

Stanisław SŁUPEK

Ewa BZOWSKA

Instytut Metalurgii

Akademia Górniczo-Hutnicza

EMISJA TLENKÓW AZOTU DO ATMOSFERY
W PROCESIE SPALANIA PALIW CIEKŁYCH

Streszczenie. Omówiono proces emisji tlenków azotu, powstających podczas spalania paliw ciekłych. Przeprowadzono przegląd i analizę wyników uzyskanych na świecie i w Polsce.

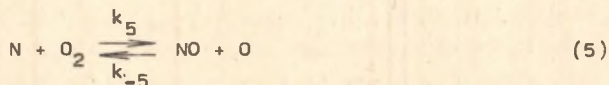
Tlenki azotu powstające w procesie spalania paliw są bardzo szkodliwym zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego. Odgrywają one zasadniczą rolę w reakcjach powstawania fotochemicznego smogu w atmosferze, ujemnie wpływają na zdrowie ludzi i zwierząt, powodując schorzenia dróg oddechowych i wzroku.

W procesie spalania wszystkich rodzajów paliw powstają przede wszystkim tlenki azotu, a tylko w minimalnym stopniu dwutlenki azotu [1]. W atmosferze tlenek azotu NO tworzy niestabilny trójtlenek azotu NO₃, który rozkłada się powtórnie na NO i O₂ albo też łączy się z cząsteczką MO, dając stabilny dwutlenek azotu NO₂.

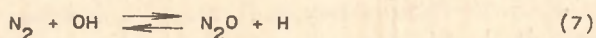
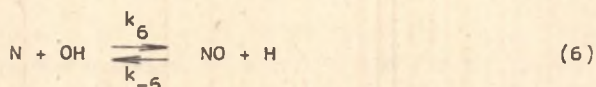


Dwutlenki azotu są silnie toksyczne i utleniające. Reagując z parą wodną, zawartą w powietrzu atmosferycznym, NO₂ tworzy kwas azotawy HNO₂ i kwas azotowy HNO₃. Powstający w procesie spalania paliw tlenek azotu NO jest trudny do usunięcia ze spalin drogą reakcji chemicznych. Dlatego też badania eksperymentalne idą w kierunku takiego prowadzenia procesu spalania, który zapobiegałby tworzeniu się tlenku azotu. Zasadniczym źródłem powstawania tlenków azotu NO_x w procesie spalania jest azot z powietrza atmosferycznego. Kinetyka reakcji utleniania azotu z powietrza atmosferycznego jest prawie całkowicie zbadana. Podstawowy mechanizm reakcji utleniania azotu z powietrza atmosferycznego opisany został przez Zeldowicza [2].

szereg innych prac eksperymentalnych potwierdziło ten mechanizm [3, 4], a także pozwoliło na wyznaczenie stałych szybkości tych reakcji



Także analityczne obliczenia potwierdzają, że reakcje (4) i (5) są dominującymi w procesie utleniania azotu z powietrza. W procesie spalania paliwa węglowodorowego z ilością powietrza, bliską teoretycznej lub przy bogatych mieszankach paliwowo-powietrznych stwierdzono istnienie reakcji azotu z rodnikiem OH [5].



Powstający odtlenek azotu utlenia się następnie do tlenku azotu



Ponieważ stałe szybkości reakcji (4)÷(6) są dokładnie określone, szybkość powstawania tlenku azotu NO obliczyć można wg następującego wzoru:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{2k_4 [\text{O}] [\text{N}_2] \left\{ 1 - \frac{[\text{NO}]^2}{K [\text{N}_2] [\text{O}_2]} \right\}}{1 + \left\{ k_{-4} \frac{[\text{NO}]}{k_5 [\text{O}_2]} + k_6 [\text{OH}] \right\}} \quad (9)$$

gdzie:

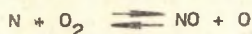
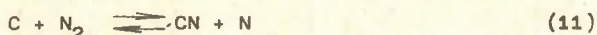
$$K = \left(\frac{k_4}{k_{-4}} \right) \left(\frac{k_5}{k_{-5}} \right) \quad \text{stała równowagi reakcji } \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}.$$

Obliczanie szybkości reakcji tworzenia się NO wymaga więc znajomości temperatury oraz zawartości O_2 , N_2 , O , OH w danej strefie procesu spalania. Stałe szybkości reakcji [4] zestawiono poniżej.

