых на передовых предприятиях, так и на основе специфики условий, потребностей и возможностей конкретного предприятия и личного мнения специалистов, основанного на продолжительном опыте эксплуатации используемого на данном предприятии теплогенерирующего оборудования.

Современные условия развития индустрии в открытом мире конкуренции, в том числе и технической, требуют оптимальной модернизации существующего оборудования и технологий. Помимо технико-экономических характеристик необходимо учитывать и новые, значительно более жесткие экологические требования [4]. Оптимальное решение требует рассмотрения всех возможных вариантов с учетом ряда аспектов в комплексе. Прежде всего, это получение качественного конечного продукта – рабочей среды, характеристики которой должны быть достаточно жестко лимитированы. Важны также и другие аспекты: экономические – капитальные (в основном стоимость вновь устанавливаемого оборудования) и эксплуатационные (сервисное обслуживание, текущие и капитальные ремонты, количество и качество обслуживающего персонала, энергоемкость) затраты; экологические – минимальные выбросы загрязняющих веществ [5], безопасность работы как системы в комплексе, так и отдельных элементов тандема «горелка – топка».

Учитывая вышесказанное, последовательность реализации проекта установки или модернизации теплоэнергетической системы, утилизирующей потоки промышленных отходов, должна включать следующие этапы:

- определение потоков: расходы, химический и физический состав, свойства и параметры;
- расчет максимального и минимального количества теплоты, которая будет получена при сжигании одновременно всех потоков;
- выбор рабочей среды (исходя из требований производства) и соответствующего теплогенерирующего агрегата (в том числе с учетом параметров качественной утилизации отходов);
- определение максимальной мощности выбранного теплогенерирующего агрегата;
- выбор топлива «подсветки» (прежде всего, исходя из возможностей предприятия);
- определение максимального расхода топлива «подсветки» для поддержания максимальной мощности теплогенерирующего агрегата при минимальных технологических потоках промышленных отходов;
- выбор конструкции горелки, расчет топливопроводов, системы распыления, воздухопроводов и смесительного устройства;
- моделирование системы в комплексе для определения оптимальных условий качественного сжигания потоков отходов (в том числе состава продуктов сгорания и количества загрязняющих веществ);

- оптимизацию конструкции и параметров системы сжигания;
- расчет и выбор элементов регулирования, автоматизации и безопасности работы системы.

Таким образом, оптимальное комплексное решение задачи энергоэффективной и экологичной утилизации промышленных отходов следует начинать с анализа сжигаемых веществ.

Описание и анализ компонентов промышленных отходов

Промышленные отходы, которые можно сжигать, по фазовому состоянию классифицируют на:

твердые. В большинстве промышленно развитых стран сегодня значительная часть муниципальных отходов (в том числе промышленных) сжигается, а не просто захоранивается [6]. Современные установки для сжигания имеют системы рекуперации теплоты, поэтому получаемую тепловую энергию можно использовать, например, для выработки электроэнергии. Твердая фаза горючих компонентов промышленных отходов может состоять из частиц древесины, древесного угля, торфа, каменного и бурого углей, пропеллентов (например, частиц твердого ракетного топлива). Особенность твердых горючих отходов заключается в том, что они включают в себя различные органические соединения и некоторую часть негорючего (зольного) остатка;

жидкие. В результате применения многих промышленных технологий в качестве побочного продукта генерируются жидкие отходы, для которых утилизация путем сжигания является эффективной, экономичной и экологически безопасной. К таким отработанным жидкостям относятся сточные воды, загрязненные горючими токсичными химикатами, растворителями или маслами, затраты на очистку которых крайне велики, а также тяжелые смолы и гудроны [7]. В жидких отходах в качестве эмульсионной фазы могут присутствовать частицы дизельного топлива, бензина, керосина, биодизеля и спиртов. Жидкие отходы в зависимости от происхождения помимо углеводородных связей могут иметь следующие группы: гидроксильные –ОН, карбоксильные –СООН, карбонильные =С=О, нитрозильные –N=O и др.;

газообразные, представляющие собой пары от хранилищ жидких веществ, отработанные газы от технологических установок или газы, образующиеся как побочный продукт производственных процессов. Сжигание газообразных потоков отличается от всех других процессов сжигания, поскольку скорость их утилизации почти всегда определяется скоростью образования отходов, так как для газообразных сред сбор и хранение значительно сложнее и дороже, чем для твердых и жидких веществ. Кроме того, характеристики и параметры потоков газовых отходов сильно варьируются во времени и сложно перемешиваются, особенно в присутствии конденсированной фазы. Таким образом, система сжигания горючих газов должна адаптироваться к возможным значительным изменениям не только расхода, но и теплосодержания и, как следствие, к требуемому количеству кислорода.

Топлива с точки зрения химических реакций горения (окисления) можно классифицировать по их молекулярной структуре по следующим семействам [8–11] (наименования в скобках указаны в соответствии с номенклатурой IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии) – Международной стандартизированной системой наименований химических соединений и описания науки химии в целом):

1. Алканы (Alkanes) – насыщенные углеводороды, содержащие только одинарные связи, включая метан. При нормальных физических условиях неразветвленные алканы с CH_4 до C_4H_{10} являются газами, с C_5H_{12} до $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ – жидкостями, а с $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ и далее – твердыми веществами.

2. Алкены (Alkenes) – ациклические непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} . При нормальных физических условиях алкены с C_2H_4 до C_4H_8 – газы, с пентена C_5H_{10} до гептадецена $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ включительно – жидкости, а начиная с октадецена $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ – твердые вещества. Алкены не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

3. Алкины (Alkynes) – ненасыщенные углеводороды, содержащие одну тройную связь между атомами углерода, образующие гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, включая ацетилен. При нормальных физических условиях алкины с C_2H_2 до C_3H_4 – газы, с бут-1-ин C_4H_6 до гекс-1-ин C_6H_{10} включительно – жидкости. Алкины плохо, но растворяются в воде, лучше растворяются в органических растворителях.

4. Алкадиены (Alkadienes) – ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи между атомами углерода, включая изопрен и аллен. Бесцветные легкокипящие жидкости.

5. Спирты (Alcohols) – органические вещества, содержащие гидроксильную группу –ОН, непосредственно связанную с насыщенным атомом углерода. Спирты имеют необычно высокую температуру кипения, несмотря на относительно небольшую молекулярную массу.

6. Многоатомные спирты (Polyhydric Alcohols) – органические вещества, содержащие несколько гидроксильных групп –ОН. Многоатомные спирты имеют все химические свойства одноатомных. Кроме того, многоатомные спирты образуют комплексы с ионами некоторых металлов. Применяются в химии полимеров и пищевой промышленности.

7. Альдегиды (Aldehydes) – органические соединения, содержащие группу –СНО, образованную в результате окисления спиртов. Типичные альдегиды включают метанол (формальдегид) и этаналь (ацетальдегид). При нормальных физических условиях формальдегид HCHO – газ, до C_{12} – жидкость, альдегиды с более длинным неразветвленным углеродным скелетом – твердые вещества.

8. Карбоновые кислоты (Carboxylic Acids) – органические кислоты, содержащие карбоксильную группу COOH . Простейшими примерами являются метановая (муравьиная) и этановая (уксусная) кислоты. Карбоновые кислоты проявляют типичные кислотные свойства – при реакции с металлами, их оксидами или гидроксидами дают соли соответствующих металлов. Присутствуют в жидких отходах пищевой промышленности.

9. Кетоны (Ketones) – органические соединения, содержащие карбонильную группу C=O , связанную с двумя углеводородными группами, полученными путем окисления вторичных спиртов. Самым простым таким соединением является ацетон. Кетоны – летучие жидкости или легкоплавкие твердые вещества; низшие представители хорошо растворимы в воде и смешиваются с органическими растворителями, некоторые – с водой в любых соотношениях. Несколько более летучи, чем карбоновые кислоты и спирты.

10. Эфиры (Esters) – органические вещества, имеющие формулу R-O-R' , где R и R' – алкильные, арильные или другие заместители. Простые эфиры являются летучими жидкостями. Широко используются в промышленности как растворители. Сложные эфиры – производные карбоновых и неорганических кислот, имеют формулу R-C-O-OR' . Применяются как растворители и пластификаторы.

11. Амины (Amines) – органические соединения, полученные из аммиака путем замены одного или нескольких атомов водорода органическими группами. Различают первичные, содержащие группу -NH_2 , вторичные (-NH-) и третичные (-N-). При сжигании увеличивают вероятность образования NO_x .

12. Нитрозосоединения (Nitroso Compounds) – органические соединения, содержащие одну или несколько нитрозогрупп -N=O , связанных с атомами углерода (C-нитрозосоединения), азота (N-нитрозосоединения), кислорода (O-нитрозосоединения), серы (нитрозотиолы), и неорганические соединения – с металлами (M-N=O) и неметаллами (например, с хлором Cl-N=O) [12].

13. Арены (Arenes) – ароматические циклические органические соединения, которые имеют в своем составе ароматическую систему, например бензольное кольцо. Несмотря на ненасыщенность, проще участвуют в реакциях замещения, чем присоединения.

14. Жиры (Fats) – продукты этерификации карбоновых кислот и глицерина (с образованием сложных эфиров) [13].

15. Аминокислоты (Amino Acids) – простые органические соединения, содержащие как карбоксильную группу (-COOH), так и аминогруппу (-NH_2).

16. Белки (Proteins) – азотистые органические соединения, которые состоят из больших молекул, состоящих из одной или нескольких длинных цепей аминокислот. Являются неотъемлемой частью всех живых организмов, особенно в качестве структурных компонентов их тканей, таких как мышцы, волосы, коллаген и т. д., а также ферменты и антитела [14].

17. Углеводы (Carbohydrates) – большая группа органических соединений, встречающихся в пищевых продуктах и живых тканях, включая сахара, крахмал и целлюлозу. Они содержат водород и кислород в том же соотношении, что и вода (2:1), и, как правило, могут быть расщеплены для выделения энергии в организме животного. Содержат одновременно карбонильную группу CO и несколько гидроксильных групп -OH .