Reakcja	Stała szybkości reakcji [cm ³ /mol s]	Zakres temperatur T [K]
$N_2 + O \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} NO + N$	$k_4 = 7,6 \cdot 10^{13} e^{(3800/T)}$ $k_{-4} = 1,6 \cdot 10^{13}$	2000-5000 300-5000
$N + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} NO + O$	$k_5 = 6,4 \cdot 10^9 T e^{(-3150/T)}$ $k_{-5} = 1,5 \cdot 10^9 T e^{(-10500/T)}$	300-3000 1000-3000
$N + OH \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} NO + H$	$k_6 = 1,0 \cdot 10^{14}$ $k_{-6} = 2,0 \cdot 10^{14} e^{(-23650/T)}$	300-2500 2200-4500

Obliczając szybkość reakcji tworzenia się tlenków azotu stwierdzić można, że reakcje te są znacznie wolniejsze niż reakcje spalania składników palnych paliwa. Proces powstawania NO można więc oddzielić od procesu spalania, a szybkość tej reakcji zależy będzie od temperatury i koncentracji tlenu w spalinach.

Badania doświadczalne, przeprowadzone między innymi przez Fenimore [5], wykazują, że w początkowym obszarze strefy spalania powstaje tlenek azotu NO, którego ilość znacznie przekracza ilości wynikające z reakcji (4)÷(6). Ten tlenek azotu nazwany "prompt NO" jest wg Fenimore wynikiem reakcji nie-spalonych węglowodorów z azotem.



Powstający atomowy azot wchodzi w reakcję z tlenem, który znajduje się w nadmiarze w tej strefie płomienia, zgodnie z reakcją (5). Badania przeprowadzone nad zachowaniem się azotu w płomieniu węglowodorów bogatych potwierdziły [6], że pojawieniu się HCN w strefie płomienia towarzyszyło szybkie pojawienie się NO. Mechanizm tych reakcji nie jest jednak dokładnie znany i wymaga dalszych badań eksperymentalnych.

Jak wynika z powyższych wywodów utlenianie się azotu z powietrza atmosferycznego do tlenków azotu NO jest połączone z procesem spalania i odpowiednio prowadzenie tego procesu może zmniejszyć emisję NO_x do atmosfery.

fery. W praktycznym procesie spalania można to uzyskać poprzez spalanie mieszanek o składzie bliskim stechiometrycznemu lub przez spalanie częściowe, z równoczesną wymianą ciepła powodującą obniżenie temperatury płomienia, a następnie dopalaniu gazowych składników palnych i sadzy. W temperaturach poniżej 1600°C tlenek azotu praktycznie nie powstaje.

W ostatnich latach prowadzone są badania procesu spalania paliw płynnych w emulsji, co powoduje wyeliminowanie tzw. pików temperatury w płomieniu, mających zasadniczy wpływ na proces powstawania NO_x .

Poza azotem z powietrza atmosferycznego, także azot zawarty w paliwie jest poważnym źródłem tworzenia się NO_x . Zawartość azotu, szczególnie w paliwach ciekłych, jest zróżnicowana. Ciężkie gatunki oleju opałowego (np. mazut) zawierają średnio 0,6–2,15% azotu, a gatunki lekkie (oleje nr 1, 2, 3) mogą zawierać od 0,6% azotu.

Azot w tych paliwach występuje w postaci związków łańcuchowych jak pirydyna, chinolina oraz karbozole. Związki te najprawdopodobniej [1] ulegają rozkładowi na NH_3 , HCN , CN jeszcze w czasie odparowania paliwa, przed wejściem do strefy spalania. Przeprowadzone badania [1, 7, 8] stwierdzają, że utlenianie związków azotowych do NO jest tak samo szybkie jak dla normalnych reakcji spalania. Zasadniczy wpływ na ten proces ma nadmiar tlenu.