Основные классы углеводов [15], представляющих интерес для сжигания, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Основные классы углеводородного топлива, определяющие реакции горения
The main classes of hydrocarbon fuel that determine the combustion reaction

Наименование в IUPAC	Принятое наименование	Формула	C–C-связи	Молекулярная структура
Alkanes	Парафины	C_nH_{2n+2}	Одинарные	Прямые или разветвленные открытые цепи
Alkenes	Олефины	C_nH_{2n}	Одна двойная, остальные одинарные	
Alkines	Ацетилены	C_nH_{2n-2}	Одна тройная, остальные одинарные	
Cycloalkanes	Циклопарафины	C_nH_{2n} или $(CH_2)_n$	Одинарные	Замкнутые кольца
Arenes	Бензолы	C_nH_{2n-6}	Гибридные	

При сжигании промышленных отходов необходимо учитывать диспергированные в поток стандартные топлива и специфические для конкретной технологии дополнительные соединения. Стандартные топлива также часто используются в качестве так называемой «подсветки» – специальной варьируемой добавки в исходный поток отходов для поддержания стабильного пламени и/или требуемой мгновенной тепловой мощности теплогенератора. Самые распространенные топлива «подсветки»:

1) горючие газы [16, 17]:

- природные газы (могут быть извлечены или получены как продукт технологического процесса, например при нефтеперегонке) [18];
- синтезированные газы (производятся из других естественных видов топлива – жидкого или твердого);
- побочные продукты (результат специфической переработки углей или произведенные в реакторах-утилизаторах, в том числе при переработке отходов, а также могут быть побочными продуктами химических производств);

2) жидкие стандартные топлива на нефтяной основе (мазут, дизельное и печное топлива), которые в настоящее время генерируются различными методами [17]. Сегодня также широко используются альтернативные композиции, такие как сжиженный природный газ (СПГ), сжиженный нефтяной газ (СНГ), жидкофазный диметилловый эфир, метанол и этанол [16]. Также все более распространенным становится возобновляемое жидкое топливо (биодизель, биоэтанол) [17]. Основные процессы организации горения жидких видов топлива описаны в [19].

Как правило, дополнительные вещества, помимо обычных соединений С, Н и О, включают [20]:

- *азот*, содержащийся в топливе, не имеет существенного экономического значения, поскольку учитывается в расчетах стоимости топлива, но может иметь большое влияние на загрязнение воздуха оксидами азота NO_x (через механизм «топливный азот»);
- *сера*, присутствующую в отходах как элемент, а также содержащуюся в органических соединениях или неорганических сульфидах. Сера имеет крайне важное значение, поскольку при сжигании отходов приводит к образованию кислых газов SO_2 и SO_3 , что влияет на загрязнение воздуха и коррозию;

– *галогены* в виде органических соединений фтора и хлора, которые в продуктах горения образуют HF и HCl, также важны из-за загрязнения воздуха и коррозионной активности. Присутствие соединений брома и йода имеет такой же эффект, но их химия горения и частота появления заметно отличаются от случаев F и Cl. Необходимо отметить, что высокотемпературная коррозия, вызванная хлоридом в зольном слое на трубах, снижается по мере увеличения содержания серы в отходах. Галогены – важные составляющие отходов. Некоторые из органических соединений галогенов являются токсичными, канцерогенными или иным образом опасными вследствие их воздействия на здоровье. Кроме того, кислые газы, образующиеся во время сгорания, – это сильные кислоты, которые могут воздействовать на металлы (например, в котлах) и быть очень коррозионными в их водных растворах в скрубберах. Хлор и соляная кислота – как правило, наиболее важные составляющие этого семейства, хотя фтор, бром, йод и их кислоты могут быть более проблематичными при проектировании и работе системы, контроле выбросов загрязняющих веществ. Хлор появляется в потоках отходов как в неорганических солях (например, хлорид натрия), так и в органических соединениях. При сжигании многих промышленных отходов и, что важно, в ТБО в камеру сгорания может быть загружено значительное количество органического вещества, содержащего хлор. В среде сгорания (обычно содержащей водород в значительном избытке относительно хлора) органический хлор почти весь количественно превращается в хлористый водород (соляную кислоту) [7];

– *фосфор*, который важен, прежде всего, вследствие его влияния на температуру плавления зольных остатков и отложений шлама. В результате присутствия в отходах фосфорорганических пестицидов образуется пятиокись фосфора, которая значительно снижает температуру плавления шлама. Некоторые неорганические фосфаты также снижают температуру плавления зольных остатков. Например, нерастворимый фосфат железа (III) часто образуется в качестве продукта реакции удаления растворимых фосфатов в процессах очистки сточных вод. Поскольку известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ добавляется в небольшом количественном избытке, стехиометрически сбалансированном с фосфатом трехвалентного железа, образуется трифосфат кальция, вследствие чего температура плавления зольных остатков может быть снижена до $800\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже и могут возникнуть проблемы в системах сжигания шлама и зольных остатков;

– *калий и натрий*, указывающие на присутствие легкоплавких соединений (например, NaCl и Na_2SO_4), которые влияют на температуру плавления шлама. Хлоридно-сульфатная эвтектика натрия особенно проблематична при сжигании нефтеперерабатывающего и нефтехимического шлама;

– *токсичные органические соединения*, несомненно, важны, поскольку влияют на безопасность обслуживающего персонала, на эффективность горения и контроля продуктов сгорания. Выбросы в дымовую трубу многих специфических органических соединений, которые оказывают очевидное воздействие на здоровье даже при низких концентрациях (например, бензольного и винилхлоридного мономера), существенно ограничены во многих странах нормативами по загрязнению воздуха;

– *тяжелые металлы* и другие токсичные неорганические элементы (особенно Cd, Hg, Pb, Zn, Cr, Cu, Be, As, Se, Ni и Ag) важны, потому что горение их не разрушает: они будут присутствовать в шламе и летучем зольном остатке.

Таким образом, зольные остатки являются предметом регулирования опасных отходов и, как следствие, причиной увеличения стоимости очистки и утилизации, а также административной ответственности предприятия. Зольные остатки – это токсичные элементы с соединениями, которые испаряются при температурах сгорания (особенно хлориды и некоторые оксиды Cd, Hg, Pb, Zn, As, Se и Ag). Они представляют интерес для исследований, поскольку часто могут выбрасываться из дымовой трубы в виде субмикронных частиц и становиться отложениями на других мелкодисперсных частицах. Данные указывают на значительное «обогащение» содержания этих летучих элементов в твердых частицах по сравнению с содержанием во влажных отходах.

Химические реакции в процессах горения промышленных отходов

Общие определения. Химическая реакция в целом – это обмен и/или перегруппировка атомов между сталкивающимися молекулами. В ходе химической реакции атомы сохраняются, они не создаются и не уничтожаются. Молекулы же, напротив, не сохраняются [8]. Реакция горения в общих чертах может быть описана как химическая реакция, в которой топливо объединяется с окислителем (обычно с кислородом воздуха) с образованием продуктов сгорания [16].

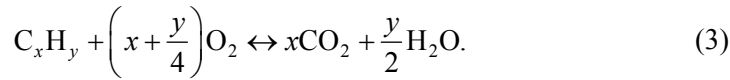
Реакции горения состоят из элементарных реакций, также называемых стадиями реакции. Они происходят на молекулярном уровне именно так, как описано в уравнении реакции. Рассмотрим простейшую реакцию горения – окисление водорода кислородом. В одной из молекулярных (элементарных) реакций гидроксидный радикал вместе с молекулой водорода образует воду и атом водорода [8]



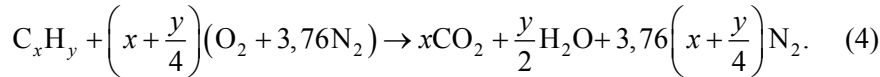
Сжигание простого топлива (например, водорода) состоит почти из 40 элементарных реакций таких, как описанная выше, с целью достижения удовлетворительного химического механизма. Для углеводородного топлива число элементарных реакций намного больше. Например, сжигание метана CH_4 состоит более чем из 300 элементарных реакций, а дизельного топлива ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) – из нескольких тысяч. Поэтому удобно найти глобальные реакции, которые используются для суммирования элементарных реакций и представляют результат механизма реакции [8]. Для сжигания водорода такой глобальной реакцией будет



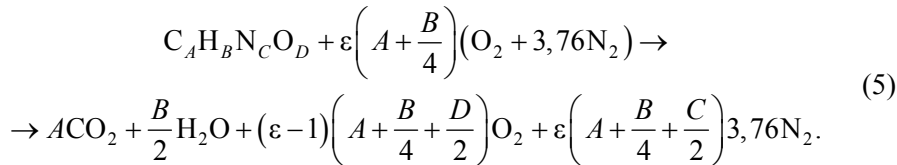
Горение углеводородов. Подавляющее большинство органических топлив состоит из молекул, содержащих только атомы углерода и водорода [15]. Результатом чистого и полного сгорания этих топлив с кислородом являются в основном двуокись углерода и водяной пар, и глобальную реакцию можно записать как [20]



Что касается большинства практических систем, описывающих горение, где воздух используется в качестве окислителя, кислород участвует в реакциях окисления, а азот, содержащийся в воздухе, остается нейтральным



Горение отходов. При сжигании отходов кроме углерода и водорода необходимо учесть несколько дополнительных компонентов топлива. Прежде всего, поскольку в основном в процессе горения нужно гарантировать полное сгорание топлива (без недожога), необходим некоторый избыток воздуха, который будет способствовать образованию продуктов сгорания с остаточным кислородом. В (4) этот избыток воздуха учитывается величиной y . Кроме того, следует также учитывать азот, содержащийся в воздухе, и атомы O– и N– в топливе, если они там присутствуют [21, 22]. Тогда общее (глобальное) уравнение реакции горения с воздухом в качестве окислителя, действительное для всех видов топлива, содержащих C, H, N и O, можно записать в виде [23]



Формула (5) не учитывает выбросы NO или NO₂ и серы, которая содержится в основном в жидком топливе, они будут рассмотрены далее.

Если в топливе присутствуют некоторые галогеновые соединения, такие как бром (Br₂), фтор (F₂) или хлор (Cl₂), они не принимают непосредственного участия в процессе горения, но реагируют с водородом, который привносится из топлива или воздуха, поступающего на горение.

Полное сгорание. Стехиометрические условия выдерживаются, если имеется достаточный запас кислорода для сжигания всего топлива. Это означает, что масса кислорода должна быть достаточной для того, чтобы все C- и H-компоненты топлива окислились до CO₂ и H₂O [24]. Эта минимально необходимая масса кислорода обозначается O_{min} и может быть рассчитана следующим образом:

$$O_{\min,C} = \frac{mO}{mC} \Big|_{st} = \frac{M_{O_2}}{M_C} = 2,664; \\ O_{\min,H} = \frac{mO}{mH} \Big|_{st} = \frac{M_{O_2}}{2M_{H_2}} = 7,937, \quad (6)$$

где mO , mC , mH описывают массовые доли кислорода, углерода, водорода; M_{O_2} , M_C , M_{H_2} – молярная (молекулярная) масса кислорода, углерода, водорода.