W mieszanekach ubogich i bliskich składowi stechiometrycznemu ilość azotu z paliwa, przechodząca w tlenek azotu NO jest większa niż w mieszanekach bogatych.

Obserwacje doświadczalne posłużyły do opracowania fenomenologicznego modelu [9, 10] mechanizmu tworzenia się NO z azotu paliwa. Model ten zakłada rozpad pierwotnego związku azotu do związków pośrednich, które reagują ze związkami tlenowymi, tworząc NO . Potwierdzenie słuszności tego modelu wymaga jednak dalszych badań eksperymentalnych. Jak wspomniano uprzednio, jedną z metod obniżenia emisji NO_x ze spalinami do atmosfery jest stosowanie w procesie spalania emulsji olejowo-wodnej. Występujące w tym procesie zjawisko mikroeksplozji kropeł paliwa w rozpylonej strudze, powoduje znaczne przyspieszenie procesu odparowania – szczególnie paliw ciężkich (mazutu), a tym samym intensyfikuje proces spalania. Intensyfikacja procesu odparowania i mieszania umożliwia spalanie emulsji z ilością powietrza bliską teoretycznej. Zawartość wody w emulsji obniża temperaturę w płomieniu, co przy równoczesnej małej koncentracji tlenu stwarza warunki zmniejszające możliwość przebiegu reakcji (4) i (5).

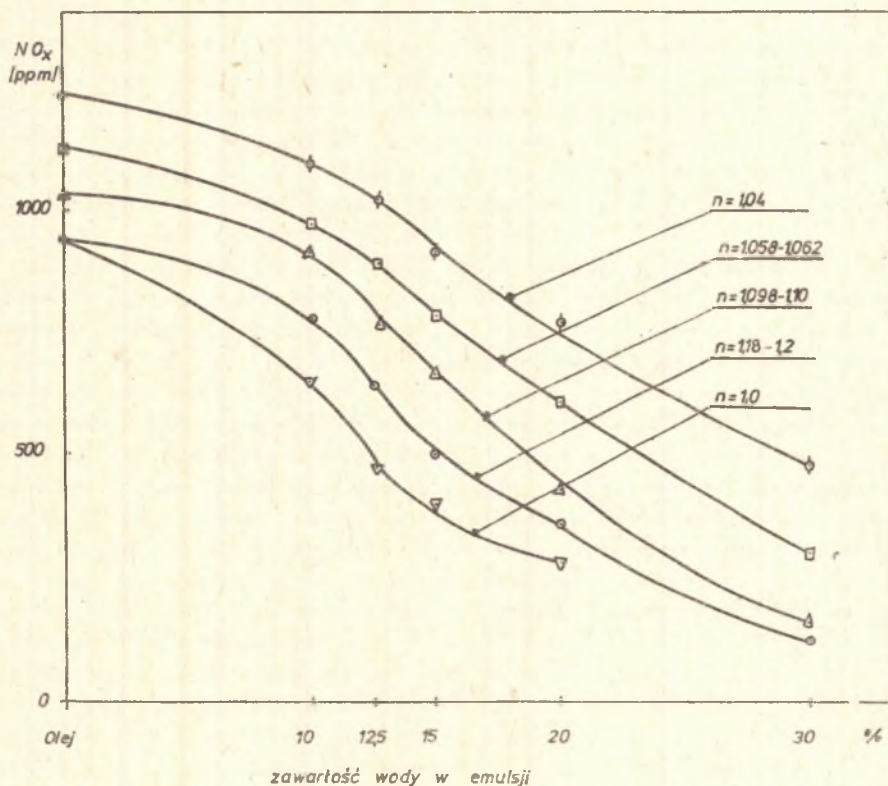
Woda w emulsji powoduje ponadto zmniejszenie stopnia termicznej dysocjacji, w związku z czym już przy 10-procentowej zawartości wody zanikają zupełnie w pewnych strefach spalania lokalne maksymalne temperatury (węzły ciepłe). Przy zawartości wody w emulsji oleju opałowego nr 2 do 12,5% średnia temperatura w strefie temperatur maksymalnych obniża się tylko o 85°C [11], lecz spalanie zupełne zachodzi już przy 10% nadmiarze powietrza spalania. Dla czystego oleju natomiast (dla danego typu palnika stosowa-