Если в топливе содержится кислород, его следует вычесть, при этом необходимый кислород для окисления С- и Н-компонентов суммируется

$$O_{\min} = O_{\min,C}Z_{B,C} + O_{\min,H}Z_{B,H} - Z_{B,O} = 2,664Z_{B,C} + 7,937Z_{B,H} - Z_{B,O}. \quad (7)$$

Если в качестве окислителя используется воздух (в котором массовая доля кислорода составляет 0,232), то минимально необходимое его количество l_{\min} (стехиометрические условия горения топливо/воздух) определим как

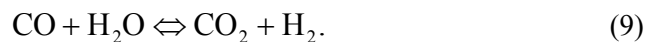
$$l_{\min} = \frac{O_{\min}}{0,232}. \quad (8)$$

Для достижения полного сгорания топлива должны быть выполнены все без исключения условия:

- достаточное количество кислорода – присутствие избытка воздуха (коэффициент избытка воздуха $\alpha \geq 1$);
- достаточно длительное время пребывания топлива в высокотемпературной области горения;
- достаточно высокая температура: более высокая температура \rightarrow более быстрая скорость реакции;
- достаточная турбулентность (смешивание частиц топлива и молекул кислорода): более высокая турбулентность \rightarrow больше столкновений молекул \rightarrow более быстрая скорость реакции.

Если не выполняется хотя бы одно из перечисленных условий, сгорание будет неполным. На практике количество воздуха, используемого для горения, превышает стехиометрическое ($\alpha = 1$ означает, что количество воздуха, поступившего на горение, равно l_{\min}).

Продукты неполного сгорания. Неполное сгорание происходит, когда углеводородное топливо не полностью окислилось во время процесса горения до CO_2 и H_2O . В этом случае углеводородное топливо может образовывать частично окисленные соединения, такие как CO , альдегиды, кетоны или другие промежуточные, как правило, нежелательные продукты окисления углеводородов. Кроме того, при сжигании твердого и жидкого топлив продукты неполного сгорания могут содержать несгоревший углерод (т. е. твердые частицы) [25]. Основными же продуктами неполного сгорания являются H_2 и CO . Уравнение равновесия для распределения этих продуктов называется реакцией сдвига воды и газа [26]



На рис. 1 представлен состав компонентов дымовых газов и аддитивная (общая для всех компонентов) температура реакции горения T_{ad} при сжигании пропана C_3H_8 с воздухом (здесь вводится параметр ϕ , который является обратной величиной коэффициента избытка воздуха α) при стандартных внешних условиях (давление окружающей среды $p = 1$ атм; температура воздуха, поступающего на горение, $T_{\text{возд}} = 298$ К).

Поскольку в практических случаях чаще приходится учитывать состав компонентов в объемных процентах, а соотношение воздух/топливо рас-

считывать исходя из значений коэффициента избытка воздуха, то распределение видов компонентов дымовых газов, как правило, указывается в соответствующих диаграммах [27].

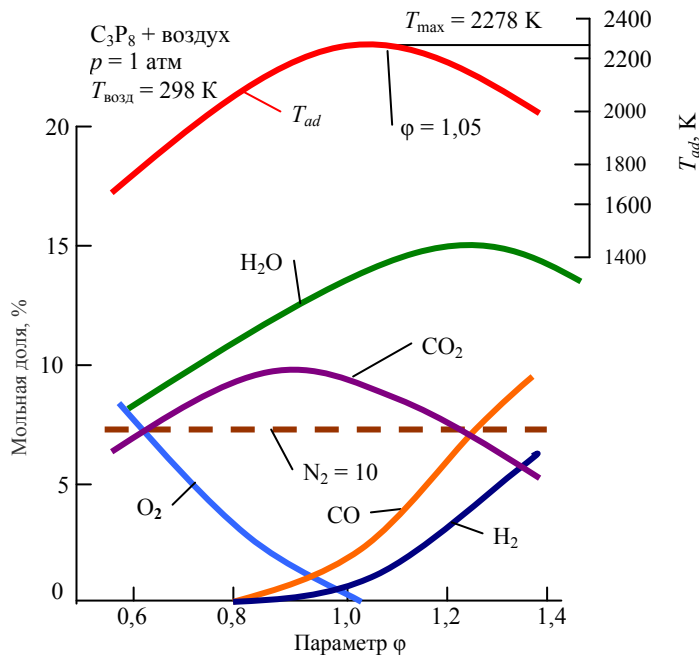


Рис. 1. Распределение компонентов дымовых газов при сжигании пропана с воздухом
 Fig. 1. Flue gas components distribution when propane is being combusted with air

На рис. 2 приводится распределение компонентов дымовых газов при сжигании природного газа с воздухом в зависимости от коэффициента избытка воздуха α .

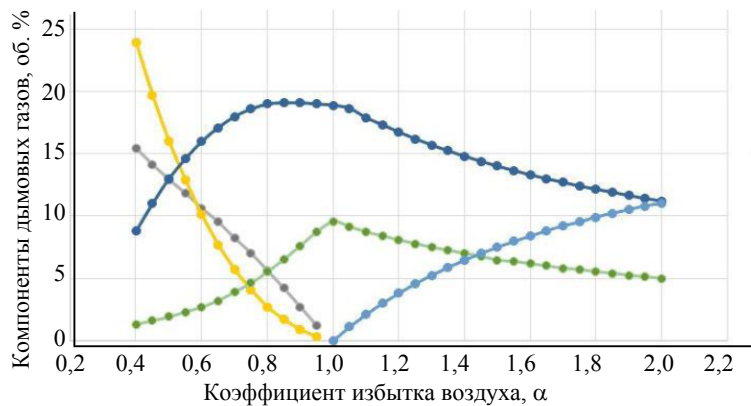


Рис. 2. Распределение компонентов дымовых газов при сжигании природного газа с воздухом с образованием: —●— CO; —●— H₂; —●— CO₂; —●— H₂O; —●— O₂ (сухие дымовые газы)

Fig. 2. Distribution of flue gas components when natural gas is being combusted with air to form:
 —●— CO; —●— H₂; —●— CO₂;
 —●— H₂O; —●— O₂ (dry flue gases)

В дополнение к основным видам компонентов дымовых газов при неполном сгорании углеродсодержащего топлива или горючих отходов образуется спектр различных химических веществ [7].

Первый класс загрязняющих веществ – самый простой. Молекулярный углерод может внести важный вклад в степень прозрачности выбросов. Это связано как с показателем преломления и цветом частиц, так и с типично небольшим их размером. Мелкие частицы обладают большей светорассеивающей способностью для данной массовой нагрузки, чем крупные. Углеродистая сажа может быть аморфной по своему характеру, но чаще графитовой. Это усложняет схему организации качественного горения, поскольку графитовый углерод окисляется труднее, чем аморфный материал.

Второй класс включает углерод-водородные соединения, химическая природа которых варьируется от метана, этана, ацетилен и других простых алифатических соединений с прямой и разветвленной цепями до сложных насыщенных и ненасыщенных кольцевых соединений. Влияние этих загрязняющих веществ на здоровье человека сильно различается. Например, подкласс сложных ароматических соединений (полициклическое органическое вещество) включает такие соединения, как канцерогенный бензапирен (benz- α -pyrene $C_{20}H_{12}$) – вещество 1-го класса опасности.

Третий класс включает углерод-водород-кислородные соединения. Они также варьируются от простых соединений, таких как окись углерода и формальдегид, до сложных органических кислот, сложных эфиров, спиртов, простых эфиров, альдегидов, кетонов и т. д. Эти соединения часто связаны с «пахучими» выбросами и показывают очень низкие пределы минимальной концентрации обнаружения. В частности, альдегиды, которые образуются в виде PIC (Products of Incomplete Combustion – продукты неполного сгорания), часто вносят основной вклад в типичный запах гари.

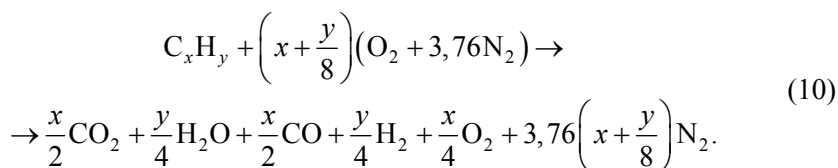
Четвертый класс загрязняющих веществ – это углерод-водород-азотные соединения. К ним относятся PIC, образующиеся при сжигании аминов, N-кольцевых соединений, многих белков и других химических веществ. Некоторые из них также содержат связанный в молекуле кислород. Эти соединения особенно важны в связи с их участием в образовании «топливного NO_x », а также с их влиянием на запах.

Пятый класс – соединения типа углерод – водород – кислород – галоген. К ним относятся хлорированные растворители, фторированные и хлорированные полимеры и многие другие экологически значимые химические соединения. Важно отметить, что в этот класс входят несколько конгенов (вещества, которые генерированы или синтезированы путем одинаковых синтетических химических реакций) и изомеров соединений PCDD (Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin – полихлорированный дибензо-*p*-диоксин), PCDF (Polychlorinated Dibenzofuran – полихлорированный дибензофуран) и PCB (Polychlorinated Biphenyls – полихлорированные бифенилы) [28]. Хлорированные растворители и полимеры способствуют образованию галогеновых кислот (HF, HCl, HBr и HI), которые согласно законодательству многих стран часто приводят к необходимости контроля «кислотных газов». Полихлорированные диоксины, фураны и бифенилы

находятся под интенсивным контролем со стороны государственных инспекций и широкой общественности во всем мире. Канцерогенность и другие значительные последствия для здоровья часто связаны именно с этими веществами.

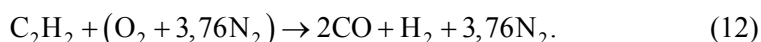
Не полностью сгоревшие загрязняющие вещества, или РС-загрязнители, связаны практически с каждым критерием качества воздуха: одни из них представляют собой твердые частицы или аэрозоли и способствуют загрязнению атмосферы и выпадению твердых веществ [27], другие являются фотохимически реактивными и таким образом участвуют в реакциях, приводящих к смогу. Третьи признаны вредными для растений (например, этилен) и дыхания животных (монооксид углерода), известны как вызывающие рак у людей (бензапирен) или способствующие неблагоприятным последствиям для здоровья животных, подобно пестицидам (галогенированные бифенилы) [7]. Многие из механизмов недожога, приводящих к образованию горючих загрязняющих веществ, срабатывают при пусконаладочных работах и розжиге в холодных камерах сгорания. Очевидно, что в холодной камере сгорания ее стенки поглощают гораздо большую долю лучистой энергии, чем когда они достигают рабочей температуры. Это охлаждает пламя и способствует образованию СО и углеводородов. Кроме того, поскольку при пуске камера сгорания заполнена холодным окружающим воздухом, в начальные минуты розжига процесс горения проходит при очень большом избытке последнего. А его избыток и низкие температуры образующихся газов приводят к выделению большего количества СО. Помимо этого, на ранних стадиях розжига скорость горения поддерживается на низком уровне с тем, чтобы предотвратить тепловой удар (термические напряжения) огнеупора. В результате – скорость газа мала, а перемешивание плохое, что также способствует увеличению выбросов СО.