nego w badaniach) spalanie zupełne zachodziło dla nadmiaru powietrza rzędu 30%. Oczywiście przy śladowych zawartościach azotu w oleju nr 2, zmniejszenie nadmiaru powietrza spalania, przy równoczesnym obniżeniu temperatury, powoduje znaczny spadek koncentracji NO_x w spalinach.

Badania [12] przeprowadzone dla całego szeregu zawartości wody w emulsji oleju nr 2 potwierdziły ten wpływ (rys. 1). Ze wzrostem zawartości wody w emulsji, koncentracja NO_x w spalinach spada, przyjmując następujące wartości:

- dla zawartości wody w emulsji 10% (wagowo) koncentracja NO_x spada o 17%,
- dla zawartości wody 20%, spadek wynosi ok. 50%,
- dla 30%, zawartość NO_x w spalinach spadła aż o 90%. Temperatura płomienia w tym przypadku była niższa w stosunku do spalin czystego oleju o ok. 300°C .

Badania tego typu są w dalszym ciągu kontynuowane i dotyczą spalania emulsji mazutu i wody z dodatkiem pyłu węglowego. Wyniki tych badań opublikowane zostaną w terminie późniejszym.



Rys. 1. Wpływ wody w emulsji na koncentrację NO_x w spalinach

LITERATURA

- [1] Bowman C.T.: Kinetics of Nitric Oxides Formation in Combustion Processes, 14th International Symposium on Combustion, Penn State University 1972.
- [2] Zeldovich Y.B., Sadovnikov P.: Oxidation of Nitrogen in Combustion, Academy of Science USSR Acta Physicochim, vol. 21 Moscow 1947.
- [3] Baulch D.L., Drysdale D.D.: High Temperature Reaction Rate Data, Report no. 5, Dept. Chem. Phys. Leeds 1970.
- [4] Bowman C.T.: Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in Combustion, Prog. Energy Combust. Sci. 1975.
- [5] Fenimore C.P.: 13th International Symposium on Combustion Pittsburg 1967.
- [6] Iverach D.I., Baeden K.S., Kirov N.Y.: Formation of Nitric Oxide in Fuel-Less and Fuel-Rich Flames, 14th International Symposium on Combustion, PSU, 1972.
- [7] Haynes D., Iverach D.I., Kirov N.Y.: 15th Symposium on Combustion, Institute 1975.
- [8] Shaw J.T., Thomas A.C.: Oxides of Nitrogen in Relation to the Combustion of Coal, 7th International Conference on Coal Science, Prague 1968.
- [9] Fenimore C.P.: Combustion Flame no. 19, 1972.
- [10] De Soete G.: 15th Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 1975.
- [11] Słupek St.: Proces spalania wodnych emulsji paliwa ciekłego. ZN AGH z. 75, Kraków 1977.
- [12] Słupek St.: Proces spalania jako źródło emisji tlenków azotu do atmosfery. ZN AGH, z. 2, T. 4, 1978.

ЭМИССИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА В АТМОСФЕРУ В ПРОЦЕССЕ СЖИГАНИЯ
ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Р е з ю м е

В статье рассматривается эмиссия окислов азота, возникающих во время сжигания жидкого топлива. Проведён просмотр и анализ результатов полученных в мире и в Польше.

THE NITRIC OXIDE EMISSION INTO ATMOSPHERE IN THE PROCESS
OF LIQUID FUELS COMBUSTION

S u m m a r y

The nitric oxide emission into atmosphere in the process of liquid fuels combustion was discussed in the paper. The review and the analysis of results achieved in Poland and abroad was performed.