Условия равновесия для различного отношения воздух/топливо (в зависимости от состава топлива) при неполном сгорании рассчитываются исходя из формулы [17]:



Образование твердого углерода. В [16] предложена теория образования твердого углерода при достехиометрическом горении. Если $\phi < 1$ ($\alpha > 1$), существует достаточное количество кислорода для полной конверсии, при этом выброс углерода в виде сажи обычно наблюдается только для богатых смесей. Чтобы быть более точным с порогом ϕ_C для образования углерода, можно следовать простому правилу порядка окисления. То есть когда кислород добавляется в углеводородную систему, окисление углерода и водорода осуществляется в определенной последовательности, в которой кислород сначала используется для превращения углерода в СО. Только после того, как весь углерод превращен в СО, происходит окисление водорода

с образованием H_2O . И лишь затем следует окисление CO до CO_2 . Исходя из этого правила можно ожидать, что углерод образуется, когда смесь достаточно богата топливом, так что полное превращение углерода в CO невозможно. Это показывают стехиометрическая и пороговая реакции окисления ацетилена C_2H_2 соответственно:



Таким образом, для образования углерода порог φ составляет 2,5. Поскольку эта оценка основана строго на стехиометрии, без учета структуры топлива и подробных механизмов реакции, φ_C является максимальным значением φ , за пределами которого в однородной смеси должен образоваться твердый углерод.

ВЫВОДЫ

1. Предложена последовательность реализации проекта установки и/или модернизации теплоэнергетической системы, утилизирующей потоки промышленных отходов.
2. Проведенный анализ потоков промышленных отходов позволил определить наиболее значимые для горения компоненты, состав дымовых газов и их влияние на загрязнение окружающей среды.
3. Определены условия стехиометрии и равновесия для различного отношения воздух/топливо (в зависимости от состава топлива) при неполном сгорании и предельное значение коэффициента φ для образования твердого углерода в продуктах сгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргамышева, Е. С. Новые технологии переработки отходов производства в современном мире / Е. С. Каргамышева, Д. С. Иванченко // Молодой ученый. 2017. № 51. С. 115–118. Режим доступа: <https://moluch.ru/archive/185/47381/>. Дата доступа: 03.09.2019.
2. Бернадинер, М. Н. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов / М. Н. Бернадинер, А. П. Шурыгин. М.: Химия, 2000. 272 с.
3. Доброго, К. В. Численное моделирование слоевого горения двухфазной системы «горючая жидкость – твердое топливо» / К. В. Доброго, И. А. Козначеев // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2019. Т. 62, № 3. С. 247–263. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-3-247-263>.
4. Охрана окружающей среды и природопользование. Требования экологической безопасности: ЭкоНиП 17.01.06-001–2017. Минск: Минприроды, 2017. 139 с.
5. 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>.
6. Faulstich, M. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung / M. Faulstich, B. Bilitewski, A. I. Urban. Kassel: Kassel University Press, 2006. 350 p.
7. Niessen, W. R. Combustion and Incineration Processes. Applications in Environmental Engineering / W. R. Niessen. 4th ed. Boca Raton: Taylor and Francis Group, LLC, 2010. 798 p. <https://doi.org/10.1201/EBK1439805039>.
8. Warnatz, J. Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation / J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 299 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-45363-5>.

9. Кан, Р. Введение в химическую номенклатуру / Р. Кан, О. Дермер // пер. с англ. Н. Н. Щербиновской, под ред. В. М. Потапова, Р. А. Лидина. М.: Химия, 1983. С. 139–140.
10. Acetaldehyde / M. Eckert [et al.] // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2006.
11. Шабаров, Ю. С. Органическая химия / Ю. С. Шабаров. М.: Лань, 2011. 848 с.
12. Лисицын, В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов / В. Н. Лисицын. М.: Химия, 1987. 368 с.
13. Беззубов, Л. П. Химия жиров / Л. П. Беззубов. 3-е изд. М.: Пищевая промышленность, 1975. 280 с.
14. Whitford, D. Proteins: Structure and Function / D. Whitford. Wiley, 2005. P. 542.
15. Joos, F. Technische Verbrennung / F. Joos. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
16. Lackner, M. Handbook of Combustion / M. Lackner, F. Winter, A. K. Agarwal. 2010. Vol. 1: Fundamentals and Safety. Weinheim: Wiley-VCH. 499 p. <https://doi.org/10.1002/9783527628148>.
17. Lackner, M. Handbook of Combustion / M. Lackner, F. Winter, A. K. Agarwal. 2010. Vol. 3: Gaseous and Liquid Fuels. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 466 p. <https://doi.org/10.1002/9783527628148>.
18. 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>.
19. Law, C. K. Combustion Physics / C. K. Law. New York: Cambridge University Press, 2006.
20. Prieler, R. Numerical Modelling of Chemistry, Radiation and Transient Heating Characteristics in High Temperature Processes / R. Prieler. TU Graz, 2016.
21. Najmi, W. M. W. A. Comparison of Combustion Performance between Natural Gas and Medium Fuel Oil / W. M. W. A. Najmi, A. M. Arhosazani // International Conference on Energy and Environment. 2006.
22. High Temperature Air Combustion / H. Tsuji [et al.]. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003. 424 p.
23. Charles, J. The John Zink Hamworthy. Combustion Handbook, Fundamentals / J. Charles, E. Baukal. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2013. 452 p.
24. Peters, N. Technische Verbrennung / N. Peters. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
25. Lackner, M. Handbook of Combustion / M. Lackner, F. Winter, A. K. Agarwal. 2010. Vol. 2: Combustion Diagnostics and Pollutants. Weinheim: WILEY-VCH. 546 p.
26. Turns, S. R. An Introduction to Combustion. Concepts and Applications. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2000. 676 p.
27. Watt, L. J. The Production of Acetylene from Methane by Partial Oxidation / L. J. Watt // University of British Columbia, 1951.
28. Rvu, J. Y. Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin (PCDD) and Dibenzofuran (PCDF) Isomer Patterns from Municipal Waste Combustion: Formation Mechanism Fingerprints / J. Y. Rvu, K. C. Choi, J. A. Mulholland // Chemosphere. 2006. Vol. 65. Iss. 9. P. 1526–1536.

Поступила 12.09.2019 Подписана в печать 26.11.2019 Опубликована онлайн 29.05.2020

REFERENCES

1. Kartamysheva E. S., Ivanchenko D. S. (2017) New Technologies for Production Waste Processing in the Modern World. *Molodoi Uchenyi* [Young Scientist], (51), 115–118 (in Russian).
2. Bernadiner M. N., Shurygin A. P. (2000) *Fire Processing and Neutralization of Industrial Waste*. Moscow, Khimya Publ. 272 (in Russian).
3. Dobrego K. V., Koznacheev I. A. (2019) Numerical Simulation of Two-Phase System of “Combustible Liquid – Solid Fuel” Combustion in a Fixed Bed. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, 62 (3), 247–263. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-3-247-263> (in Russian).
4. Environmental Norms and Rules of EcoNiP 17.01.06-001–2017. *Environmental Protection and Nature Management. Environmental Safety Requirements*. Minsk, Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, 2017. 139 (in Russian).
5. 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).
6. Faulstich M., Bilitewski B., Urban A. I. (2006) *Fachtagung Thermische Abfallbehandlung*. Kassel, Kassel University Press. 350.
 7. Niessen W. R. (2010) *Combustion and Incineration Processes. Applications in Environmental Engineering*. 4th ed. Boca Raton, Taylor and Francis Group, LLC. 798 <https://doi.org/10.1201/EBK1439805039>.
 8. Warnatz J., Maas U., Dibble R. W. (2006) *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 299. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-45363-5>.
 9. Kahn R., Dermer O. (1979) *Introduction to Chemical Nomenclature*. Elsevier Ltd. 208. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-04129-1>.
 10. Eckert M., Fleischmann G., Jira R., Bolt H. M., Golka K. (2006) Acetaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_031.pub2.
 11. Shabarov Yu. S. (2011) *Organic Chemistry*. Moscow, Lan' Publ. 848 (in Russian).
 12. Lisitsyn V. N. (1987) *Chemistry and Technology of Intermediates*. Moscow, Khimya Publ., 368 (in Russian).
 13. Bezzubov L. P. (1975) *Chemistry of Fats*. 3rd ed. Moscow, Pishchevaya Promyshlennost' Publ. 280 (in Russian).
 14. Whitford D. (2005) *Proteins: Structure and Function*. Wiley. 542.
 15. Joos F. (2006) *Technische Verbrennung*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 907. <https://doi.org/10.1007/3-540-34334-2>.
 16. Lackner M., Winter F., Agarwal A. K. (2010) *Handbook of Combustion. Vol. 1: Fundamentals and Safety*. Weinheim, WILEY-VCH. 499. <https://doi.org/10.1002/9783527628148>.
 17. Lackner M., Winter F., Agarwal A. K. (2010) *Handbook of Combustion. Vol. 3: Gaseous and Liquid Fuels*. Weinheim, WILEY-VCH. 460. <https://doi.org/10.1002/9783527628148>.
 18. 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 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-6-565-582>.
 19. Law C. K. (2006) *Combustion Physics*. New York, Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511754517>.
 20. Prieler R. (2016) Numerical Modelling of Chemistry, Radiation and Transient Heating Characteristics in High Temperature Processes.
 21. Najmi W.M. W.A., Arhosazani A. M. (2006) Comparison of Combustion Performance between Natural Gas and Medium Fuel Oiln. *International Conference on Energy and Environment*. Available at: https://www.researchgate.net/publication/241124165_Comparison_Of_Combustion_Performance_Between_Natural_Gas_And_Medium_Fuel_Oil_At_Different_Firing_Settings_For_Industrial_Boilers.
 22. Tsuji H., Gupta A. K., Hasegawa T., Katsuki M., Kishimoto K., Morita M. (2003) *High Temperature Air Combustion*. Boca Raton, CRC Press LLC. 424. <https://doi.org/10.1201/9781420041033>.
 23. Charles J., Baukal E. (2013) *The John Zink Hamworthy. Combustion Handbook, Fundamentals*. Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC. 452. <https://doi.org/10.1201/b15101>.
 24. Peters N. (2010) *Technische Verbrennung*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag (in German).
 25. Lackner M., Winter F., Agarwal A. K. (2010) *Handbook of Combustion. Vol. 2: Combustion Diagnostics and Pollutants*. Weinheim, WILEY-VCH. 546.
 26. Turns S. R. (2000) *An Introduction to Combustion. Concepts and Applications*. 2nd ed. New York, McGraw-Hil. 676.
 27. Watt L. J. (1951) *The Production of Acetylene from Methane by Partial Oxidation*. University of British Columbia.
 28. Rvu J. Y., Choi K. C., Mulholland J. A. (2006) Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin (PCDD) and Dibenzofuran (PCDF) Isomer Patterns from Municipal Waste Combustion: Formation Mechanism Fingerprints. *Chemosphere*, 65 (9), 1526–1536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.002>.